

50376
1994
321

20102508
50376
1994
321

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE LILLE



pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en Spectrochimie

par

Emmanuel VASSEUR

**"MISE AU POINT D'UNE PROCEDURE DE DOSAGE DE TiO₂
PAR SPECTROMETRIE RAMAN. ETUDE DU PROCESSUS DE
RUTILISATION DANS UN FOUR INDUSTRIEL"**

soutenue le 19 Décembre 1994, devant la commission d'examen :

Président :	M. BRIDOUX
Rapporteur :	M. JOUAN
	J. MUGNIER
Examineurs :	J. COULON
	M. DELHAYE
	M.C. DHAMELINCOURT
	P. DHAMELINCOURT
	B. VANDORPE

à Anne, Marion et Mathieu

Ce travail est le résultat d'une collaboration entre le laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman et le service Recherche et Développement de la société TIOXIDE Europe Calais.

Je voudrais remercier la société Tioxide Europe qui m'a permis de bénéficier d'une bourse C.I.F.F.R.E et en particulier, Mr Jean COULON, Directeur du service Recherche et développement pour ses nombreux conseils. J'associe également à ces remerciements Melle Elsa BEVILACQUA, Mme Maria DEMOSTHENOUS et Mr Jean-Pierre BESSON ainsi que leurs collaborateurs pour leur grande disponibilité.

Je voudrais remercier Monsieur Jacques CORSET, Directeur du LASIR, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à remercier Mme Marie-Claire DHAMELINCOURT pour l'accueil chaleureux dans son équipe. Je lui exprime ma sincère gratitude pour m'avoir fait profiter de ses connaissances en spectroscopie Raman et pour le soin tout particulier qu'elle a apporté à la correction de ce mémoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Michel BRIDOUX, Professeur émérite et sous directeur du LASIR, qui me fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'exprime mes remerciements à Monsieur Jacques MUGNIER, Professeur à l'Université de Lyon, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et d'en être rapporteur.

J'associe également dans ces remerciements Monsieur Michel JOUAN, Professeur à l'Ecole Centrale de Paris, pour sa participation à ce jury et pour juger ce travail en tant que rapporteur.

Messieurs Jean COULON, Directeur du service recherche et développement de Tioxide Europe Calais, Mr Michel DELHAYE, Professeur émérite, Mme Marie-Claire et Mr Paul DHAMELINCOURT et Mr Bernard VANDORPE, Professeurs à l'USTL, me font l'honneur de participer au jury et d'en être examinateurs, je les remercie vivement.

Je remercie Mme Monique CONSTANT et Mr Luc BOUSSEKEY d'avoir mis à ma disposition leur équipement informatique performant qui m'a permis d'effectuer dans de très bonnes conditions à la fois tout mes traitements de spectres et la rédaction de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur Jean Pierre LABAEYE pour la reproduction et la reliure de ce mémoire.

Enfin j'adresse mes remerciements à l'ensemble du personnel et chercheurs du LASIR pour l'ambiance agréable et amicale qu'ils m'ont offerte.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'oxyde de titane IV, sous forme de poudre, est principalement utilisé dans l'industrie des peintures, des plastiques, des encres et des émaux pour ses qualités pigmentaires exceptionnelles qui sont:

- l'opacité
- le pouvoir colorant
- la réflectance
- la brillance
- la stabilité dans le temps

L'oxyde de titane possède trois formes cristallines : l'anatase, le rutile et la brookite. La brookite est une forme rarement rencontrée et qui ne présente aucun intérêt commercial. Le rutile par contre est le plus couramment utilisé en tant que pigment, car il possède un indice de réfraction et une stabilité chimique supérieurs à l'anatase.

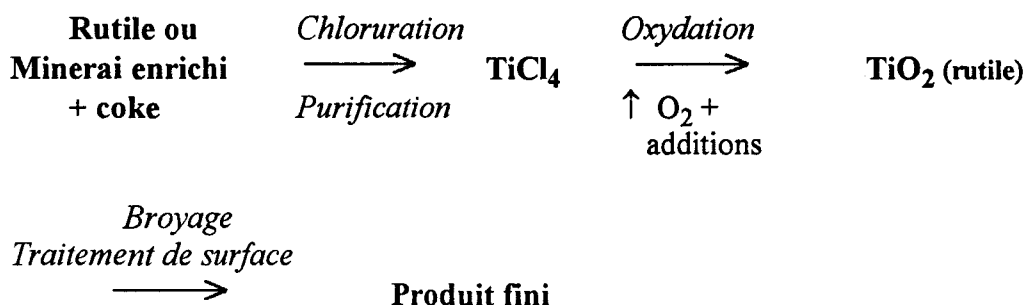
Deux procédés industriels permettent actuellement la fabrication de l'oxyde de titane:

- Le procédé au "sulfate" développé vers 1910.
- Le procédé au "chlore" plus récent, date des années cinquante.

Le procédé au chlore

Il est basé sur une chloruration du TiO_2 impur contenu dans le minerai "rutile" ou dans l'ilménite enrichie dont la teneur en TiO_2 est voisine de 95%. Le $TiCl_4$ obtenu est ensuite oxydé pour obtenir du TiO_2 uniquement sous forme rutile.

Schéma du procédé

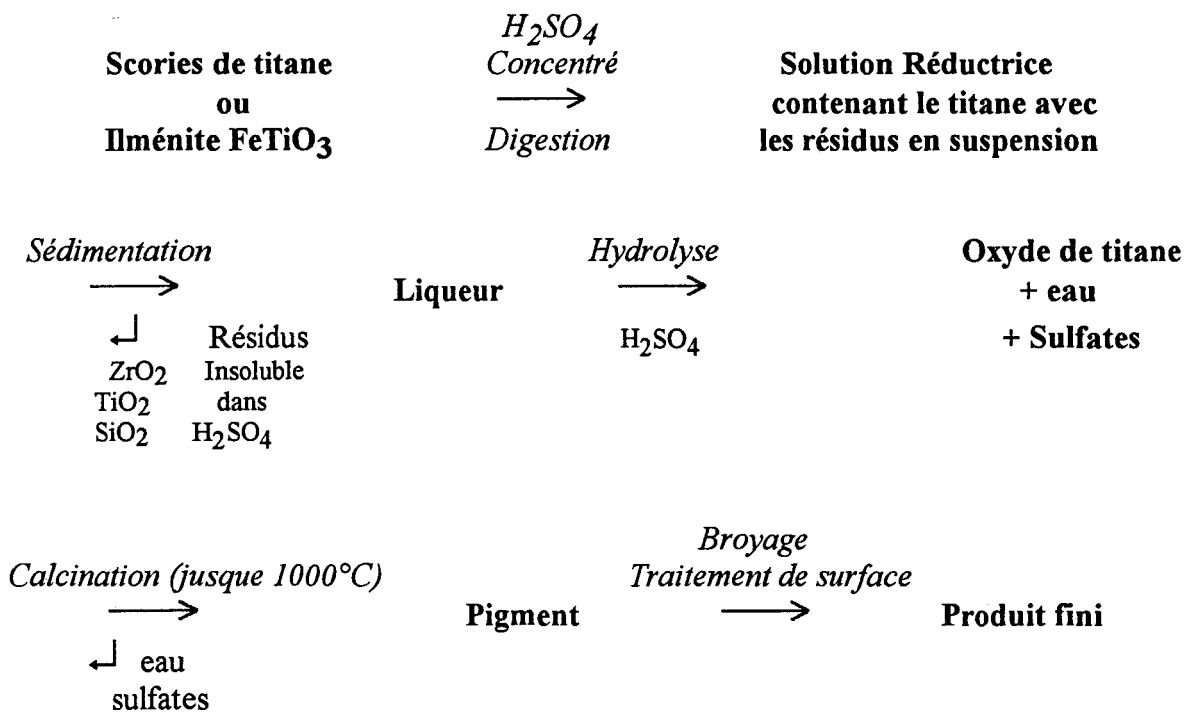


Le procédé au sulfate

Le TiO_2 contenu dans le minerai (ilménite) ou les résidus de fonderie (scories de titane) est solubilisé dans l'acide sulfurique concentré, pour être ensuite précipité. On obtient alors du TiO_2 sous forme anatase ou rutile combiné à de l'eau et des sulfates. Cet ensemble est nommé "pulpe". La pulpe est ensuite calcinée jusqu'à $1000^\circ C$ dans un four rotatif appelé calcinateur. La calcination reste l'étape déterminante pour obtenir des propriétés pigmentaires optimales.

Le pigment correspond à la pulpe après chauffage.

Schéma du procédé



Le procédé au sulfate permet d'obtenir les deux formes cristallines anatase et rutile contrairement au procédé au chlore.

Quand il est utilisé comme pigment, ce qui représente la majeure partie de ses applications, le TiO_2 doit être sous forme rutilé et présenter une taille de particule bien définie. L'addition d'ajouts permet de contrôler celle-ci. Toutefois, durant le chauffage, parallèlement à la transformation anatase-rutilé, il apparaît un phénomène d'agglomération de grains (frittage), dû à une surcalcination. Celui-ci peut être très préjudiciable pour les propriétés optiques du pigment.

Un taux de rutilé compris entre 96 et 98% permet de répondre à ces trois impératifs en sortie du calcinateur.

Un des paramètres permettant de piloter le calcinateur est donné par le résultat de la mesure du taux de rutilé effectué toutes les demi-heures en sortie du four par diffraction de rayons X, après refroidissement, homogénéisation mécanique et manuelle de l'échantillon. Une fréquence plus élevée de la mesure du taux de rutilé permettrait d'améliorer la régulation du four.

Dans la première partie de ce travail, nous avons mis au point une méthode permettant de mesurer le taux de rutilé par spectrométrie Raman.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les différentes étapes intervenant lors de la calcination.

PARTIE I

I - INTRODUCTION

II - SPECTRES RAMAN

- 1 - L'Anatase
- 2 - Le Rutile
- 3 - Spectre du mélange

III - METHODE DE DECOMPOSITION

IV - METHODOLOGIE DE PREPARATION DE L'ECHANTILLON

- 1 - Optimisation de la préparation de l'échantillon
- 2 - Répétabilité
- 3 - Etude des différentes préparations
 - a - Test de Snedecor (comparaison des variances)
 - b - Test de Student (comparaison des moyennes ayant des variances identiques)
 - c - Test de Welsch (comparaison des moyennes ayant des variances différentes)
 - d - Application aux différents échantillons
 - α - Comparaison des deux systèmes d'acquisition de données*
 - a - Comparaison des écart-types
 - b - Comparaison des moyennes
 - β - Comparaison des différentes préparations*
 - a - Comparaison des écart-types
 - b - Comparaison des moyennes
 - Comparaison des échantillons nHnBnP et HnBP avec HnBnP
 - Comparaison des échantillons HBnP et HBP avec HnBnP
 - e - Conclusion

V - CALIBRATION

- 1 - Rappel
- 2 - Choix des échantillons standards
- 3 - Equation du dosage

VI - VALIDATION DE LA METHODE

VII - ESTIMATION DES ERREURS

VIII - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA MESURE

IX - CONCLUSION

I - INTRODUCTION

L'analyse par spectrométrie de vibration de gaz, de liquides et de solides présente actuellement une importance considérable comme technique de contrôle rapide dans des domaines industriels très diversifiés.

Grâce à son aptitude à distinguer des composants de formule ou de structure cristalline proche, le spectre de vibration, souvent appelé empreinte digitale de la molécule ou du composé, est un outil tout à fait bien adapté pour l'analyse de contrôle de routine réalisé en continu sur les chaînes de production.

Si on peut citer de nombreux exemples d'utilisation de la spectroscopie d'absorption Infrarouge ou de la spectrométrie de diffusion Raman pour le contrôle industriel qualitatif, les exemples de leur utilisation en analyse quantitative sont beaucoup moins nombreux.

En particulier, une installation de contrôle quantitatif par spectrométrie Raman sur site industriel est encore une curiosité. L'usage de fibres optiques, ainsi que les progrès récents réalisés pour la réjection de la radiation excitatrice grâce à l'utilisation de filtres Notch, ont permis de réaliser des têtes de mesures pouvant être placées directement sur site .

Ces possibilités nouvelles, associées au développement des techniques d'acquisition de données grâce à l'informatique, permettent d'envisager une analyse quantitative automatisée sur site industriel.

La mise au point d'une analyse quantitative comporte plusieurs étapes:

- l'étalonnage
- la validation
- la prédiction

Tout d'abord, il est indispensable d'établir la loi de calibration du système, c'est à dire savoir relier une concentration inconnue C à la réponse R du système de mesure (dans notre cas, ce sera l'intensité intégrée diffusée par effet Raman pour une raie de nombre d'onde donné)

Pour cela, il est nécessaire de disposer d'un ensemble de spectres de références ou de standards étalonnés avec une autre méthode d'analyse supposée exacte. Le choix des standards n'est pas indifférent. En particulier, l'étendue de la gamme de concentration doit recouvrir celle utilisée dans la phase de prédiction.

Tous les paramètres du modèle théorique ne peuvent être connus de façon exacte. On va seulement déterminer un "estimateur" (estimation des paramètres non déterminables). En statistique, on dit que l'on réalise un ajustement. Comme seule une estimation de la loi d'étalonnage réelle est accessible par l'expérience, il est donc nécessaire d'en tester la fiabilité avant usage. C'est l'étape de validation du système.

Pour cela, nous allons enregistrer un ensemble de spectres totalement indépendants des précédents, d'échantillons supposés parfaitement connus à l'aide de la méthode de référence, la diffraction de rayons X dans notre cas. On pourra alors comparer les valeurs "vraies" aux valeurs déterminées par la loi d'étalonnage établie.

C'est lors de la dernière étape, la prédiction, que l'on pourra déterminer la concentration inconnue C à partir de la réponse du système.

Afin de réaliser des analyses avec une bonne précision, il faut définir un protocole analytique conduisant à des mesures reproductibles.

En particulier, il est nécessaire d'obtenir des procédures de préparation d'échantillons strictement reproductibles et de mettre en place une méthodologie d'acquisition et de traitement de données dans le but d'obtenir rapidement des résultats présentables sous forme de feuille d'analyse.

La commodité et la rapidité de la mesure sont, du point de vue industriel, un facteur déterminant.

Dans cette première partie, nous avons donc mis au point une méthode qui permet de doser par spectrométrie Raman, le taux de rutilite sur un échantillon prélevé à la sortie du calcinateur, aussi appelé décharge calcinateur.

Lors de la phase de calcination, deux formes cristallines du dioxyde de titane peuvent se former : le rutilite et l'anatase. Le pourcentage de rutilite augmente au cours du processus de chauffage.

II - SPECTRES RAMAN

Bien que les spectres Raman des différentes formes cristallines du dioxyde de titane soient connus depuis longtemps, nous avons enregistré dans un premier temps les spectres des formes rutil et anatase à l'état pur.

1 - L'Anatase

Il cristallise dans le système quadratique $D_{4h} (I_{4_1} / amd)$. Chaque maille, de paramètre $a = 3,785 \text{ \AA}$ et $c = 9,514 \text{ \AA}$, possède quatre motifs.

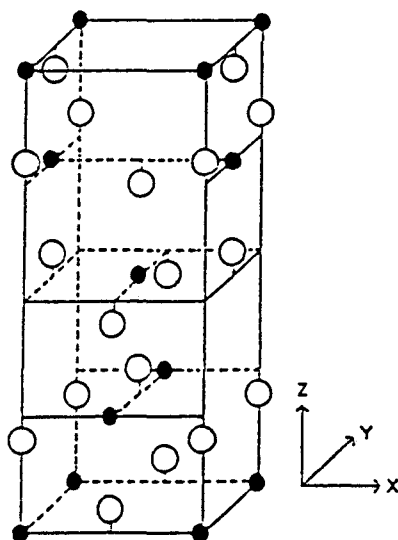


Figure I.1 Schéma de la Maille d'anatase

L'analyse en groupe facteur conduit à la représentation irréductible suivante (1,2) :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 1 A_{1g} + 1 A_{2u} + 2 B_{1g} + 1 B_{2u} + 3 E_g + 2 E_u$$

Les modes A_{1g} , B_{1g} et E_g sont actifs en Raman, les modes A_{2u} et E_u en infrarouge, par contre le mode B_{2u} est inactif en infrarouge comme en Raman. La figure 2 représente le spectre Raman de l'anatase.

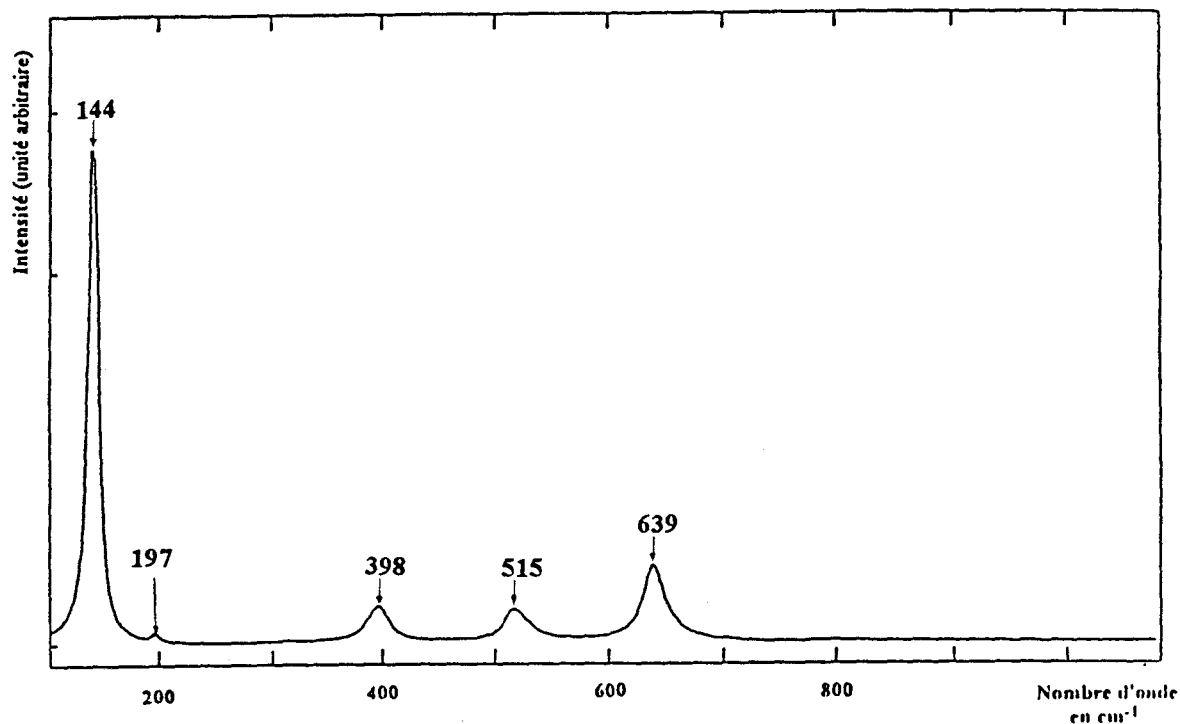


Figure I.2 Spectre de l'anatase (Res: 1.7 cm^{-1})

L'attribution des raies est connue depuis longtemps (Osaka et al (3)). Elle est reportée dans le tableau suivant :

Nombre d'onde observé (cm^{-1})	Nombre d'onde littérature (cm^{-1})	Attribution
144	144	E_g, ν_6
197	198	E_g, ν_5
398	398	B_{1g}, ν_4
515*	513, 519	A_{1g}, ν_3 et B_{1g}, ν_2
639	639	E_g, ν_1

Tableau I.1 Attribution des raies de l'anatase

Nous notons la forte intensité de la raie à 144 cm^{-1} . La bande à 515 cm^{-1} , éclatée à basse température en deux raies à 513 cm^{-1} et 519 cm^{-1} , correspond aux modes A_{1g} et B_{1g} . L'attribution de ces deux raies fait encore l'objet d'une discussion.

Pour chaque mode de vibration, nous présentons ci-dessous les déplacements des atomes (3).

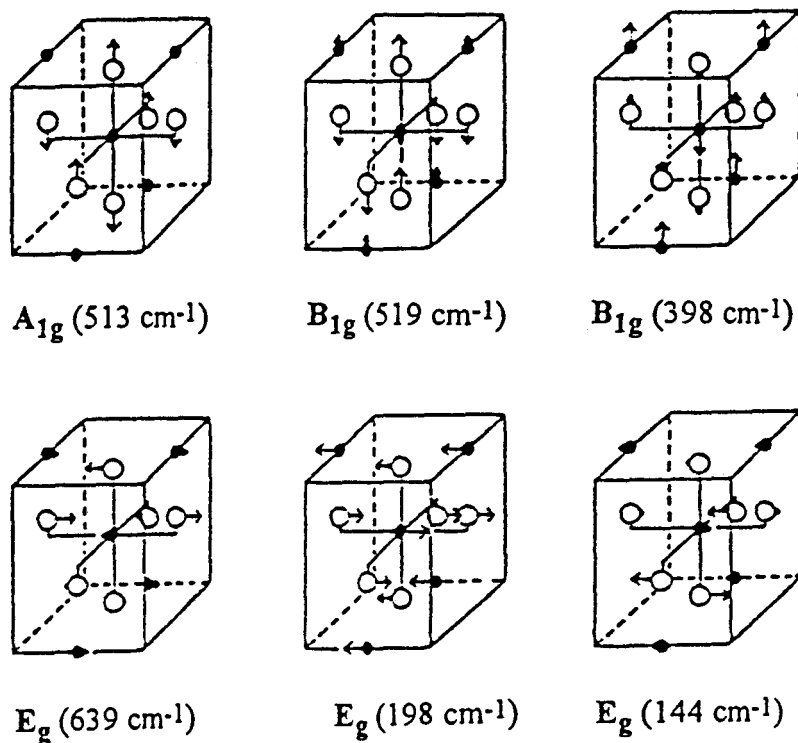


Figure I.3 Schéma des déplacements des atomes pour les différents modes de vibration

2 - Le Rutile

Il cristallise dans le système quadratique D_{4h} (P_{4_2}/mnm). Il possède deux motifs TiO_2 par maille. Les paramètres de celle-ci sont $a = 4.593 \text{ \AA}$ et $c = 2.598 \text{ \AA}$.

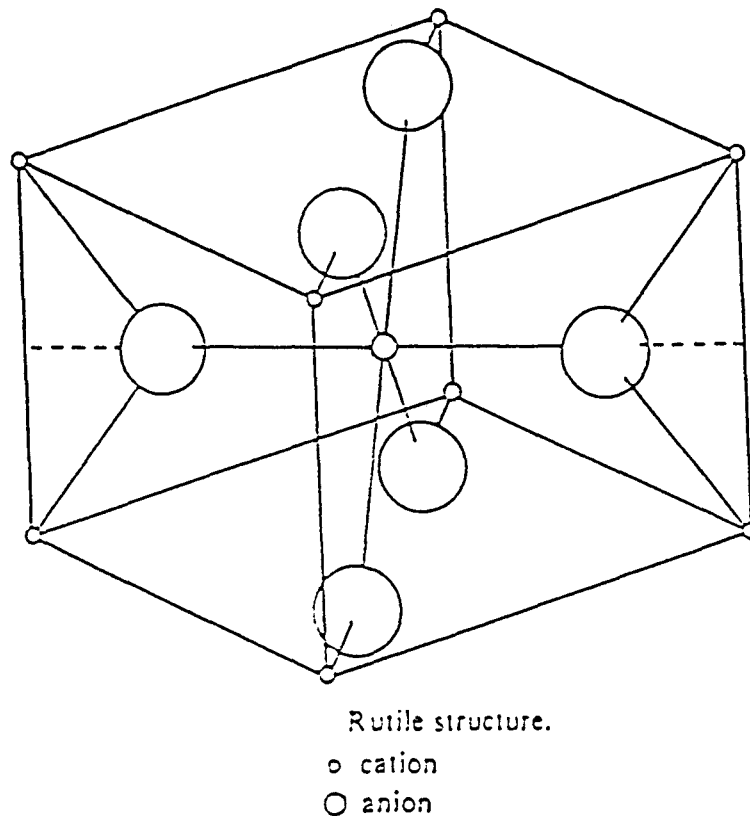


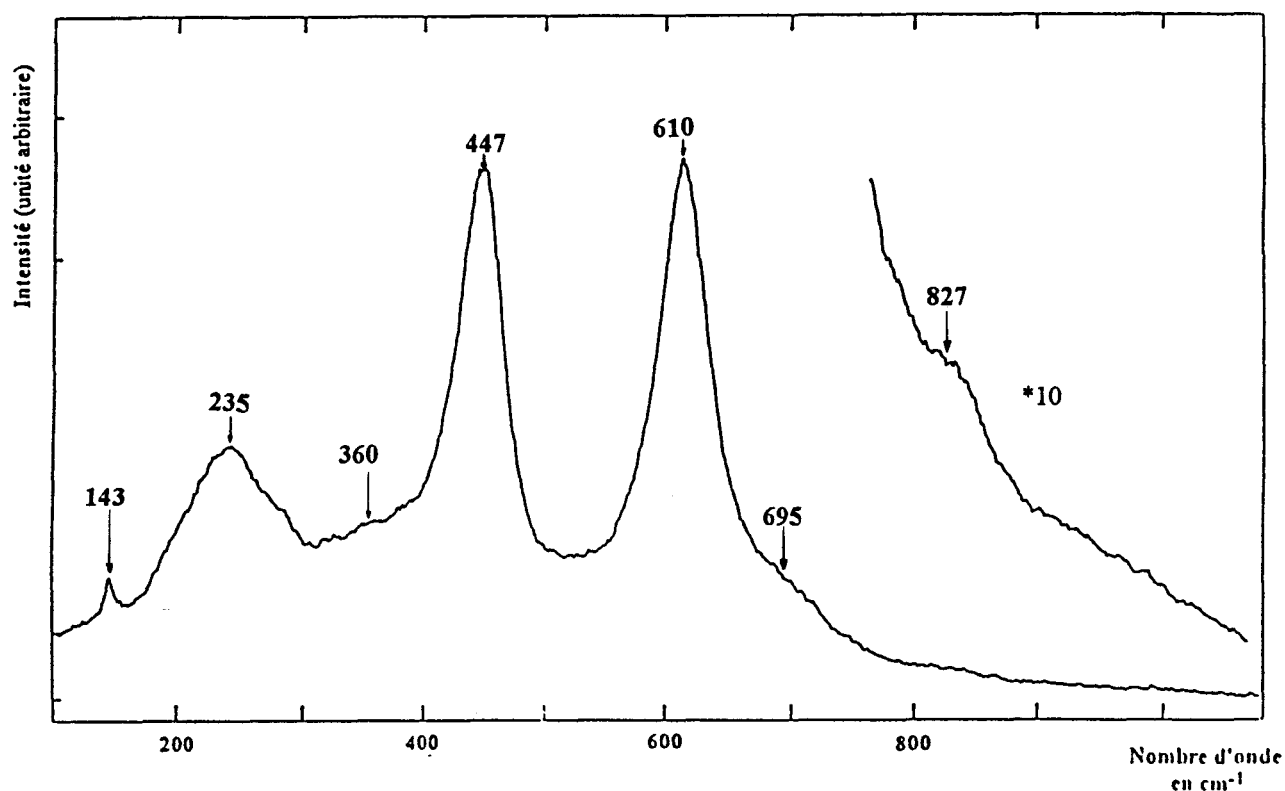
Figure I.4 Schéma de la maille de rutile

L'analyse en groupe facteur donne la représentation irréductible suivante (1,2 et 4) :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 1 A_{1g} + 1 A_{2g} + 1 A_{2u} + 1 B_{1g} + 1 B_{2g} + 2 B_{1u} + 1 E_g + 3 E_u$$

Seuls les modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g sont actifs en Raman.

La figure I.5 ci-après représente le spectre du rutile.

Figure I.5 Spectre du rutile (Res: 1.7 cm⁻¹)

En plus des quatre raies prévues à 143, 447, 610 et 827 cm⁻¹, nous notons la présence de bandes à 235, 360 et 695 cm⁻¹. La raie à 827 cm⁻¹ n'est pas observée pour des conditions normales d'analyse; pour l'observer, il est nécessaire d'augmenter le temps d'intégration du spectre.

L'attribution de ces bandes aux modes de vibration est bien connue (5 - 12), elle est rappelée dans le tableau ci-après :

Nombre d'onde observé (cm ⁻¹)	Nombre d'onde littérature (cm ⁻¹)	Attribution
143	144	B _{1g}
447	448	E _g
610	612	A _{1g}
827	827	B _{2g}

Tableau I.2 Attribution des raies du rutile

La large bande dissymétrique d'intensité moyenne à 235 cm^{-1} est attribuée à un mode de vibration du second ordre. Son intensité, anormalement forte est due à la grande anharmonicité des vibrations des octaèdres TiO_6 (coordination six du titane) (9, 13, 14, 15).

La bande d'intensité faible vers 360 cm^{-1} est attribuée, soit à un mode de vibration du second ordre, soit à un effet du désordre (1).

L'épaulement vers 695 cm^{-1} de faible intensité est attribué par Ocana et al (4) à un mode B_{2g} normalement inactif en Raman. Cet auteur associe la présence de cette bande à une raie de basse fréquence à 110 cm^{-1} , observée uniquement pour des échantillons constitués de particules de très petite taille. Un spectre du rutile pour des tailles de particules de 100Å est présenté ci-dessous.

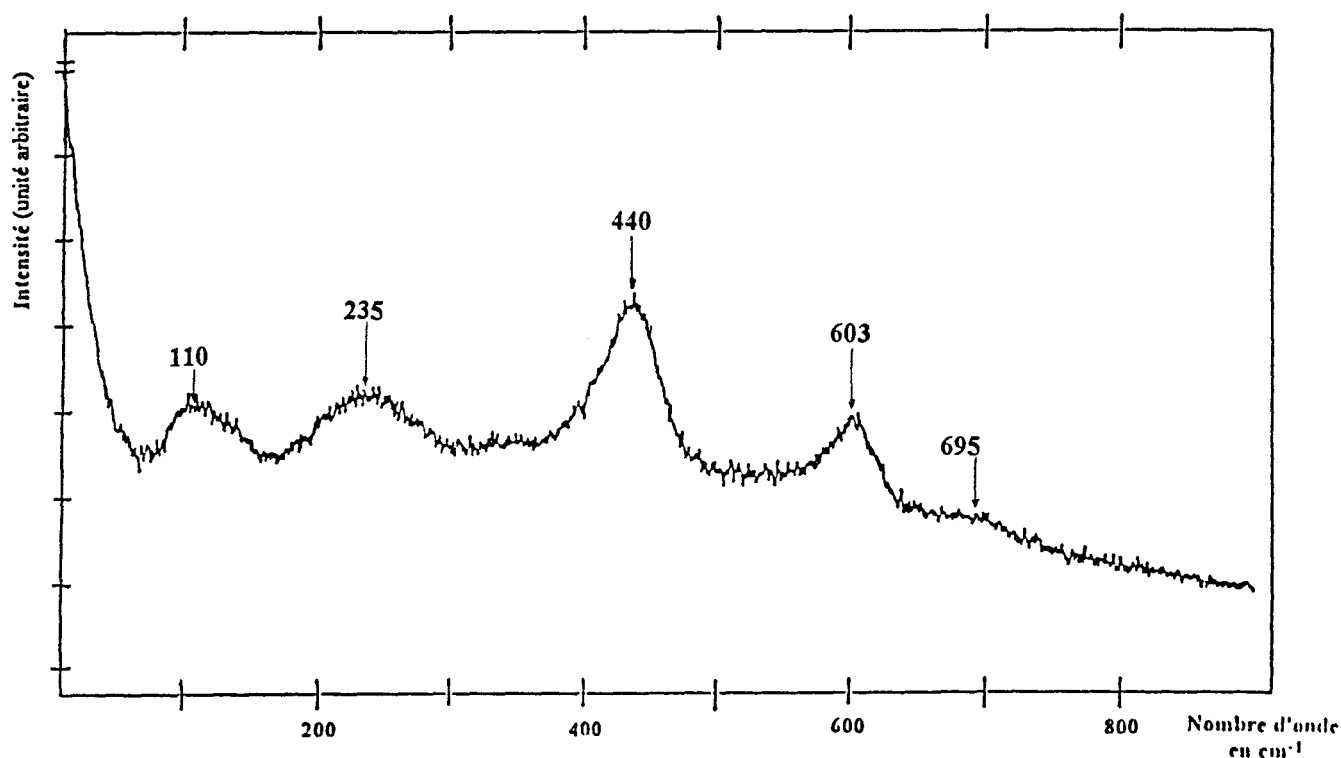


Figure I.6 Spectre du rutile pour des petites tailles de particules (Res: 0.9 cm^{-1})

Nous notons sur le spectre ci-dessus, la présence de cinq raies à 110 , 235 , 440 , 603 et 695 cm^{-1} . Si l'on compare ce spectre à celui du rutile massif (Figure I.5), nous observons à

la fois une diminution de la fréquence de vibration de la raie A_{1g} qui est maintenant pointée à 603 cm^{-1} mais aussi une chute de son intensité par rapport à la raie à 440 cm^{-1} .

La modification des règles de sélection est généralement expliquée par des effets de surface qui deviennent importants. Toujours selon Ocana, la bande à 110 cm^{-1} peut correspondre, soit à un mode acoustique A_{2u} , soit à un mode optique B_{1u} . Les bandes à 110 cm^{-1} et 695 cm^{-1} voient leurs intensités diminuer lorsque la taille des particules augmente. A partir de 600 \AA , la raie à 110 cm^{-1} disparaît, en revanche celle à 695 cm^{-1} reste toujours visible (4,16).

Comme pour l'anatase, nous présentons ci-dessous pour chaque mode de vibration du rutile, un schéma des déplacements des atomes (17).

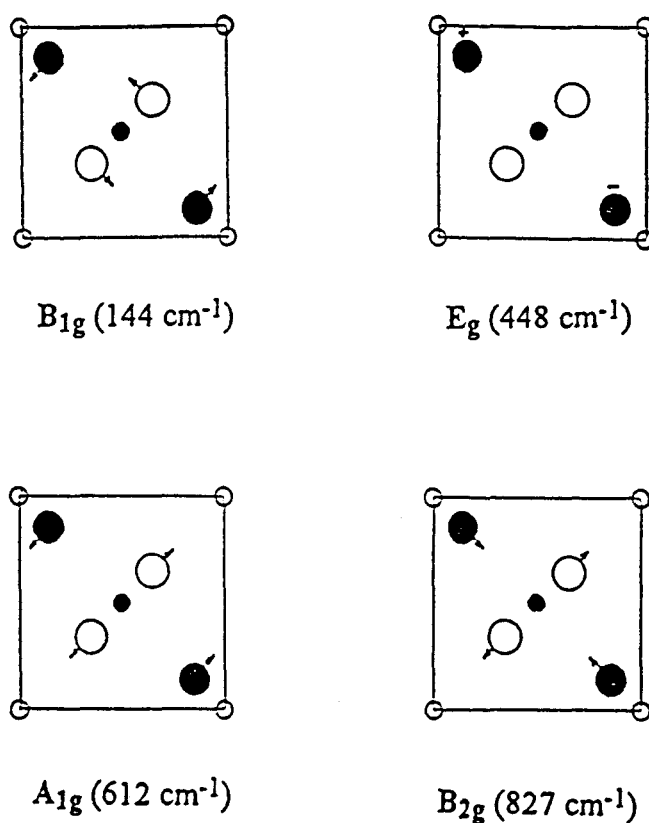


Figure I.7 Schéma du déplacement des atomes pour les différents modes de vibration du rutile

Même si elle n'a pas été observée dans notre étude, nous présentons ci-dessous un spectre Raman de la brookite (Claire Beny, communication personnelle).

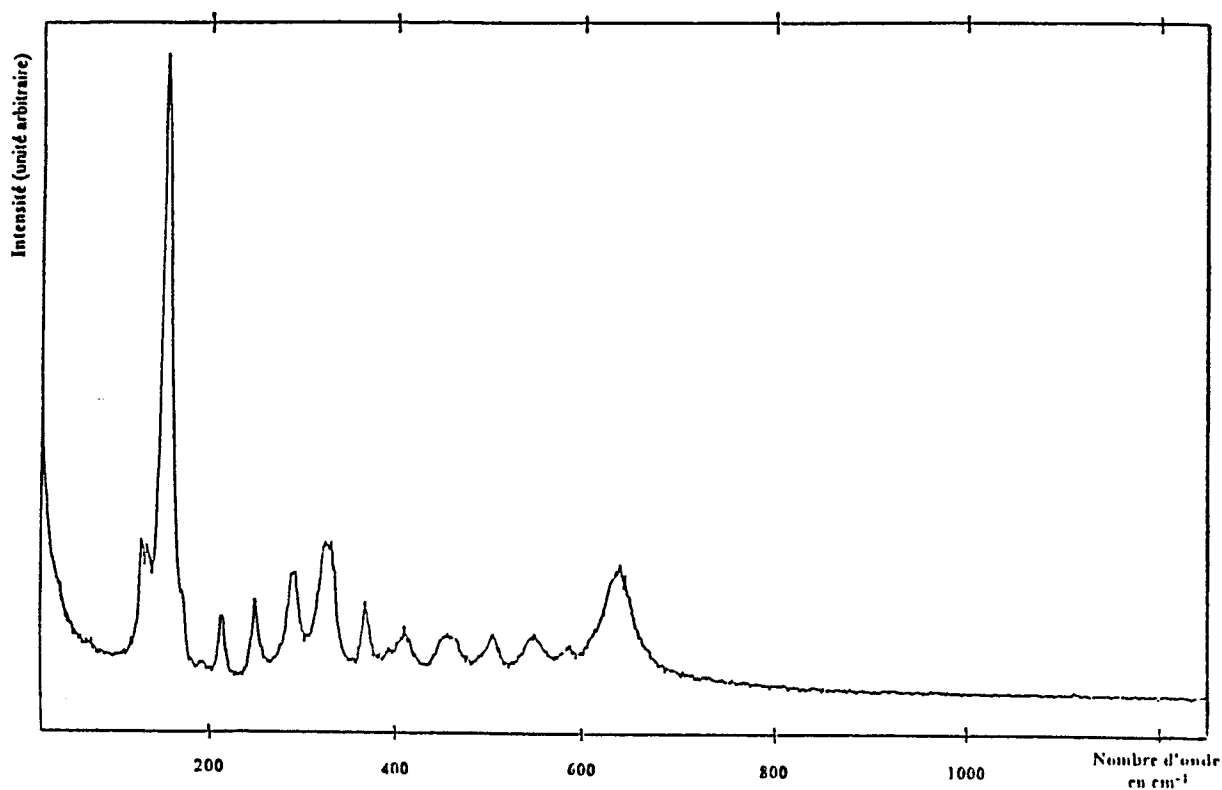


Figure I.8 Spectre Raman de la brookite

3 - Spectre du mélange

Nous reportons ci-après, le spectre d'un échantillon, de composition représentative de ceux que nous avons analysés. Il s'agit d'un produit calciné dont le taux de rutile déterminé par diffraction de rayons X est de 95, 1%.

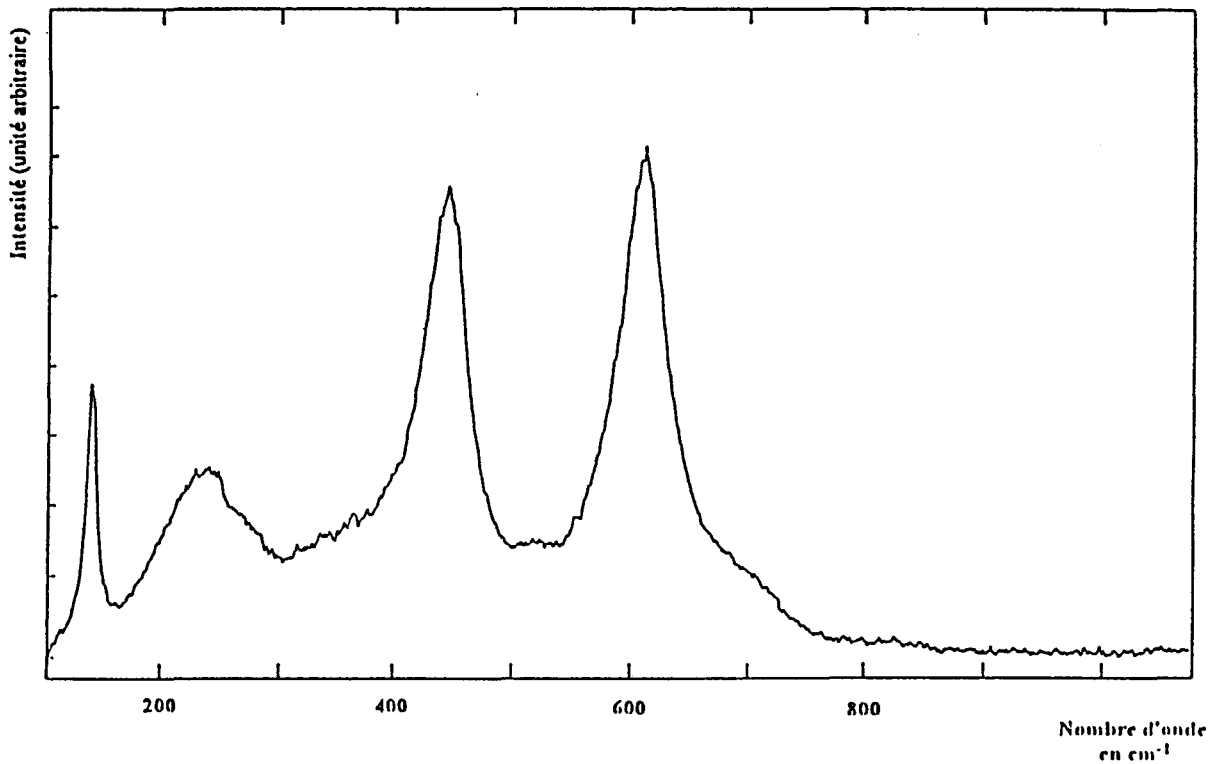


Figure I.9 Spectre Raman d'un échantillon contenant
95.1% de rutile (Res: 1.7 cm^{-1})

Le spectre du mélange correspond essentiellement à celui du rutile. La raie à 144 cm^{-1} permet de noter la présence, en faible quantité, d'anatase. Cependant, les bandes attribuées au rutile et à l'anatase se chevauchent, voire, dans certains cas, sont confondues, comme par exemple la raie à 144 cm^{-1} dont la forte intensité, due à la présence d'anatase masque la raie du rutile de très faible intensité à 143 cm^{-1} .

Une analyse quantitative, à partir de l'aire des bandes, ne sera donc possible qu'après décomposition des massifs en bandes simples.

III - METHODE DE DECOMPOSITION

Le programme informatique de décomposition de spectres que nous avons utilisé, a été développé au laboratoire.

En spectrométrie Raman, le modèle mathématique représentant en général le meilleur profil des raies est la fonction Lorentzienne. Dans le cas où les raies ne se conforment pas à ce modèle, celles-ci peuvent être représentées dans la plupart des cas par une combinaison de cette fonction Lorentzienne avec une fonction Gaussienne.

La fonction Lorentzienne est définie par la formule mathématique :

$$L(\omega) = I^* \left(\frac{\Delta\nu_{1/2}^2}{\Delta\nu_{1/2}^2 + (\omega - \omega_0)^2} \right) \quad (1)$$

La fonction Gaussienne par :

$$G(\omega) = I \exp \left(- \ln 2 \left(\frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Delta\nu_{1/2}^2} \right) \right) \quad (2)$$

ω correspond à la fréquence de calcul

ω_0 correspond à la fréquence de la raie considérée

$\Delta\nu_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de la raie

Pour définir une raie, nous avons utilisé quatre paramètres :

- Sa valeur en nombre d'onde relatif ($\bar{\nu}_0$) permettant de repérer la raie.
- La largeur à mi-hauteur, qui est la largeur de la raie à la moitié de son intensité maximale.

- L'intensité

- La proportionnalité Lorentzienne-Gaussienne définie par α . Ce rapport correspond au pourcentage de la fonction Lorentzienne par rapport à la somme des fonctions Lorentzienne et Gaussienne tel que :

$$LG(\omega) = L(\omega) \times \alpha + G(\omega) \times (1 - \alpha)$$

La fonction mathématique représentant le spectre est la somme des fonctions des différentes bandes à laquelle s'ajoute celle de la ligne de base. Dans notre cas, elle est définie par une équation de type $AX^2 + BX + C$.

La décomposition progresse en minimisant l'écart entre le spectre calculé et le spectre expérimental, par la méthode des moindres carrés.

- Choix des paramètres

Pour faciliter la décomposition, il est important de fixer un certain nombre de paramètres qui ne seront plus modifiés. Cette diminution du nombre de variables permet de réduire le temps de calcul.

Dans un premier temps, nous avons traité les spectres des produits purs de façon à évaluer les différents paramètres des bandes intervenant lors de la décomposition.

Pour l'anatase, trois bandes sont uniques et bien isolées, seules les bandes à 198 et 144 cm^{-1} se superposent.

Dans le cas du rutile, toutes les bandes se chevauchent, nous avons donc décomposé les massifs en bandes simples. Les résultats des décompositions pour l'anatase et le rutile sont présentés respectivement sur les figures ci-après.

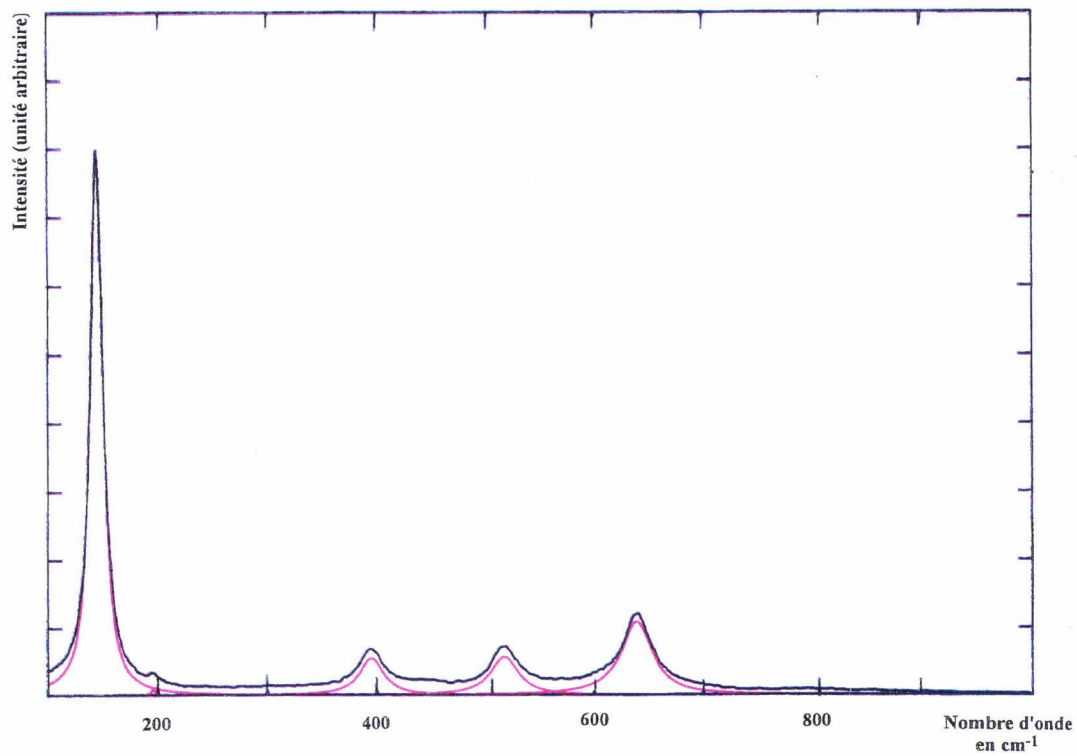


Figure I.10 Décomposition du spectre de l'anatase

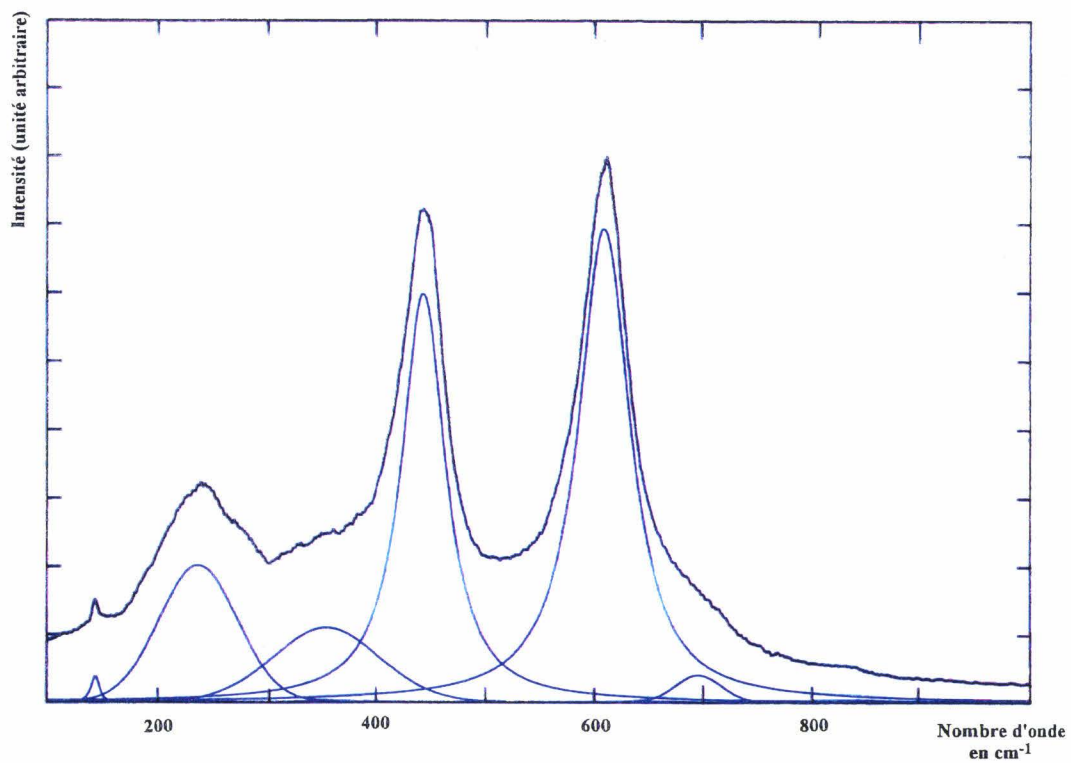


Figure I.11 Décomposition du spectre du rutile



Pour la décomposition du spectre du rutile, nous n'avons pas tenu compte de la raie de très faible intensité à 827 cm^{-1} , non visible dans nos conditions d'analyse.

Les bandes à 198 , 398 , 515 et 639 cm^{-1} de l'anatase ayant des intensités très faibles par rapport à la raie à 144 cm^{-1} et à celles du rutile, nous fixerons leurs intensités en prenant comme référence la raie à 144 cm^{-1} afin d'accélérer la convergence.

Les rapports des aires des raies sont reportés ci-dessous :

$$\frac{I_{398}}{I_{144}} = 0.085$$

$$\frac{I_{515}}{I_{144}} = 0.081$$

$$\frac{I_{639}}{I_{144}} = 0.105$$

$$\frac{I_{198}}{I_{144}} = 0.012$$

Comme nous l'avons vu précédemment, l'anatase et le rutile possèdent une raie à des fréquences très voisines (143 cm^{-1} pour le rutile et 144 cm^{-1} pour l'anatase). Lors de la décomposition, nous ne pouvons pas séparer ces deux raies.

Afin d'évaluer l'aire de la raie du rutile dans le cas d'un mélange, nous avons calculé le rapport de l'aire de celle-ci sur celle de la raie à 610 cm^{-1} dans le cas d'un produit pur.

$$\frac{\text{Aire de la raie à } 143\text{cm}^{-1}}{\text{Aire de la raie à } 610\text{cm}^{-1}} = 7.25 \cdot 10^{-3}$$

Nous introduisons aussi dans le calcul la valeur du coefficient de proportionnalité Lorentzienne/Gaussienne pour toutes les bandes du rutile et de l'anatase.

Le tableau suivant récapitule les paramètres des bandes qui sont introduits lors du calcul de la décomposition du spectre d'un mélange.

Nombre d'onde théorique (cm ⁻¹)	Nombre d'onde expérimentale (cm ⁻¹)	Largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)	Amplitude	α
143	143	2.5	$I_{610} * 0.007$	1
144	-	-	I_{144}	0.85
198	198	2.5	$I_{144} * 0.012$	1
235	-	-	-	0.05
350	-	-	-	0.05
398	398	13	$I_{144} * 0.085$	1
440	-	-	-	0.9
515	515	15	$I_{144} * 0.081$	1
610	-	-	I_{610}	1
639	639	14.5	$I_{144} * 0.105$	1
695	-	-	-	0.05

Tableau I.3 Tableau récapitulatif des paramètres introduits lors de la décomposition

Après avoir donné des valeurs approchées aux paramètres qui restent à déterminer, nous pouvons procéder à la décomposition du spectre.

A titre d'exemple, nous présentons page 22 figure I.12 la décomposition du spectre d'un mélange à 95,1% de rutile.

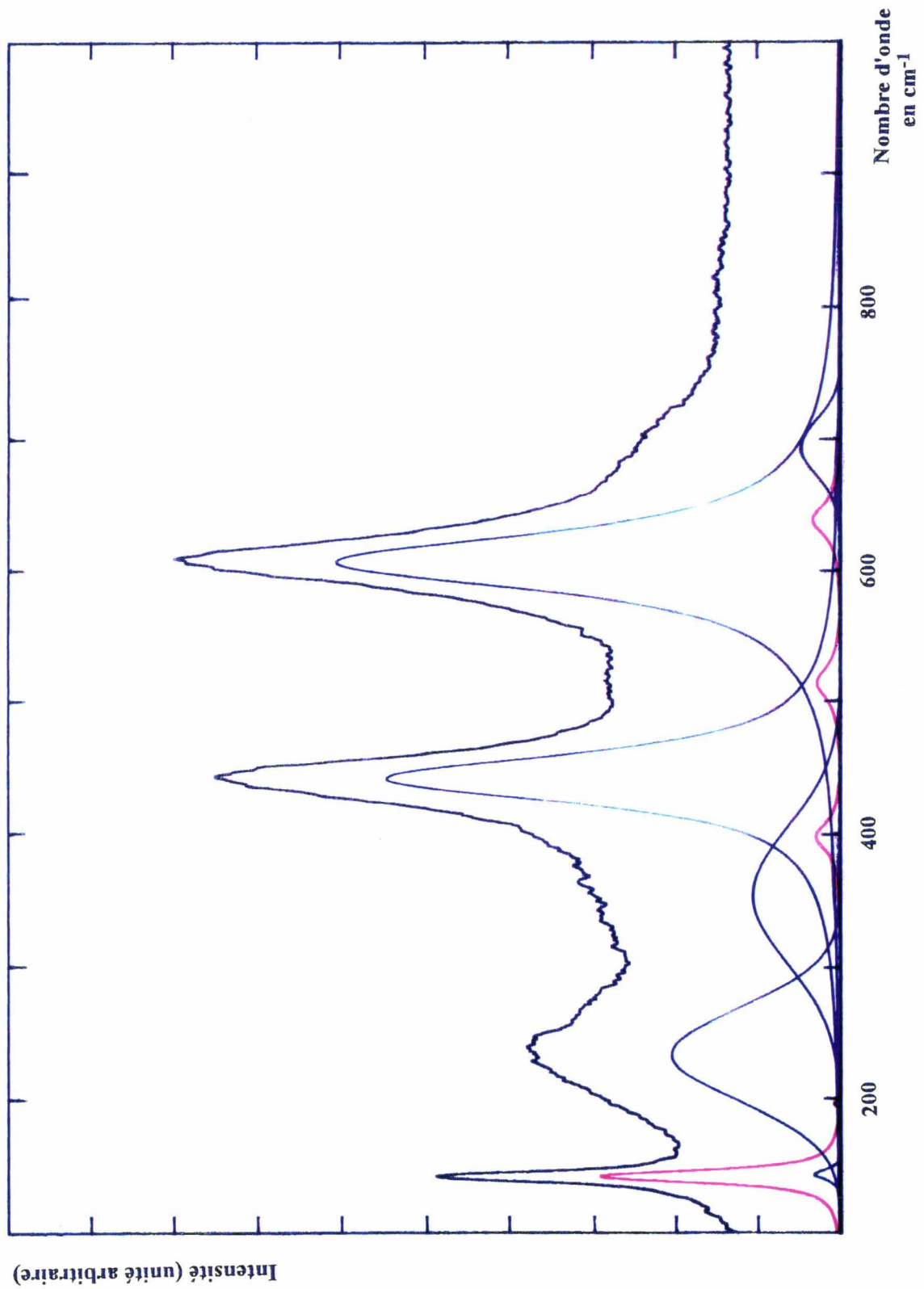


FIGURE I.12 Décomposition d'un mélange à 95.1% de rutile



Le résultat de la décomposition sera d'autant meilleur que les paramètres initialement introduits sont corrects, mais le résultat final dépend avant tout de la qualité du spectre, en particulier du rapport signal / bruit.

Il existe deux méthodes permettant d'améliorer du rapport signal / bruit :

- en faisant la moyenne de n spectres enregistrés (accumulation) . Le rapport signal / bruit est amélioré d'un facteur \sqrt{n} .
- par traitement mathématique (lissage), le traitement le plus utilisé est l'algorithme dit de la moyenne mobile (méthode de Savitzky et Golay).

Dans notre cas nous avons utilisé la première méthode.

IV - METHODOLOGIE DE PREPARATION DE L'ECHANTILLON

1 - Optimisation de la préparation de l'échantillon.

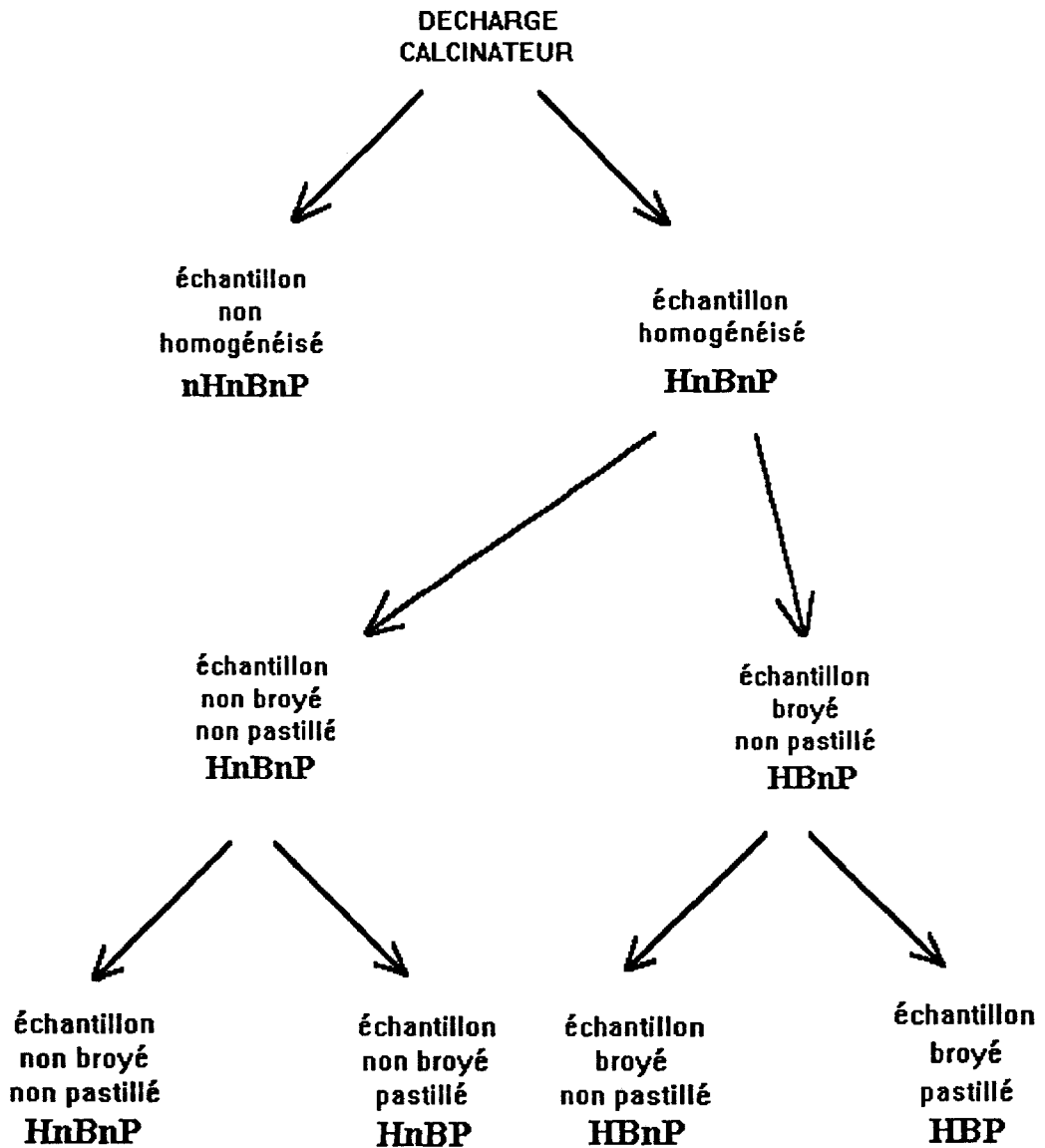
Afin d'optimiser les conditions d'analyse, nous avons étudié l'influence des différentes méthodes de préparation de l'échantillon sur la précision du dosage anatase-rutile et sur la répétabilité des mesures.

Les différentes préparations sont effectuées à partir d'un échantillon dont le taux de rutile déterminé par diffraction de rayons X est de 98.6 ± 0.3 %. C'est une "décharge calcinateur" qui correspond à un échantillon prélevé à la sortie du calcinateur.

Les différentes étapes de préparation de l'échantillon sont :

- L'homogénéisation : homogénéisation mécanique de l'échantillon durant une minute. Cette technique est actuellement utilisée en contrôle de routine lors de l'analyse quantitative par diffraction de rayons X.
- Le broyage : il consiste en un broyage manuel à l'aide d'un mortier en agate.
- Le pastillage qui est un compactage de la poudre entre deux disques d'aluminium à une pression voisine de 10000 Kg/cm^2 .

Ci-dessous est présenté une arborescence des différentes possibilités de préparation des échantillons.



H Echantillon homogénéisé

nH Echantillon non homogénéisé

B Echantillon broyé

nB Echantillon non broyé

P Echantillon pastillé

nP Echantillon non pastillé

2 - Répétabilité

Une bonne répétabilité des mesures est nécessaire pour la mise en oeuvre d'une méthode d'analyse quantitative. Elle représente l'estimation de l'erreur de la technique. Elle se définit comme l'écart-type entre les résultats des mesures successives d'une même grandeur, effectuées par la même méthode, sur le même appareil, par un même manipulateur à des intervalles de temps assez courts (18).

Nous avons étudié la répétabilité de la méthode d'échantillonnage en enregistrant huit fois le spectre Raman d'un échantillon pour chacun des deux systèmes d'acquisition (système monocanal et système multicanal). La mesure est répétée huit fois afin d'obtenir un nombre de degrés de liberté suffisant.

A partir de ces résultats, nous calculons la moyenne et l'écart-type qui seront utilisés lors des tests statistiques pour la comparaison des différentes préparations.

La moyenne est calculée à partir de l'équation :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{\sum X}{n}$$

L'écart-type à partir de :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}}$$

3 - Etude des différentes préparations.

Afin de comparer les moyennes et les écart-types, nous allons leur appliquer quelques tests statistiques (19,20) :

- le test de Snedecor qui permet de comparer les variances (σ^2) des différents échantillons.
- le test de Student qui compare les moyennes dans le cas où les écart-types ne sont pas considérés comme significativement différents par le test de Snedecor.
- le test de Welsh qui compare les moyennes lorsque les variances sont inconnues ou inégales.

a - Test de Snedecor (comparaison des variances)

Ce test repose sur le calcul de la variable de Snedecor (F_c) qui est le rapport des variances des échantillons à comparer.

$$F_c = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_y^2} \quad \text{avec } F_c = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_y^2} > 1$$

σ_x^2 et σ_y^2 sont respectivement la variance de l'échantillon x et de l'échantillon y.

La variable F suit une loi de probabilité avec $\nu_x = n_x - 1$ et $\nu_y = n_y - 1$ degrés de liberté. n_x et n_y sont les populations des échantillons x et y.

Connaissant le nombre de degré de liberté des deux échantillons, et en se fixant un seuil de confiance de 0.95, on détermine la valeur de F_a à partir des abaques (le test pratiqué avec un seuil de confiance de 0.95 signifie que l'on a 95% des mesures qui seront dans l'intervalle fixé).

La valeur F_c est ensuite comparée à F_a .

Deux cas peuvent alors se produire :

- $F_c > F_a$: Dans ce cas, on rejette l'hypothèse d'égalité des variances. Pour comparer les moyennes, on utilisera le test de Welsh.
- $F_c < F_a$: Les variances sont égales. On pourra poursuivre la comparaison des moyennes en utilisant le test de Student.

b - Test de Student (comparaison des moyennes ayant des variances identiques)

Tout d'abord, on calcule une variance (s^2) inter-échantillons qui est donnée par la formule :

$$s^2 = \left(\frac{\sum(x_i - \bar{x}_i)^2 + \sum(x_j - \bar{x}_j)^2}{n_1 + n_2 - 2} \right)$$

or

$$\sigma_1^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{x}_i)^2}{n_1 - 1}$$

$$\sigma_2^2 = \frac{\sum(x_j - \bar{x}_j)^2}{n_2 - 1}$$

la formule s^2 devient donc :

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)\sigma_1^2 + (n_2 - 1)\sigma_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

A partir de la valeur de s^2 , il est possible de calculer t_c qui est la fonction discriminante suivant une loi de Student avec $((n_1+n_2)-2)$ degrés de liberté :

$$t_c = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sigma \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Avec $\sigma = \sqrt{S^2}$

De même que précédemment, nous pouvons obtenir la valeur limite t_a à partir d'abaques (19). Le test est aussi pratiqué avec un seuil de confiance de 95%.

- Si $t_c < t_a$ on admet que les deux échantillons ont la même population, c'est à dire qu'ils possèdent la même moyenne.
- Si $t_c > t_a$ alors les moyennes sont significativement différentes.

c - Test de Welsh (Comparaison des moyennes ayant des variances différentes).

En utilisant les valeurs des moyennes, des variances et des populations des échantillons à comparer, on calcule une fonction discriminante R_c , définie par :

$$R_c = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} - \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}$$

Puis un quotient B défini par :

$$B = \frac{\frac{\sigma_1^2}{n_1}}{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}$$

A partir de la valeur de B et des degrés de liberté ν_1 et ν_2 des deux échantillons à comparer, on lit dans les abaques la valeur limite R_a .

- Si $R_c < R_a$, les deux moyennes peuvent être considérées comme identiques.
- Si $R_c > R_a$, les moyennes sont alors considérées comme différentes.

d - Application aux différentes préparations

α - Comparaison des deux systèmes d'acquisition de données.

Les dosages Raman quantitatifs, effectués jusque maintenant par spectrométrie de diffusion Raman, ont été réalisés par spectrométrie monocanale. Afin de voir, dans notre cas, si un spectromètre multicanal, très intéressant au point de vue gain de temps d'acquisition des données, est aussi performant qu'un spectromètre monocanal, nous avons analysé les mêmes échantillons par les deux techniques. Pour le système monocanal, nous avons travaillé avec une puissance à l'échantillon de 50 mW et une résolution de 1.7 cm^{-1} . Le temps d'acquisition du spectre est de 2h30 pour 5 balayages. En spectrométrie multicanale, nous avons une puissance à l'échantillon de 40 mW avec une résolution de 6.7 cm^{-1} . Le temps d'analyse pour obtenir des conditions similaires au monocanal (temps d'éclairement d'un élément spectral) est de 40 secondes.

Pour chacune des préparations, nous présentons dans les tableaux ci-dessous, les valeurs des moyennes et des écart-types pour les deux systèmes de détection.

- Détection monocanale

Echantillon	moyenne \bar{X}	Ecart-type σ
nHnBnP	98.4	0.28
HnBnP	98.5	0.15
HnBP	98.4	0.46
HBnP	98.6	0.16
HBP	98.4	0.25

- Détection multicanale

Echantillon	moyenne \bar{X}	Ecart-type σ
nHnBnP	98.2	0.42
HnBnP	98.6	0.15
HnBP	98.4	0.46
HBnP	98.6	0.11
HBP	98.5	0.16

a - comparaison des écart-types

Le tableau ci-dessous présente les valeurs de F_c obtenues pour les différentes préparations avec les deux systèmes d'acquisition tel que $F_c = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_y^2}$ avec $F_c > 1$

Echantillons	F_c
nHnBnP	2.25
HnBnP	1
HnBP	1
HBnP	2.12
HBP	2.44

Comme l'analyse a été répétée huit fois, le nombre de degré de liberté lors des différents tests statistiques sera de sept.

Dans ce cas, la valeur donnée par les abaques pour la variable de Snedecor (F_a) est de 3,79.

Dans tous les cas F_c (F calculé) est inférieur à F_a (F abaques). Les écart-types peuvent être considérés comme égaux. Nous appliquerons alors le test de Student pour comparer les moyennes.

b - comparaison des moyennes

Le tableau suivant permet de comparer les moyennes \bar{X} pour les deux systèmes d'acquisition (les indices 1 et 2 correspondent respectivement au système monocanal et multicanal).

Echantillons	t_c
nHnBnP	0.67
HnBnP	0.52
HnBP	0
HBnP	0
HBP	0.44

Avec sept degrés de liberté, la valeur de t_a relevée dans les abaques est égale à 1.76; t_c lui est toujours inférieur. Les moyennes peuvent alors être considérées comme identiques dans tous les cas.

Ces deux tests permettent d'affirmer que les résultats obtenus en utilisant un spectromètre multicanal ou monocanal sont comparables.

Compte tenu du temps d'enregistrement des données, nous utiliserons un spectromètre multicanal pour la détermination du taux de rutile.

 β - comparaison des différentes préparations

L'échantillon qui servira de référence est un échantillon homogénéisé, non broyé et non pastillé (HnBnP). Celui-ci est le plus intéressant au niveau industriel, car son temps de préparation est faible. De plus les mesures reportées précédemment font apparaître que c'est l'une des préparations pour laquelle l'écart-type est le plus faible.

a - comparaison des écart-types

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus par le test de Snedecor en comparant les différentes préparations.

	Fc
nHnBnP/HnBnP	7.84
HnBP/HnBnP	9.40
HBnP/HnBnP	1.85
HBP/HnBnP	1.14

Dans les deux premiers cas, les variances sont significativement différentes. Pour les deux cas suivants, la valeur Fc est inférieure à Fa (3.78) donc les écart-types sont identiques.

Pour comparer les moyennes des échantillons nHnBnP et HnBP avec HnBnP, nous appliquons le test de Welsh; par contre pour les deux suivants, c'est le test de Student qui sera utilisé.

b - comparaison des moyennes

- Comparaison des échantillons nHnBnP et HnBp avec HnBnP

Pour le test de Welsh, la valeur limite de Ra relevée dans les abaques est de 2.25 pour un nombre de degrés de liberté de 7, le quotient B est égal à 0.9 et ceci pour un taux de confiance de 97.5%.

Les valeurs de Rc sont reportées dans le tableau ci-dessous.

	Rc
nHnBnP/HnBnP	2.54
HnBP/HnBnP	1.17

L'écart entre les moyennes n'est significatif que dans le premier cas.

- Comparaison des échantillons HBnp et HBP avec HnBnP

Rappelons que pour le test de Student, la valeur limite t_a est de 1,79.

	tc
HBnP/HnBnP	0
HBP/HnBnP	0.43

Dans les deux cas, les moyennes ne sont pas significativement différentes.

e - Conclusion

Les résultats obtenus par spectrométrie Raman multicanale et monocanale sont comparables. Dans les mêmes conditions d'analyse, le temps d'acquisition des données d'un spectre monocanal est de 2h30, pour le spectre multicanal, il est de 40 secondes. Pour limiter la durée d'acquisition des données, nous allons donc utiliser pour toute la suite du travail le système multicanal.

Pour les mesures obtenues en utilisant ce système de détection, le broyage manuel à l'aide d'un mortier n'améliore pas de façon significative la précision de la mesure. Le pastillage provoque une augmentation de la dispersion des mesures. On obtient donc les meilleurs résultats pour un échantillon homogénéisé mécaniquement durant une minute (HnBnP). Le taux de rutile mesuré est alors de $98.6 \pm 0.3 \%$.

V - CALIBRATION

1 - Rappel

L'intensité d'une raie Raman (21) est proportionnelle au nombre de molécules N_i contenues dans le volume analysé. L'expression simplifiée du signal $S_{\bar{\nu}_j}$ mesuré par le détecteur est donnée par la formule suivante :

$$S_{\bar{\nu}_j} = I_0 \sigma_{\bar{\nu}_j} N_i F_{\text{inst}}(\bar{\nu}_j)$$

- $S_{\bar{\nu}_j}$ est le signal mesuré par le détecteur pour la raie de nombre d'onde $\bar{\nu}_j$
- I_0 est l'irradiance au niveau de l'échantillon (puissance lumineuse par unité de surface généralement exprimé en W/cm^2)
- $\sigma_{\bar{\nu}_j}$ est la section efficace moyenne de diffusion pour la raie considérée pour une espèce donnée à une longueur d'onde donnée (terme lié à l'échantillon)
- $F_{\text{inst}}(\bar{\nu}_j)$ est la fonction instrumentale qui fait intervenir le volume effectivement analysé par l'instrument, l'angle solide de collection de la lumière diffusée et l'efficacité des optiques (terme lié à l'appareil)
- N_i correspond au nombre de molécules présentes dans le volume analysé

On peut considérer en pratique, dans le cas d'un mélange que l'intensité intégrée d'une bande est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique dont cette bande est caractéristique.

On peut écrire pour une bande de nombre d'onde $\bar{\nu}_j$ que :

$$S_{\bar{\nu}_j} = k \cdot \sigma_{\bar{\nu}_j}^x \cdot N^x$$

N^x représente le nombre de molécules de l'espèce chimique X contenues dans le volume analysé par le spectromètre

$\sigma_{\nu_j}^x$ est la section efficace moyenne de diffusion pour la raie de l'espèce chimique X

k correspond à une constante qui regroupe les termes I_0 et F_{inst}

2 - Choix des échantillons standards

Pour la calibration, nous avons utilisé six échantillons qui servent actuellement pour l'étalonnage en diffraction de rayons X. Ces échantillons ont des taux de rutile de 92.0; 95.1; 95.9; 98.05; 99.1 et 99.8 %. Ces étalons correspondent à la gamme de teneurs en rutile intéressante pour un échantillon en sortie calcinateur dont le taux est souvent supérieur à 95%.

3 - Equation du dosage

Le but du dosage par spectrométrie Raman est de déterminer la fraction molaire ou massique du rutile dans un mélange anatase-rutile. Ces deux valeurs sont identiques puisque l'anatase et le rutile possèdent la même masse molaire.

Pour exprimer celle-ci, aussi appelée taux de rutile, il est nécessaire de travailler à partir de l'aire d'une bande du rutile et de l'aire d'une bande de l'anatase.

$$x_r = \frac{n_r}{n_r + n_a} \quad (1)$$

$$n_r = \frac{S_r}{k_r \sigma_r} \quad (2) \quad n_a = \frac{S_a}{k_a \sigma_a} \quad (3)$$

Avec :

- n_r et n_a le nombre de moles de rutile et d'anatase
- X_r et X_a la fraction molaire ou massique en rutile et en anatase
- σ_r et σ_a les sections efficaces respectives du rutile et de l'anatase

- σ_r et σ_a les sections efficaces respectives du rutile et de l'anatase
- k_r et k_a sont les constantes englobant I_0 et la fonction instrumentale pour le rutile et l'anatase

Les équations (1), (2) et (3) conduisent à l'expression :

$$X_r = \frac{\frac{S_r}{k_r \sigma_r}}{\frac{S_r}{k_r \sigma_r} + \frac{S_a}{k_a \sigma_a}}$$

Lorsque nous analysons un mélange anatase-rutile, I_0 et F_{inst} sont identiques pour les deux composés. Nous pouvons donc faire l'approximation que les valeurs de k_r et de k_a sont identiques pour l'anatase et le rutile.

$$X_r = \frac{S_r}{S_r + \left(\frac{\sigma_r}{\sigma_a}\right) S_a}$$

Pour l'anatase, la raie à 144 cm^{-1} paraît être la plus intéressante, elle est très intense et bien isolée. Seul le recouvrement avec la raie du rutile à 143 cm^{-1} peut être gênant.

Pour le rutile, deux bandes peuvent être utilisées, celle à 447 cm^{-1} et celle à 610 cm^{-1} . Ces deux bandes sont les plus intenses. Le choix de la bande à 610 cm^{-1} semble le plus judicieux, car c'est celle qui interfère le moins avec d'autres bandes.

La fraction molaire en rutile d'un échantillon sera donc déterminée à partir de la raie à 144 cm^{-1} de l'anatase et de celle à 610 cm^{-1} du rutile.

La fraction molaire s'écrit alors :

$$X_r = \frac{S_r^{610}}{S_r^{610} + \left(\frac{\sigma_r}{\sigma_a}\right) S_a^{144}} \quad (4)$$

S_r^{610} aire de la raie du rutile à 610 cm^{-1}

S_a^{144} aire de la raie de l'anatase à 144 cm^{-1}

Les sections efficaces de diffusion Raman du rutile et de l'anatase n'étant pas connues, le rapport $\frac{\sigma_r}{\sigma_a}$ sera déterminé à partir d'une mesure des aires de raies des spectres

d'échantillons de fraction molaire connue, déterminée par RX.

En développant l'équation (4) nous obtenons :

$$X_r S_r^{610} + X_r \left(\frac{\sigma_r}{\sigma_a}\right) S_a^{144} = S_r^{610}$$

ce qui conduit à :

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_a} = \frac{S_r^{610}}{S_a^{144}} \times \frac{1 - X_r}{X_r}$$

ou encore
$$\frac{\sigma_r}{\sigma_a} = \frac{S_r^{610}}{S_a^{144}} \times \frac{X_a}{X_r}$$

Nous obtenons alors $\frac{\sigma_r}{\sigma_a} = 0.49$

On trace la courbe :

$$X_r = \frac{S_r^{610}}{S_r^{610} + 0.49S_a^{144}}$$

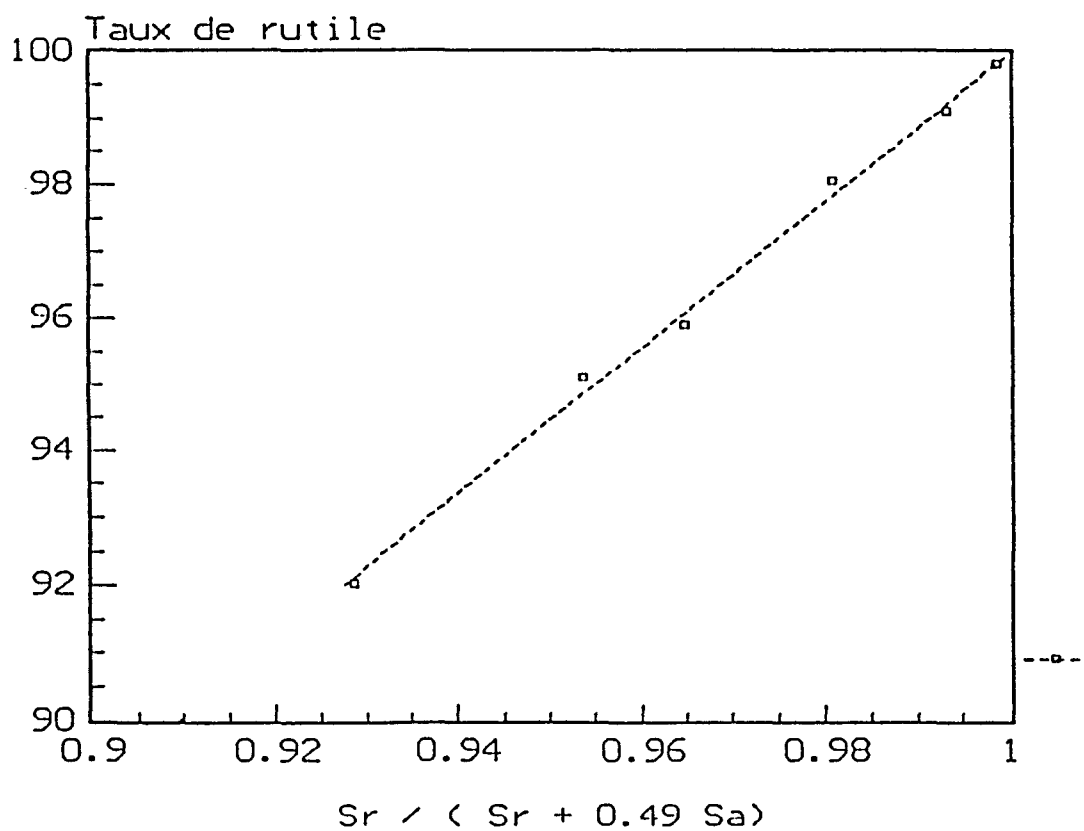


Figure I.13 Taux de rutile déterminé par diffraction de rayons X
en fonction de $(S_r / S_r + 0.49 S_a)$

La courbe peut être considérée comme une droite entre 92 et 100% d'équation :

$$Y = -9,8 + 109,8 X \text{ avec un coefficient de corrélation } r = 0,998.$$

VI - VALIDATION DE LA METHODE

Afin de valider la méthode de dosage, nous avons comparé les taux de rutile déterminés, à la fois par diffraction de rayons X et par spectrométrie Raman, de dix décharges calcinateur. Les spectres Raman sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre multicanal avec une résolution de 6.7 cm^{-1} et une puissance à l'échantillon de 40 mW.

Pour l'analyse par spectrométrie Raman, l'échantillon a été simplement homogénéisé mécaniquement, par contre pour l'analyse en diffraction de rayons X, il a été en plus broyé à l'aide d'un mortier. La valeur du taux déterminé en usine correspond à une mesure unique effectuée en contrôle de production, la valeur déterminée au laboratoire correspond à la moyenne de huit mesures successives.

Le tableau ci-dessous récapitule les résultats obtenus.

Echantillons	Mesure par diffraction de RX			Mesure par spectrométrie Raman	
	Taux de rutile déterminé en usine	Taux de rutile déterminé au laboratoire			
		Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
	(1 mesure)	(8 mesures)		(8 mesures)	
1	96.2	96.6	0.16	96.7	0.25
2	97.9	98.1	0.08	98.0	0.18
3	97.9	97.7	0.14	97.5	0.23
4	97.9	98.0	0.13	97.9	0.21
5	98.0	97.6	0.24	97.5	0.43
6	98.0	97.6	0.17	97.5	0.27
7	98.1	97.6	0.17	97.5	0.28
8	98.3	98.5	0.10	98.3	0.20
9	98.6	98.4	0.12	98.6	0.18
10	99.4	99.3	0.10	99.5	0.10

Tableau I.4 Présentation des valeurs obtenues en usine et au laboratoire pour différents échantillons prélevés

Nous avons alors comparé les écart-types obtenus par les deux méthodes en utilisant le test de Snedecor.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	Fc	Moyenne Tx de rutilite par RX	Moyenne Tx de rutilite par Raman
1	2.44	96.6	96.7
2	5.06	98.1	98.0
3	2.69	97.7	97.5
4	2.61	98.0	97.9
5	3.21	97.6	97.5
6	2.52	97.6	97.5
7	2.71	97.6	97.5
8	4	98.5	98.3
9	2.25	98.4	98.6
10	1	99.3	99.5

Tableau I.5 Comparaison des écart-types

Fc est le rapport $\sigma^2_{\text{Raman}} / \sigma^2_{\text{diffraction X}}$

La valeur de Fa relevée dans les abaques est de 3.79.

Sur les dix échantillons qui sont comparés, deux ont des écart-types significativement différents de ceux obtenus par spectrométrie Raman (échantillons 2 et 8). Cela est dû au fait que l'écart type obtenu à partir des mesures de diffraction de rayons X est exceptionnellement bas (< 0.1), ce qui laisse penser que l'échantillon est très homogène. La moyenne n'est jamais significativement différente d'une méthode par rapport à l'autre.

En général, l'écart type obtenu à partir des mesures par spectrométrie Raman est supérieur à celui obtenu pour les mesures par diffraction de rayons X, mais pas de façon significative. Par contre, les valeurs des taux de rutilite sont tout à fait comparables avec des moyennes identiques.

VII - ESTIMATION DES ERREURS

Afin de connaître l'influence des différents paramètres mis en jeu lors de la détermination du taux de rutile, nous avons calculé par la loi d'additivité des variances, la répartition des erreurs lors de la mesure d'un taux de rutile par spectrométrie de diffusion Raman.

soit :

- V_0 la variance totale
- V_h la variance liée à la préparation de l'échantillon
- V_a la variance liée à l'appareillage
- V_d la variance liée à la décomposition du spectre

Nous avons alors comme formule que :

$$V_0 = V_h + V_a + V_d$$

V_a est déterminée en effectuant huit fois la même mesure par spectrométrie Raman sur un même échantillon dont le réglage reste identique tout au long de l'analyse comme lors de l'étude précédente pour la détermination du protocole d'analyse. V_d peut être estimée en effectuant huit fois la même décomposition du même spectre, par contre V_h ne peut être mesurée de façon directe. On ne peut l'estimer qu'à partir de la variance totale en appliquant :

$$V_h = V_0 - (V_a + V_d).$$

Nous déterminons la moyenne \bar{X} , l'écart-type σ et la variance v pour les mesures de répétabilité d'appareillage, pour la décomposition des spectres et pour la préparation de l'échantillon.

Nous obtenons pour les mesures de répétabilité d'appareillage :

$$\bar{X}_a = 98.4$$

$$\sigma_a = 0.07$$

$$V_a = 0.005$$

Pour la décomposition :

$$\bar{X}_d = 98.4$$

$$\sigma_d = 0.07$$

$$V_d = 0.005$$

Dans le cas d'un échantillon brut qui n'a pas été homogénéisé (nHnBnP), nous avons :

$$V_0 = 0.166$$

Dans le cas d'un échantillon homogénéisé :

$$V_h = 0.013$$

Nous voyons donc que l'homogénéisation, permet de diminuer la variance de façon importante (d'un facteur dix). Les erreurs dues à l'appareillage et au traitement informatique sont alors très faibles par rapport à l'erreur causée pour la non préparation de l'échantillon.

VIII - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA MESURE

A la sortie du calcinateur la température de l'échantillon est voisine de 1000°C. Il est donc nécessaire d'évaluer l'influence de la température sur le dosage Anatase-Rutile.

L'échantillon étudié est celui qui a été utilisé lors de la détermination du protocole de préparation (taux de rutile de 98.6%). Les spectres ont été enregistrés à température ambiante puis pour des températures variant de 100°C à 400°C. La figure I.14 représente l'évolution des spectres en fonction de la température.

Comme précédemment, la mesure est effectuée huit fois de suite sans changer le réglage de l'appareil. Nous remarquons sur ces spectres que les raies s'élargissent lorsque la température augmente.

Le tableau ci-dessous récapitule les résultats obtenus.

Température de l'échantillon en °C	Moyenne	Ecart-type
20	98.3	0.11
100	98.0	0.11
150	97.7	0.16
200	97.4	0.12
250	97.6	0.11
300	97.8	0.12
350	98.0	0.15
400	97.9	0.42

Tableau I.6 moyennes et écart-types obtenus
aux différentes températures

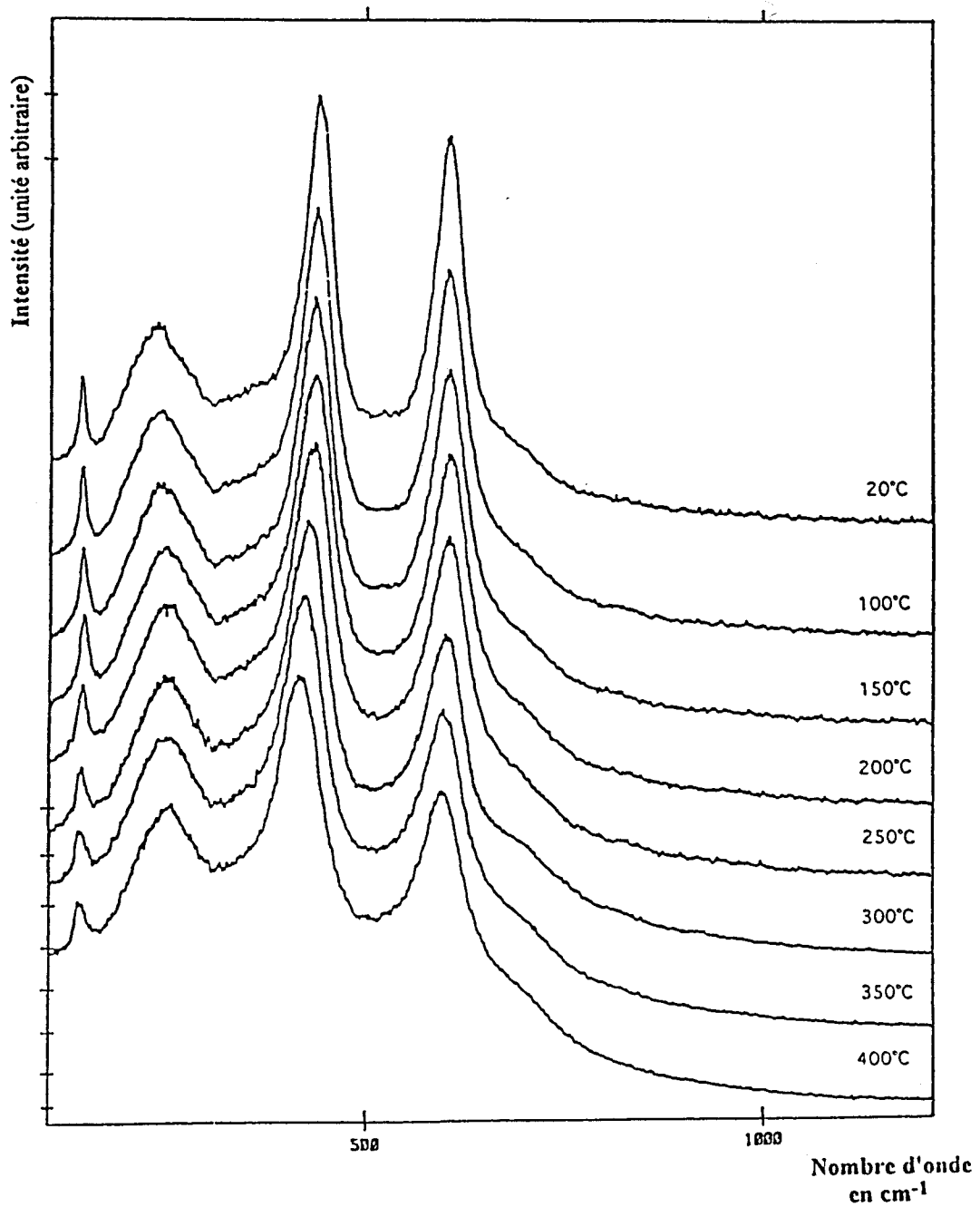


FIGURE I.14 Influence de la température sur le spectre Raman
d'un échantillon avec 98.6% de rutile

Nous appliquons alors le test de Snedecor pour comparer les variances de l'échantillon à 100°C et plus par rapport à celle de l'échantillon à 20°C.

Echantillons comparés	Fc
E 100 / E 20	1.04
E 150 / E 20	2.44
E 200 / E 20	1.26
E 250 / E 20	1.05
E 300 / E 20	1.24
E 350 / E 20	1.99
E 400 / E 20	16.31

Tableau I.7 Comparaison des écart-types

L'écart-type ne devient significativement différent qu'à 400°C. La valeur limite pour le test est de 3.79. En appliquant le test de Student aux températures inférieures à 400°C, nous voyons que les moyennes peuvent être considérées comme significativement différentes par rapport à la moyenne à 20°C. Il en est de même avec le test de Welsh à 400°C.

L'élévation de température provoque une variation de la mesure du taux de rutile. L'élargissement des raies rend la décomposition du spectre plus difficile. Par contre, la dispersion des mesures n'est pas altérée jusque 350°C.

Pour effectuer un dosage par spectrométrie Raman, il est donc nécessaire d'effectuer le dosage à une température définie pour l'échantillon afin d'éviter des erreurs dans la détermination du taux de rutile.

IX - CONCLUSION

Dans cette première partie, nous avons montré que les résultats obtenus par spectrométrie de diffusion Raman sont équivalents à ceux obtenus par diffraction de rayons X. Pour des raisons de rapidité de réponse du système de mesure, il est nécessaire de travailler avec un instrument équipé d'un système de détection multicanale. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les échantillons homogénéisés mécaniquement; le broyage manuel à l'aide d'un mortier n'apporte pas d'amélioration significative, par contre le pastillage provoque une altération de la mesure. Il est nécessaire de travailler à la température à laquelle on a étalonné le système de mesure (<350°C). Le taux de rutile en fonction du rapport ($Sr / (Sr+0.49 Sa)$) peut être considéré comme linéaire dans une gamme comprise entre 92 et 100%.

La spectrométrie Raman est donc une méthode d'analyse quantitative tout à fait adaptée dans le cas de mélanges anatase-rutile. Une prochaine étape consistera en la mise au point d'un appareil de mesures simplifié qui pourra être mis en ligne sur la chaîne de production à la sortie du calcinateur.

Références bibliographiques

- 1 - U. BALACHANDRA et N. G. EROR
Journal of Solid State Chemistry 42, 276-282, 1982
- 2 - A. TURKOVIC, M. IVANDA, A. DRASNER, V. VRANESA et M. PERSIN
Thin Solid Films 198, 199-205, 1991
- 3 - T. OHSAKA, F. IZUMI et Y. FUJIKI
Journal of Raman Spectroscopy vol 7 (6), 321-324, 1978
- 4 - M. OCANA, V. FORNES, J.V. GARCIA RAMOS et C. J. SERNA
Journal of solid state Chemistry 75, 364-372, 1988
- 5 - A. FELSKÉ et W. J. PLIETH
Spectrochimica acta 34 (1), 75-77, 1989
- 6 - J. C. PARKER et R. W. SIEGEL
J. Mater. Res. Vol 5 (6), 1246-1252, 1990
- 7 - J. F. MAMMANE, M. NICOL et S. K. SHARMA
J. Phys. Chem. Solids 42, 379-384, 1981
- 8 - G. J. EXARHOS
J. Chem. Phys. 81 (11), 5211-5213, 1984
- 9 - P. S. NARAYANAN
Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 37, 411-414, 1953
- 10 - Y. AIKAWA et M. TA. KASHIGE, T. NAKAMURA, M. S. JANG et T. MITSUI
Ferroelectrics 37, 631-634, 1981
- 11 - R. J. BETSCH, H. L. PARK et W. B. WHITE
Mat. Res. Bull. 26, 613-622, 1991
- 12 - R. S. KATIYAR et R. S. KRISHNAN
Physics Letters 25A (7), 525-526, 1967

13 - S. P. S. PORTO, P. A. FLEURY et T.C. DAMEN

Phys. Rev. 154, 522, 1967

14 - Y. HARA et M. NICOL

Phys. Stat. Sol. (b) 94, 317, 1979

15 - C. A. MELENDRES, A. NARAYANASAMY, V. A. MARONI et R. W. SIEGEL

J. Mater. Res. Vol 4 (5), 1246-1250, 1989

16 - S. M. VOVK, M. Ya. TSENTER, Ya. S. BOBOVICH et L. M. SHARYGIN

Opt. Spektrosk. 55, 795-797, 1983

17 - D. BISHESHWAR

Proc. Ind. Acad. Sci. 32A, 304-312, 1950

18 - JL Multon, Technique d'analyse et de contrôle dans l'industrie agro-alimentaire

Vol 1, Ed Association pour la promotion Industrie-agriculture

19 - C. E. A. Masson 1978

Statistiques appliqué à l'exploitation des mesures, Tome 1 et 2

20 - P. TASSI Economica Edition 2, 1989

Méthodes Statistiques

21 - M. DELHAYE, M. C. DHAMELINCOURT et E. DA SILVA

Revue de l'institut français du pétrole Vol 43 (3), 183-205, 1993

PARTIE II

I - PRESENTATION

II - RESULTATS OBTENUS PAR LES TECHNIQUES CLASSIQUES

1 - L'analyse thermique

a - L'ATG

b - L'ATD

c - Conclusion

2 - Etude gravimétrique

3 - La spectrométrie de fluorescence X

4 - La diffraction de rayons X

a - Détermination du taux de rutile

b - Détermination de la taille des cristallites d'anatase

5 - Mesure de l'aire spécifique

6 - Conclusion

III - ETUDE DU DIOXYDE DE TITANE HYDRATE

1 - Dosage par diffraction de rayons X

2 - Mise en évidence et dosage par spectroscopie Raman

3 - Etude du TiO_2 hydraté

a - Etude du composé obtenu par hydrolyse à froid.

b - Etude du composé obtenu par hydrolyse à chaud

c - Etude des germes de calcination

d - Mécanisme de l'hydrolyse

4 - Etude de l'eau fixée sur le TiO_2 par infrarouge

5 - Conclusion

IV - ETUDE DES SULFATES

1 - Spectres Raman des échantillons prélevés aux différents points du four

a - Etude du système $H_2O-H_2SO_4$

b - Etude de $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$

α - Le sulfate de titanyle dihydraté

β - Etude du sulfate de titanyle dihydrate en solution dans l'eau

δ - Etude du sulfate de titanyle dihydrate en solution dans l'acide

sulfurique

2 - Attribution des différentes raies observées sur la pulpe et aux différents points du four

3 - Evolution des sulfates lors de l'étape de lavage avant la calcination

4 - Conclusion

V - EVOLUTION DES TAILLES DE PARTICULE ET DE CRISTALLITE DANS LE CALCINATEUR

1 - Introduction

2 - Influence des tailles sur le spectre Raman

a - L'Anatase

α - Les nanocristallites

β - Les particules d'anatase

b - Le Rutile

3 - Etude de l'évolution des tailles de cristallite et de particule durant la calcination

a - Avant la transformation anatase-rutile

b - Pendant la transformation anatase-rutile

α - Influence des ajouts sur la transformation anatase-rutile

β - Influence des ajouts sur la taille de particule et de cristallite

4 - Conclusion

VI - CONCLUSION GENERALE

I - PRESENTATION

Lors de la fabrication d'oxyde de titane par le procédé au sulfate, décrit dans l'introduction générale, l'hydrolyse de la solution sulfurique contenant le titane, conduit à la formation de dioxyde de titane combiné à de l'eau et à des sulfates (1,2).

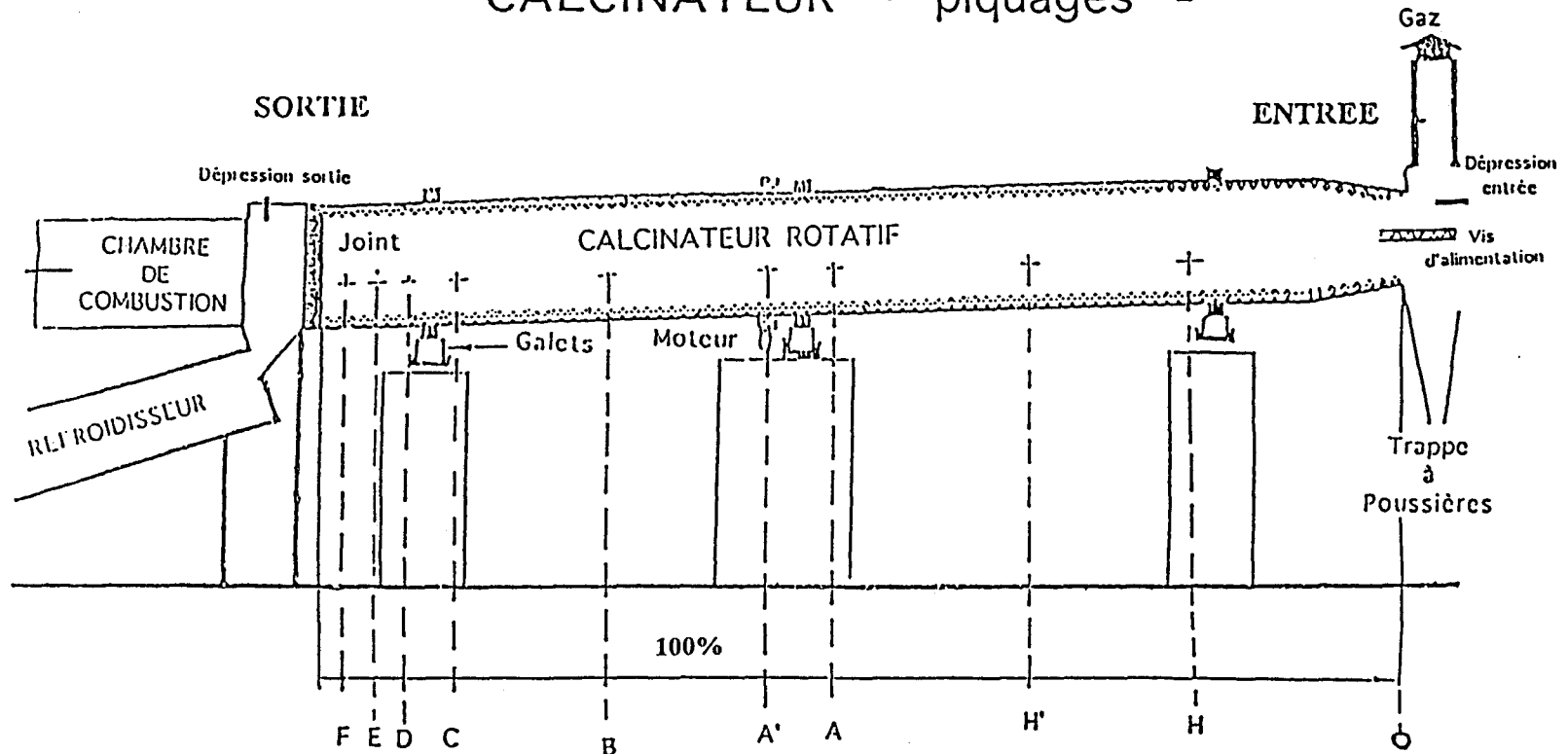
Au cours la calcination, il y a successivement élimination de l'eau, des sulfates, transformation du dioxyde de titane de la forme anatase en rutile et croissance des particules de rutile (1,2).

Afin de mieux contrôler la taille des particules, on ajoute lors du procédé de fabrication des germes de TiO_2 qui sont un mélange d'anatase, de rutile et de TiO_2 hydraté comme nous le verrons ultérieurement. Ces germes sont préparés par hydrolyse du tétrachlorure de titane et ajoutés en quantité de l'ordre de quelques %. Plus celle-ci est importante, plus les tailles des particules sont faibles.

De plus, on est amené à ajouter avant ou après l'hydrolyse (en fonction de leur solubilité dans l'eau) du sulfate de potassium et d'aluminium ainsi que de l'acide phosphorique (3-6). Ceux-ci sont ajoutés en quantités variables de l'ordre de quelques dixièmes de pourcents. Ces composés sont des inhibiteurs plus ou moins puissants de la transformation anatase-rutile. Ils ralentissent la cinétique de la transformation, ce qui permet de mieux la contrôler.

Le schéma du calcinateur est présenté page suivante.

CALCINATEUR - piquages -



- OH = 19% de la longueur totale
- OH' = 38%
- OA = 52%
- OA' = 63%
- OB = 71%
- OC = 84%
- OD = 92%
- OE = 95%
- OF = 97%

Figure II.1 Schéma du calcinateur



Il est possible d'effectuer des prélèvements directement à l'intérieur du four en fonctionnement grâce à des "piquages" (trous) qui correspondent aux points notés H, H', A, A', B, C, D, E, F sur le schéma précédent. Le prélèvement au point D n'a pas pu être effectué pour des raisons techniques (rupture du piquage).

L'échantillon une fois prélevé ne subit aucune transformation. On peut considérer que sa mise à température ambiante correspond à un processus de trempe, seul un phénomène de réhydratation a été constaté.

La figure ci-après présente l'évolution des températures de la pulpe puis du pigment lors de son avancement dans le four. Les températures ont été relevées aux points H, A, A', C, E, F. Elles sont données à titre indicatif, la précision est de l'ordre de quelques dizaines de degrés. Elles n'ont pas été relevées aux points H' et B, toutefois elles peuvent être estimées à 110°C pour H' et 400°C pour B.

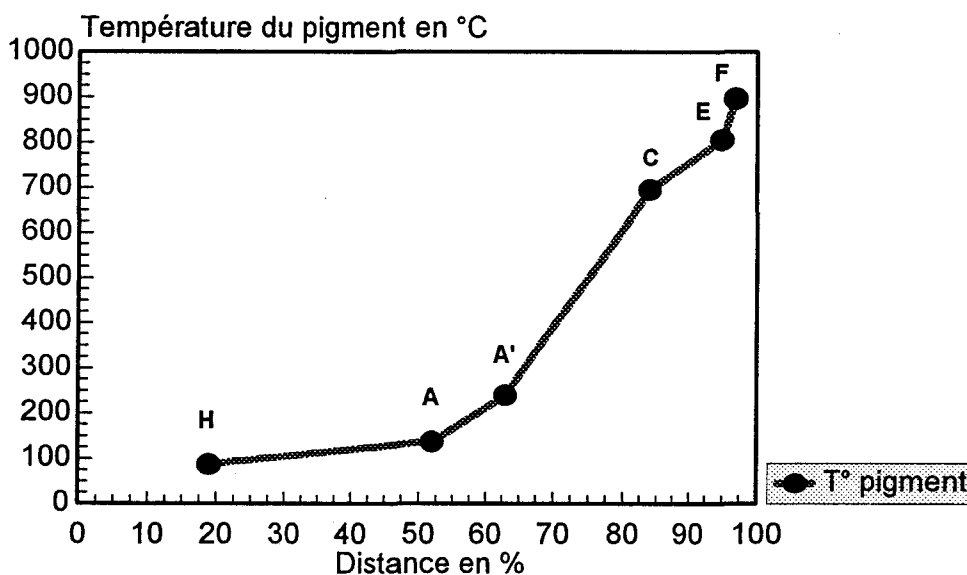


Figure II.2 Evolution de la température du pigment en fonction de l'avancement dans le four

Le but de l'étude qui suit est de mieux comprendre les différents mécanismes réactionnels qui se produisent lors de la calcination et de caractériser les différentes espèces chimiques présentes. Nous allons donc comparer les résultats obtenus par les techniques d'analyse actuellement mises en oeuvre à ceux obtenus par spectrométries infrarouge et Raman. Les techniques qui étaient jusqu'à présent utilisées sont: la diffraction de rayons X qui permet de doser le rutile et l'anatase dans un échantillon de TiO_2 et de déterminer la taille moyenne des cristallites, la spectrométrie de fluorescence X pour le dosage des oxydes de soufre, l'analyse thermique et l'analyse gravimétrique qui permettent de quantifier les pertes en masse ainsi que la mesure d'aire spécifique pour l'évaluation de la taille moyenne des particules. Ces méthodes fournissent uniquement des données quantitatives. Les spectrométries de vibration infrarouge et Raman apportent des informations moléculaires. Comme nous le verrons ultérieurement, nous allons étudier tout au long de cette deuxième partie un produit de type TiO_2 , 0.072 SO_3 , $3.1 \text{ H}_2\text{O}$.

II - RESULTATS OBTENUS PAR LES TECHNIQUES CLASSIQUES

1 - L'analyse thermique (annexe 1)

Elle est effectuée sur 50 mg d'échantillon prélevé au point H, sous atmosphère ambiante avec un gradient de température de 10 degrés par minute. L'appareil utilisé est un NETZSCH de type STA 309, il réalise simultanément l'ATG et l'ATD. La figure II.3 présente les thermogrammes correspondants.

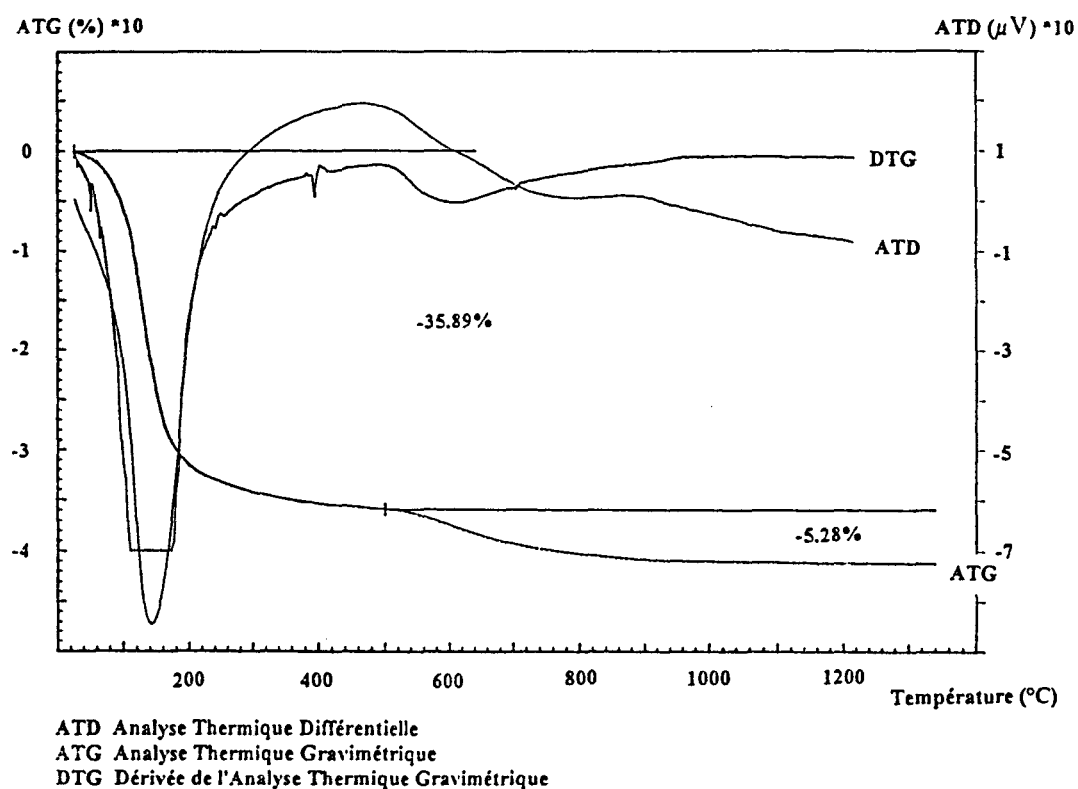


Figure II.3 ATD, ATG et DTG
 de l'échantillon prélevé au point H

a - l'Analyse Thermique Gravimétrique

Elle est mise en oeuvre de 20 à 1200°C. Sur la figure II.3 (p57) présentée précédemment, la courbe ATG fait apparaître deux pertes en masse. Les mêmes observations ont été faites par Sullivan et al (6).

- la première débute vers 100°C et se termine vers 500°C, elle correspond à une perte en eau de la pulpe . Elle représente 35.9 % de la masse de départ.

- la seconde commence à 500°C et se poursuit jusque 1000°C. Elle est dûe au départ d'oxyde de soufre et correspond à une perte de masse de 5,3% par rapport à la masse initiale. Le terme "*sulfate*" sera employé pour toutes les espèces chimiques fixées sur la pulpe qui contiennent l'élément soufre combiné à l'oxygène dans le calcinateur.

b - l'Analyse Thermique Différentielle

L'ATD n'apporte aucune information supplémentaire puisque nous ne voyons apparaître que deux pics endothermiques qui débutent à 40 et 500°C. Ceux-ci correspondent respectivement au départ de l'eau et d'oxyde de soufre. Sullivan et al (6), ainsi que J.E. Latty (1) et al observent un pic exothermique vers 850°C, qu'ils attribuent à la transformation anatase-rutile. Nous n'observons rien dans ce domaine de températures. Nous pensons que le pic endothermique en ATD observé entre 500°C et 900°C qui correspond bien à la deuxième perte de masse en ATG dans le même domaine de températures, peut masquer ce phénomène.

c - conclusion

L'analyse thermique permet d'obtenir des informations quantitatives sur l'eau (35.9%) et "*les sulfates*" (5.3%) contenus dans le produit de départ sans différencier leurs types ni leurs provenances. Elle permet d'estimer la température à laquelle on observe les différentes pertes en masse. La perte en eau et en "*sulfates*" s'étale sur plusieurs centaines de degrés, ce qui laisse supposer que la pulpe puis le pigment contiennent plusieurs types d'eau et de "*sulfates*".

2 - Etude par gravimétrie

Elle permet une quantification de l'eau et des "sulfates" plus rapide par détermination de la perte en masse à température et à temps déterminés.

La pulpe est tout d'abord séchée dans une étuve à 105°C durant une nuit. Cela permet d'éliminer ce que l'on appelle "l'eau de mouillage" ou encore "l'eau libre". Le même produit de départ est aussi chauffé à 500°C durant 2 h 30 pour faire disparaître toute l'eau. Dans ce cas, la perte en masse observée correspond à "l'eau libre" ou "eau de mouillage" et à de l'eau de cristallisation ou à des groupements hydroxyles fixés sur la pulpe. Enfin l'échantillon est calciné à 900°C durant 1 h pour éliminer l'ensemble de l'eau et des "sulfates". Cependant après chauffage, une faible quantité de "sulfates" reste présente comme le montre l'analyse par fluorescence X (0.3% exprimé en SO₃ par rapport à la masse totale).

Les pertes sont toujours exprimées en pourcentage par rapport au produit de départ. Les résultats obtenus pour les différents points du four sont présentés figure II.4 et tableau II.1 (p50).

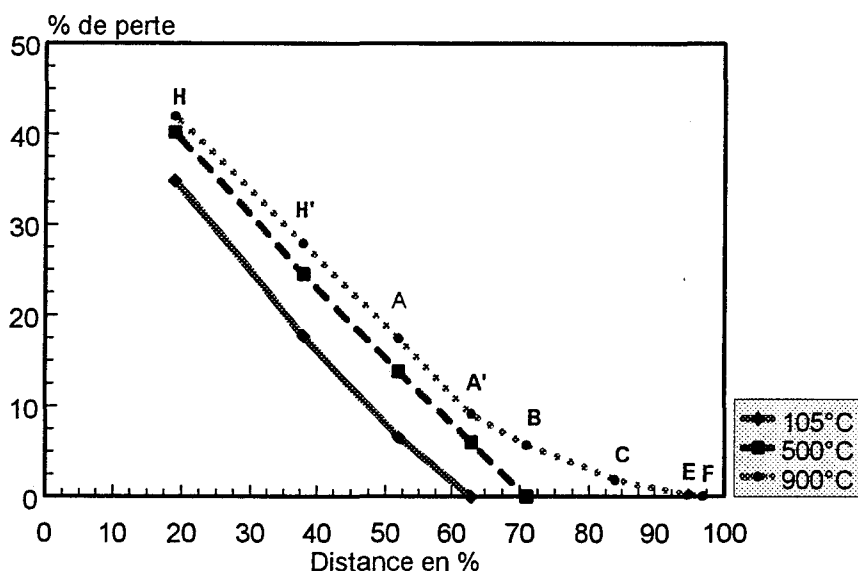


Figure II.3 Evolution des différentes pertes en masse en fonction de l'avancement dans le calcinateur

Nous constatons la disparition complète de l'eau de mouillage entre les points A et A', et celle de l'eau de cristallisation ainsi que des groupements hydroxyles entre les points A' et B. Une faible quantité de "sulfate", environ 0.2% est encore présente au point F et même à la sortie du calcinateur comme le montre des mesures de fluorescence X.

Cette méthode plus rapide et plus facile à mettre en oeuvre que l'analyse thermique présente également l'avantage de différencier arbitrairement l'eau de mouillage de l'eau de cristallisation ou des groupements hydroxyles. Par exemple, la quantité d'eau de mouillage est de 35% par rapport à la masse de départ, celle d'eau de cristallisation ou sous forme de groupements hydroxyles, est d'environ 6% par rapport à cette même masse initiale. Le tableau ci-après récapitule les pertes en masse aux différentes températures pour les échantillons prélevés aux différents points du four.

Pertes \ Points	Perte à 105°C ramenée à la masse totale	Perte 500-105°C ramenée à la masse totale	Perte 900-500°C ramenée à la masse totale	Perte 900-500°C ramenée à la masse à 500°C
H	34.9%	5.3%	1.8%	3.0%
H'	17.7%	6.8%	3.4%	4.5%
A	6.56%	7.2%	3.6%	4.2%
A'	0%	6%	3.1%	3.3%
B	0%	0.02%	5.6%	5.6%
C	-	0%	1.9%	1.9%
E	-	0%	0.2%	0.2%
F	-	0%	0.04%	0.04%

Tableau II.1 Evolution des pertes en masse pour les échantillons prélevés
aux différents points du four.

Les résultats sont en accord avec les données obtenues par analyse thermique. Par exemple, pour le point H, la perte totale en masse est de 43%, quand elle est mesurée par gravimétrie pour une température de 900°C et de 41.9% par ATG à 1200°C. Par contre, lors de la mesure de perte en masse à temps déterminé, la différence (Perte à 900°C - Perte à 500°C) ramenée à la masse totale (TiO₂ + eau + sulfates), ne permet pas de déterminer la quantité exacte de sulfates; celle-ci est de 1.8% alors qu'elle est de 5.3% quand elle est mesurée par ATG (2^{ème} perte en masse). Pour le point B, la perte mesurée par ATG est de 5.6%, celle déterminée par l'étude gravimétrique (masse à température et temps déterminés) est de 5.4% à 900°C. La perte à 900°C moins la perte à 500°C correspond approximativement au taux de sulfates mesuré par fluorescence X dont l'étude est présentée dans le paragraphe suivant (5.6% pour 4.8%).

3 - La spectrométrie de fluorescence X (annexe 2)

Les taux mesurés sont exprimés en masse de SO₃ par rapport à la masse totale.

Tous les taux de sulfate (dosage massique) ont été déterminés sur des échantillons préalablement séchés à l'étuve durant une nuit à 105°C (élimination de l'eau de mouillage). L'appareil utilisé est un fluorimètre Philips de type PW 1400.

La figure II.5 présentée page suivante représente l'évolution du taux de sulfate pour les échantillons prélevés aux différents points du four. Le taux est ramené à la masse restante à 500°C afin de pouvoir déterminer directement la "concentration" en sulfate par rapport à la masse totale diminuée de celle de l'eau.

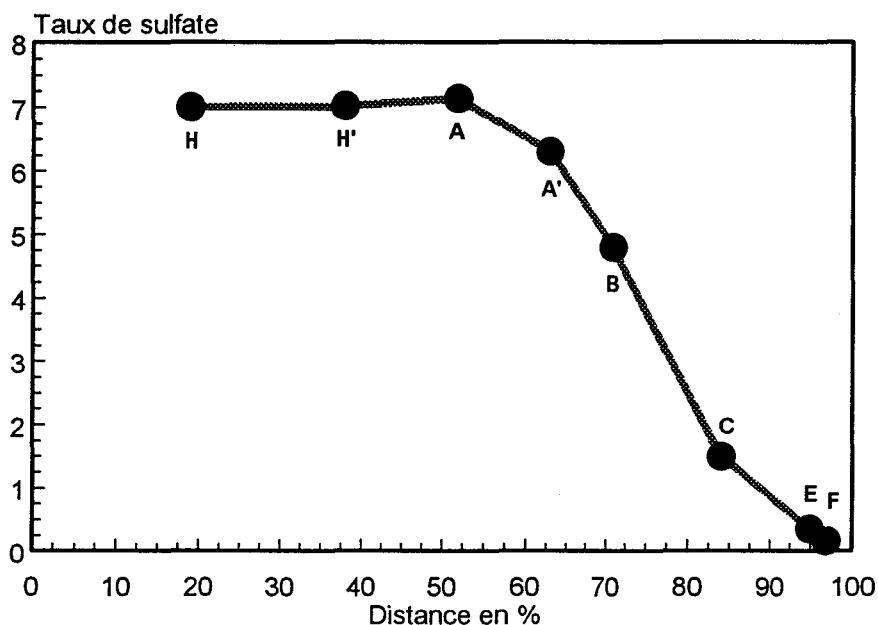


Figure II.5 Evolution du taux de sulfate pour les échantillons prélevés aux différents points du four

Le taux de sulfate reste constant jusqu'au point A. La perte s'étale ensuite de A (150°C) jusqu'à la sortie du calcinateur (900°C). Cela "laisse penser" comme nous l'avons dit précédemment que les sulfates sont présents sous plusieurs formes. Notons qu'en ATG quelque soit la vitesse de montée en température (1°C ou 10°C/mn), le thermogramme est identique. Le départ des sulfates à basse température est masqué par le départ de l'eau. La perte correspondante dans le calcinateur avant 400°C (température estimée au point B) est de l'ordre de 2%, comme nous pouvons le voir sur le graphe ci-dessus, par rapport à la masse de TiO₂. Cela représente environ 25% des sulfates présents au départ.

4 - La diffraction de rayons X (annexe 3)

Cette technique permet non seulement de déterminer le taux de rutile à partir de l'intensité intégrée des raies caractéristiques de l'anatase et du rutile, mais aussi la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie de l'anatase (1,7) (cette mesure n'est possible que pour des tailles de cristallites inférieures à 1000Å).

a - détermination du taux de rutile

La détermination est faite en mesurant l'aire de la raie du rutile correspondant à la diffraction sur la famille de plans 110 ($d = 3.25 \text{ \AA}$), pour des teneurs inférieures à 40% en rutile. Pour des teneurs supérieures, la détermination est réalisée en mesurant l'aire de la raie de l'anatase correspondant à la famille de plans 101 ($d = 3.52 \text{ \AA}$). On suppose alors que le taux de rutile est égal à $(100 - \text{taux d'anatase})$. Dans les deux cas, l'erreur est de 3 à 4% pour des taux inférieurs à 80%, par contre pour des taux supérieurs à 90%, l'erreur diminue pour devenir égale à 0.3%. Cette mesure est valable que si l'échantillon est constitué uniquement d'anatase et de rutile, c'est à dire à partir du point B (voir p78). La figure ci-après représente l'évolution du taux de rutile dans le calcinateur.

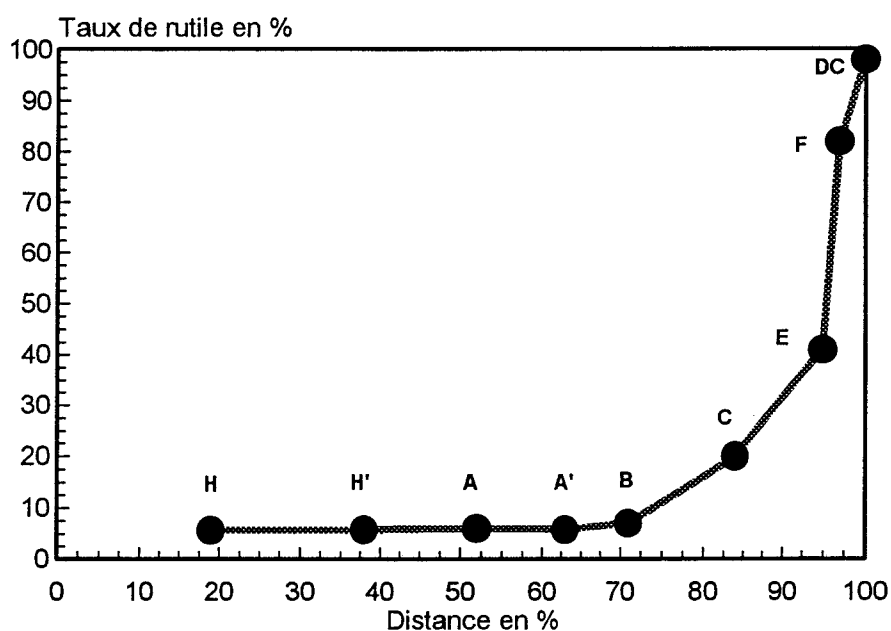


Figure II.6a Evolution du taux de rutile pour les échantillons prélevés aux différents points du four.

Les 5% de rutile présents en début de calcination sont dûs au recyclage des gaz et à la récupération des poussières (4%) et aux nucléi (1%) ajoutés pour réguler la taille des particules. En effet, une partie des gaz et des poussières est recyclée pour effectuer des

économies d'énergie. Le taux de rutile reste stable jusqu'au point A'. La transformation anatase - rutile ne commence qu'au point B. Quantitativement, la moitié de la transformation a lieu dans les dix derniers pourcent de la distance du four. Dans ce cas précis, le taux de rutile à la sortie du calcinateur est de 96.8%.

b - détermination de la taille des cristallites d'anatase

La largeur à mi-hauteur d'une raie de diffraction X permet de déterminer la taille (diamètre) des cristallites lorsque celle-ci est inférieure à 1000 Å (0,1µm). Pour des tailles supérieures, la variation de la largeur à mi-hauteur est trop faible pour être mesurable. On utilise l'équation de Sherrer en appliquant l'approximation de Warren comme cela est détaillé dans l'annexe 3.

On peut effectuer la mesure sur des raies qui correspondent à la diffraction sur les familles de plans 101 ($d = 3.52$ Å) et 004 ($d = 2.38$ Å) de l'anatase. Dans le premier cas, elle caractérise la taille de cristallite selon les axes a et c, dans le second selon l'axe c.

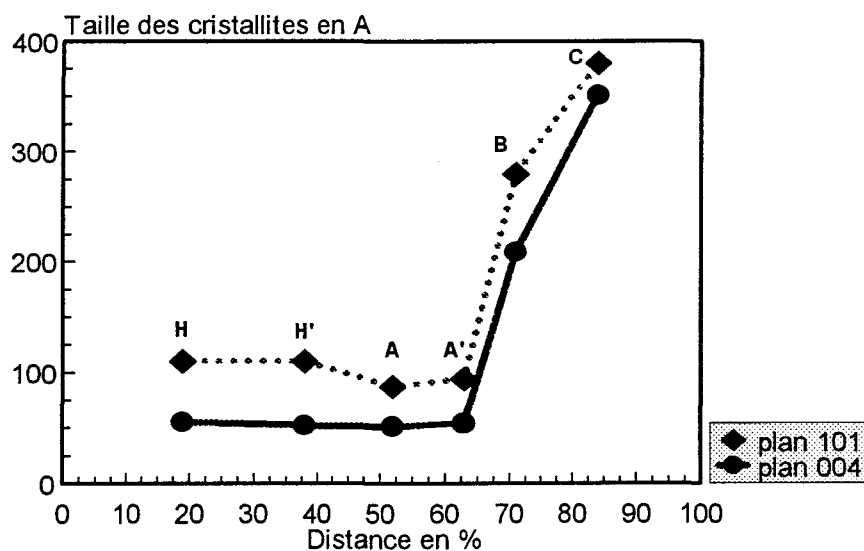


Figure II.6b Evolution de la taille des cristallites pour les échantillons prélevés aux différents points du four.

Nous voyons que la taille des cristallites reste inchangée jusqu'au point A'. Ensuite une croissance s'effectue selon les deux axes, celle selon l'axe c s'effectuant plus rapidement que celle selon l'axe a. Pour les quatre premiers points du four, la taille des cristallites selon le plan 004 est inférieure de moitié à celle selon le plan 101. Lorsque l'on arrive au point C, les tailles selon les deux axes cristallographiques sont alors comparables (360-380 Å). On a donc une croissance plus rapide selon l'axe 004 que selon 101 entre les points A' et C. Au point E, la taille des cristallites devient trop importante pour être mesurée avec suffisamment de précision par cette méthode.

5 - Mesure de l'aire spécifique (annexe 4)

Il est possible de relier l'aire spécifique d'un composé à la taille moyenne de particule par la formule (voir annexe 4) :

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

avec :

- S l'aire spécifique mesurée en m²/g
- ρ la masse volumique en g/m³
- d le diamètre moyen de particule en m (× 10¹⁰ pour l'obtenir en Å)

Dans ce cas, nous mesurons une taille de particule qui peut correspondre à une cristallite individualisée ou un assemblage de cristallites.

Quelque soit la situation, on considère que les particules sont sphériques et non poreuses. Sur le graphe suivant, nous avons reporté l'évolution de la taille moyenne de particule déterminée par l'équation précédente (échelle de gauche) ainsi que l'évolution de l'aire spécifique (échelle de droite) en fonction de l'avancement dans le calcinateur.

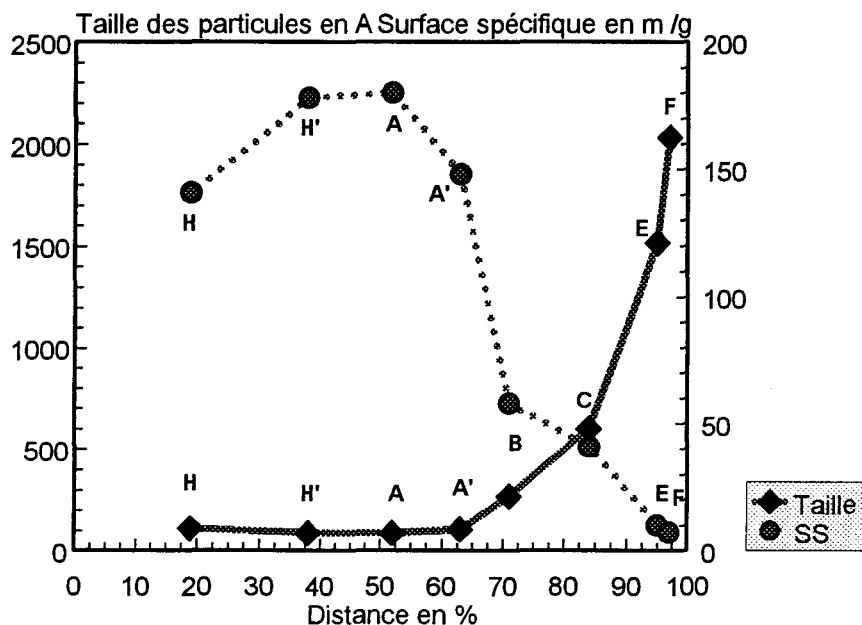


Figure II.7 Evolution de l'aire spécifique et de la taille de particule calculée pour les échantillons prélevés aux différents points du four

Nous voyons que pour les quatre premiers points du four, la taille de particule mesurée par aire spécifique correspond à la taille moyenne de cristallite mesurée par diffraction X (100 Å selon l'axe a et c). Au point B, la taille des cristallites est toujours du même ordre de grandeur que la taille des particules (300 Å par AS et 280 Å par DX). Par contre au point C, la taille de particule (550 Å) devient nettement supérieure à la taille de cristallite (380 Å). Cela peut être expliqué par les deux phénomènes suivants :

- à partir du point C, l'anatase se transforme en rutile
- il peut aussi y avoir un phénomène de coalescence des cristallites. La taille de particule correspond alors à la taille d'un assemblage de cristallites et non plus à celle d'une cristallite individualisée.

6 - conclusion

Toutes ces méthodes permettent d'obtenir des renseignements quantitatifs sur l'eau, les sulfates, le taux de rutile et les tailles de particule. "L'eau de mouillage" disparaît entre les points A et A', l'eau liée ou les groupements hydroxyles entre A' et B, les "sulfates" à partir du point A'. Le dosage par gravimétrie des sulfates n'est pas comparable à celui effectué par fluorescence X pour les quatre premiers points du four (H, H', A, A'). Jusqu'au point A', nous avons des cristallites d'anatase individualisées avec des tailles voisines de 100 Å.

Les mesures de perte en masse à temps et température donnés permettent d'obtenir arbitrairement la quantité d'eau libre (eau de mouillage), la quantité d'eau liée et de groupements hydroxyles ainsi que la quantité de sulfates.

perte à 105°C	eau libre
perte à 500 - perte à 105°C	eau liée et groupements hydroxyles
perte à 900 - perte à 500°C	sulfates

A partir des résultats obtenus par perte de masse et par fluorescence X, nous calculons une formule brute du composé de départ qui est : $\text{TiO}_2 ; 3,1 \text{H}_2\text{O} ; 0.072 \text{SO}_3$.

III - ETUDE DU DIOXYDE DE TITANE HYDRATE

Nous étudions la calcination du composé de formule brute $\text{TiO}_2, 3.1 \text{ H}_2\text{O}, 0.072 \text{ SO}_3$. Un travail de même type a déjà été réalisé par Mackenzie et al (7) pour $\text{TiO}_2, 0.53 \text{ H}_2\text{O}, 0.064 \text{ SO}_3$, et par Sullivan et al (6) pour $\text{TiO}_2, x \text{ H}_2\text{O}, y \text{ SO}_3$. Ces auteurs ont synthétisé ces composés par hydrolyse d'une solution sulfurique de titane IV. Ils obtiennent ce qu'ils appellent un "hydrate d'anatase" (Mackenzie) ou du "TiO₂ hydraté" (Sullivan). La calcination de ces composés permet, d'une part l'élimination de l'eau vers 150°C et du SO₃ vers 650°C et d'autre part la croissance des cristallites et des particules d'anatase à partir de 600°C puis la transformation de l'anatase en rutile entre 700 et 950°C. Cependant aucun résultat obtenu en utilisant les méthodes décrites précédemment (diffraction X, fluorescence X, analyse thermique...) ne permet de dire quelles sont les espèces chimiques présentes dans le produit brut de départ. Nous avons donc essayé de pallier à ce manque d'informations en utilisant les spectroscopies Raman et infrarouge, complétée par des résultats obtenus en diffraction X.

Les spectres Raman des échantillons prélevés aux différents points du four sont présentés figures II.8a et II.8b pages 69 et 70.

Sur les spectres de la figure II.8a (p69) correspondant aux échantillons prélevés aux points H, H', A, A', B, C, E et F, on observe les bandes caractéristiques de l'anatase (8) à 151, 398, 515 et 639 cm^{-1} et 198 cm^{-1} sous forme d'un épaulement. La position (151 cm^{-1} au lieu de 144 cm^{-1}) et la largeur à mi-hauteur plus élevées de la bande la plus intense ν_6 , de type E_g, sont caractéristiques de particules de petites dimensions; des effets semblables ayant été observés et décrits dans la littérature (Bahtat et al, Duval et al) (9,10). Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 5. Les bandes de faible intensité à 440 et 610 cm^{-1} sont attribuables au dioxyde de titane sous forme rutile (11). En plus des bandes caractéristiques de l'anatase et du rutile sur la figure II.8b (p70), nous observons un massif vers 1000 cm^{-1} relatif aux espèces chimiques sous forme de sulfate (étudié au paragraphe 4), mais également une bande très large à 902 cm^{-1} .

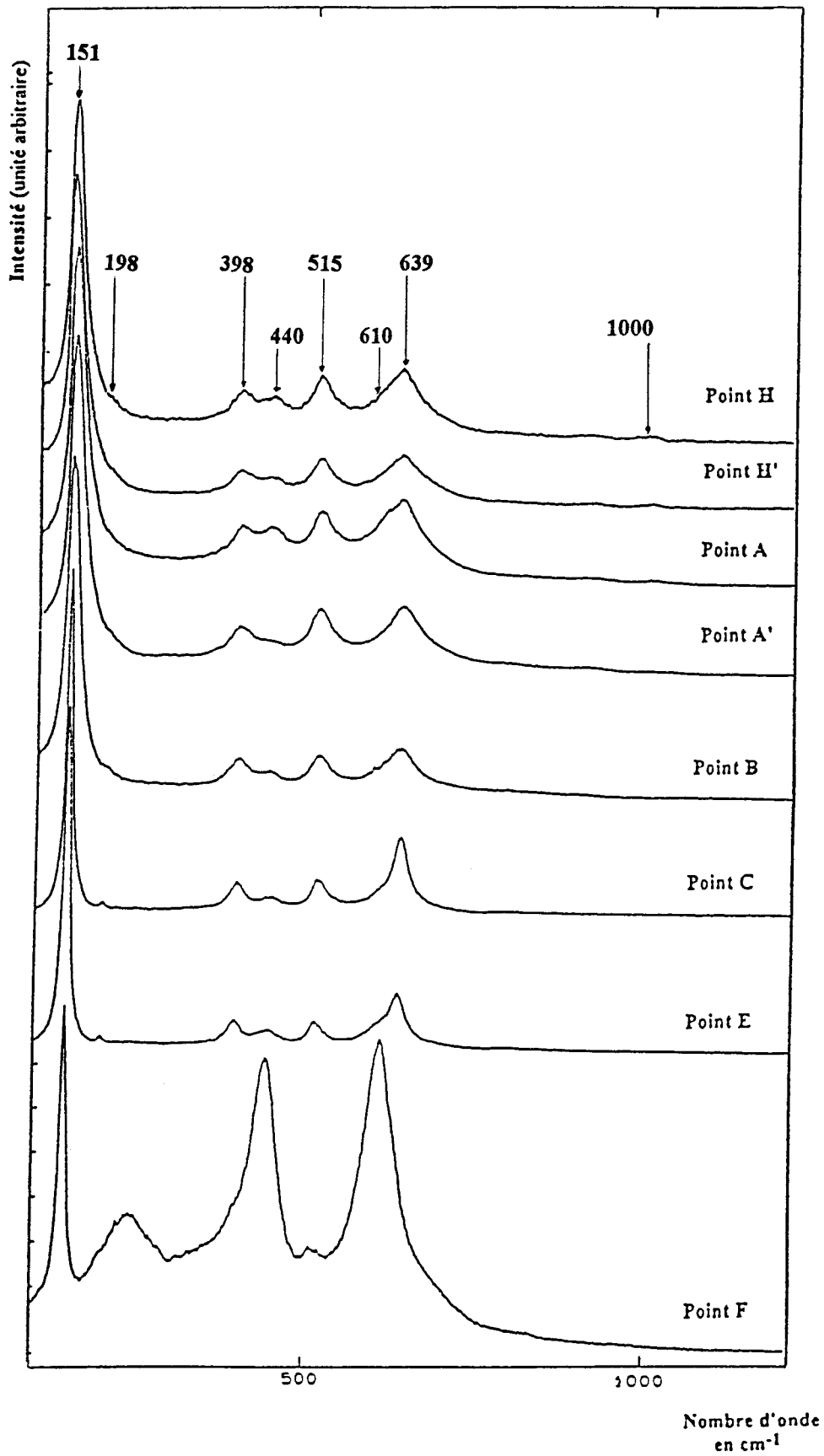


FIGURE II.8a Spectres Raman entre 100 et 1100 cm^{-1} des échantillons provenant des différents points du four (Res: 6.7 cm^{-1}).

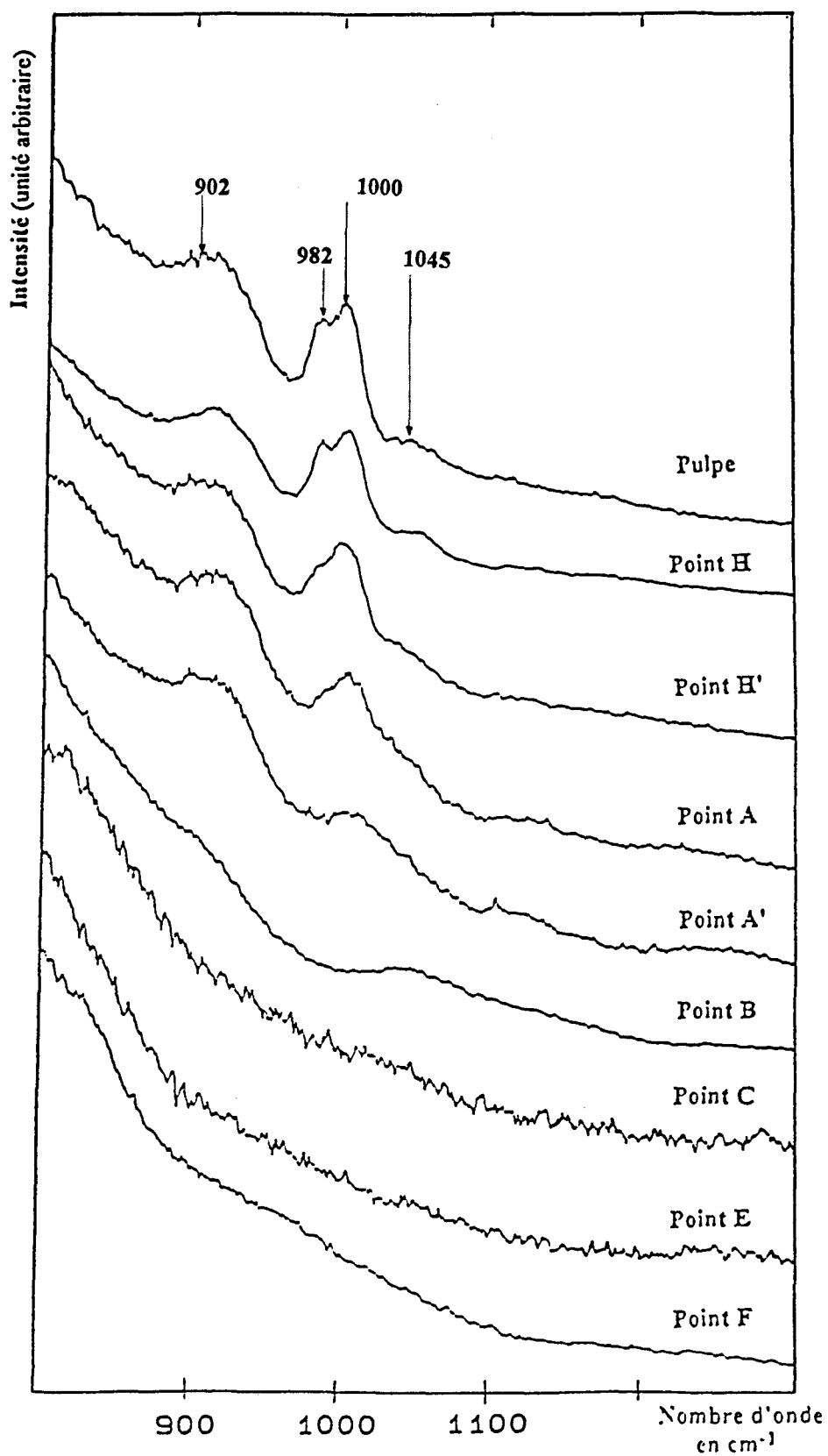


FIGURE II.8b Spectres Raman entre 800 et 1300 cm^{-1} des échantillons provenant des différents points du four (Res: 6.7 cm^{-1}).

Le tableau ci-dessous récapitule les différentes raies observées sur les Figures II 8a, II.8b et II.9.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
25	nanocristallites anatase
151	anatase
198	anatase
398	anatase
440	rutile
515	anatase
610	rutile
639	anatase
902	-
massif à 1000	"sulfates"

TABLEAU II.2 Attribution des raies observées sur les figures II.8a, II.8b et II.9

L'existence de TiO₂ sous forme rutil en début de calcination est dû à la fois à la présence de nucléi qui sont ajoutés pour le contrôle de la taille des particules mais aussi au recyclage de TiO₂ et des gaz de calcination.

Les spectres entre 7 et 250 cm⁻¹ sont présentés figure II.9 (page 72) pour les échantillons correspondant aux différents points du four.

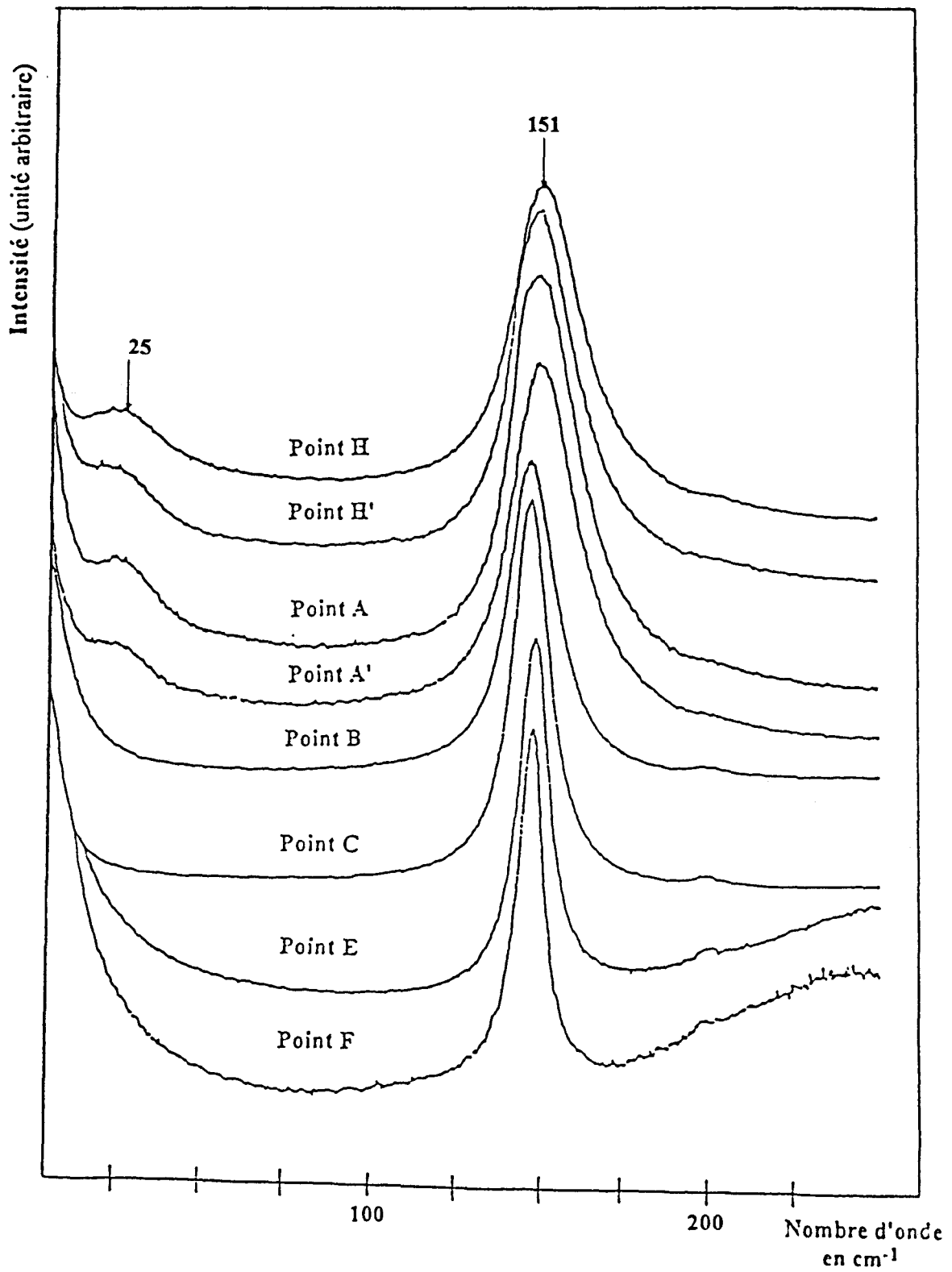


FIGURE II.9 Spectres Raman des échantillons prélevés aux différents points du four entre 7 et 250 cm^{-1} (Res: 0.9 cm^{-1})

Une bande à 25 cm^{-1} est observée pour les quatre premiers points du four. Celle-ci est attribuable aux modes de vibration de surface des nanocristallites.

Une telle bande a déjà été observée lors de l'étude de films TiO_2 synthétisés par procédé sol-gel par M. Bathat et al (9) et F. Duval et al (10). Elle est caractéristique de l'existence de nanocristaux d'anatase. Il est possible de déterminer, à partir de la fréquence de cette bande, le diamètre moyen $2a$ des nanocristallites qui est de l'ordre de 60 nm.

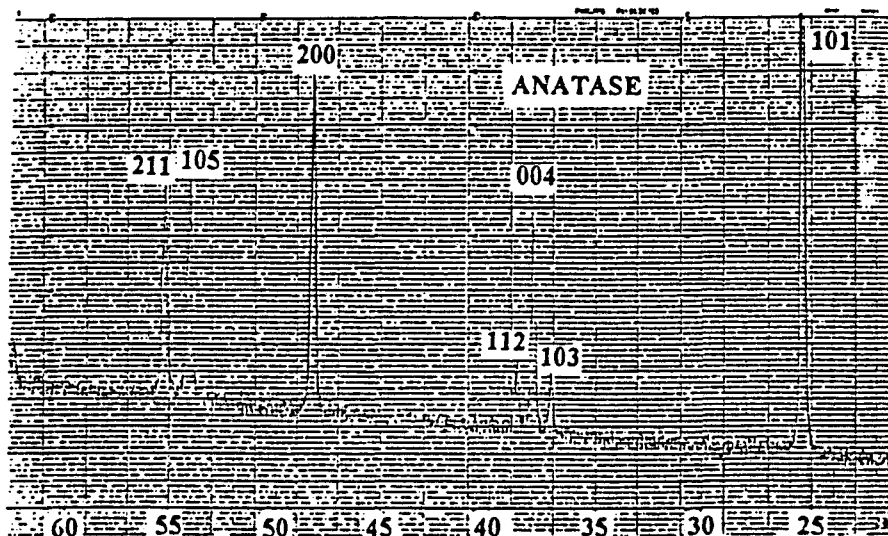
Une bande large vers 910 cm^{-1} a été signalée par Bobovich et al (12) lors de l'étude de la transformation anatase-rutile, nous reviendrons plus loin sur son attribution.

A partir du point B, la largeur à mi-hauteur et le nombre d'onde de la bande la plus intense du spectre de l'anatase (ν_6) diminuent ($\Delta \bar{\nu} = 8 \text{ cm}^{-1}$ et $\bar{\nu} = 147 \text{ cm}^{-1}$); la bande à 25 cm^{-1} a totalement disparu, par contre celle à 910 cm^{-1} est encore présente mais moins intense. Elle n'est plus visible au point C.

Les spectres montrent donc que la pulpe introduite dans le four contient du dioxyde de titane sous forme rutile et anatase. Cette dernière forme présente une cristallisation imparfaite, mise en évidence par la position en fréquence et la largeur à mi-hauteur de la raie à 151 cm^{-1} . De plus, il pourrait y avoir présence d'une troisième forme de TiO_2 qui ne correspond ni à l'anatase ni au rutile. Cette forme n'apparaît pas sur les spectres de diffraction de rayons X, il semble pour cette dernière qu'il n'y ait pas d'ordre à longue distance, elle peut alors être appelée "amorphe". Nous avons tenté de quantifier les différentes formes du dioxyde de titane par deux techniques : la diffraction de rayons X et la spectroscopie Raman

1 - Dosage par diffraction de rayons X

Nous avons déterminé les quantités d'anatase et de rutile présentes dans les échantillons prélevés aux différents points du four par la diffraction de rayons X, qui est une méthode d'analyse massique. Pour cela, nous avons tracé une courbe d'étalonnage pour des taux de rutile compris entre 0 et 60% à partir des étalons qui servent à la calibration de la diffraction X en usine et au laboratoire. Cette gamme correspond à ce qui est observé pour les 7 premiers points du four (de H à E). Pour chaque échantillon, nous avons mesuré les aires A_a et A_r des raies les plus intenses correspondant à une diffraction sur la famille de plans 101 de l'anatase ($d = 3.52 \text{ \AA}$) et sur la famille de plans 110 du rutile ($d = 3.25 \text{ \AA}$) (13). Nous présentons ci-dessous, figure II.10 et II.11, un spectre de diffraction de rayons X d'un échantillon d'anatase et de rutile purs.



Echelle en 2 θ

FIGURE II.10 Spectre de diffraction de rayons X de l'anatase

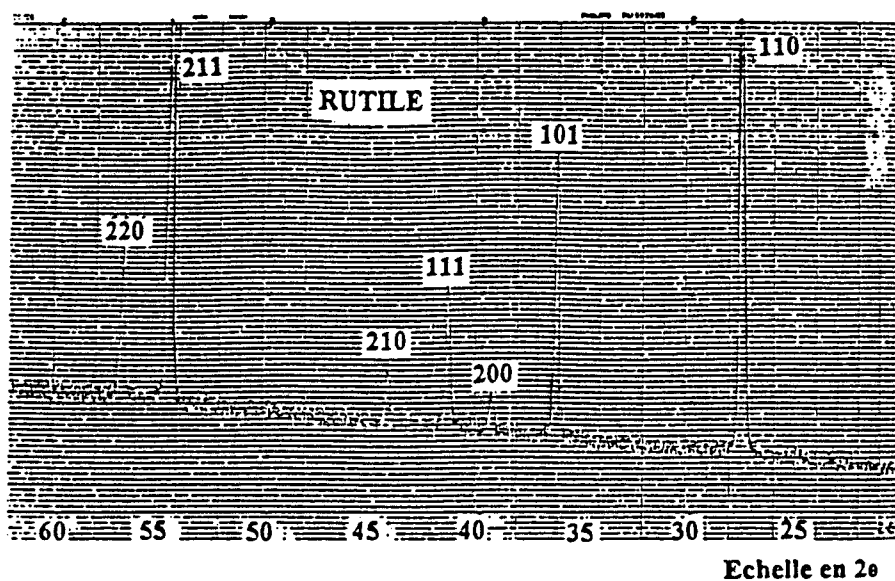
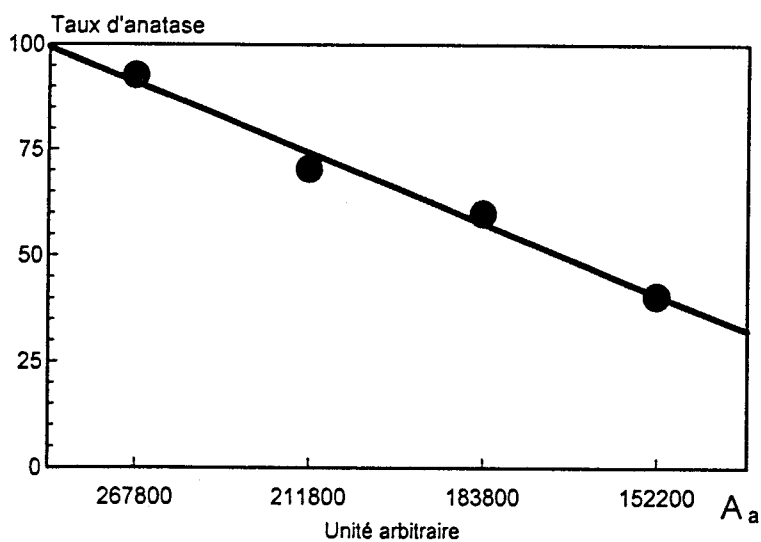


FIGURE II.11 Spectre de diffraction de rayons X du rutile

Nous avons alors tracé les courbes représentant le taux d'anatase en fonction de A_a et le taux de rutile en fonction de A_r . Ces courbes sont présentées figure II.12 ci-dessous.

- Taux d'anatase en fonction de A_a



- Taux de rutile en fonction de A_r

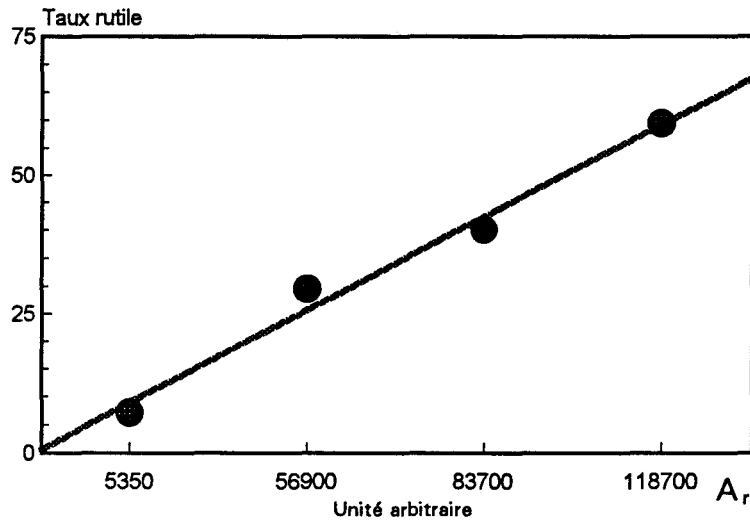


FIGURE II.12 Taux de rutile et d'anatase en fonction de la surface des pics indexés 101 (anatase) et 110 (rutile)

La précision de la mesure de l'aire des pics est de l'ordre de 5% pour l'anatase et de 3% pour le rutile. Les échantillons prélevés aux différents points du four que nous appellerons produits bruts sont tout d'abord séchés à 105°C pendant une nuit avant d'être analysés en diffraction de rayons X, afin d'éviter les phénomènes d'adhésion et de faciliter le lissage de l'échantillon lors de son application sur le support d'analyse.

Les spectres de diffraction obtenus pour les différents échantillons sont présentés page suivante figure II.13 pour les raies 101 de l'anatase (droite) et 110 du rutile (gauche).

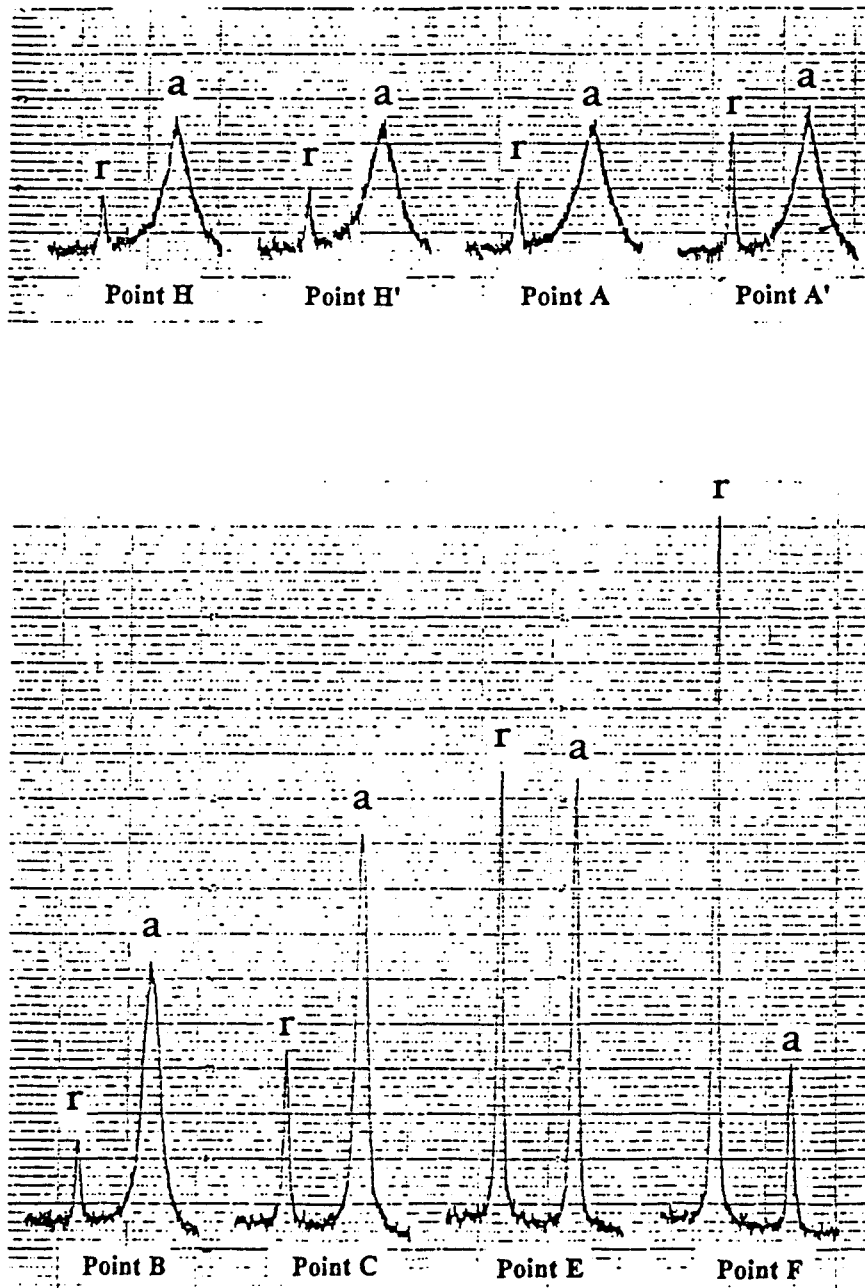


FIGURE II.13 Spectres de diffraction de rayons X des échantillons provenant des points du four pour la raie 101 de l'anatase et 110 du rutile

Nous remarquons que les spectres correspondant aux échantillons H, H', A et A' sont relativement proches malgré l'augmentation en intensité de la raie du rutile pour le point A', cela montre que la transformation anatase-rutile n'intervient qu'après le point A'.

L'analyse en diffraction de rayons X étant massique, lors du bilan en masse, nous devons tenir compte des quantités d'eau et de sulfate présentes dans les échantillons. Celles-ci sont déterminées globalement en mesurant la perte en masse à 900°C sur les produits bruts préalablement séchés à 105°C.

Si l'on considère à 900°C, que l'échantillon est constitué uniquement de dioxyde de titane, le bilan massique s'écrit donc :

$$M \text{ anatase} + M \text{ rutile} + \text{Perte (900}^\circ\text{C} - 105^\circ\text{C)} + M \text{ amorphe} = \text{Masse totale}$$

La perte (900°C - 105°C) correspond à la quantité d'eau et de sulfate.

En travaillant en fraction massique :

$$F \text{ amorphe} = 100 - (F \text{ anatase} + F \text{ rutile} + F (\text{perte à } 900^\circ\text{C} - \text{perte à } 105^\circ\text{C}))$$

Le tableau ci-après présente les résultats obtenus.

Point du four	Température (°C)	% anatase	% rutile	% perte	% Amorphe
A	137	62	6	11	21
A'	239	66	6	9	19
B	(≈ 400)	81	10	6	3
C	652	80	20	2	0
E	805	45	52	0.2	3

TABLEAU II.3 Evolution du taux de rutile, d'anatase et d'amorphe pour les différents échantillons des points du four

Rappelons que la température au point B n'a pas été mesurée, cependant on peut l'estimer à 400°C environ.

Pour le point A, l'erreur expérimentale est de l'ordre de 10 % pour la perte en masse, de 50 % sur la détermination du taux de rutile et de 8 % sur celle de l'anatase. L'erreur obtenue pour la fraction d'amorphe est de 38 %, le taux d'amorphe est de $21 \pm 9\%$.

Ces résultats montrent que jusqu'au point A', environ 20% du TiO_2 présent dans l'échantillon ne se trouve ni sous forme anatase, ni sous forme rutile, mais sous forme amorphe puisque aucune raie en diffraction de rayons X ne permet de le mettre en évidence. Celui-ci disparaît totalement entre les points A' et B. Au point E, la quantité d'amorphe présente peut être considérée comme nulle. Remarquons que entre les points A' et B, l'amorphe disparaît et la quantité d'anatase croît de façon importante.

2 - Mise en évidence et dosage par spectroscopie Raman

Nous avons quantifié par cette technique "l'amorphe", c'est à dire le dioxyde de titane qui n'est ni sous forme anatase ni sous forme rutile, en suivant par la méthode de l'étalon interne l'évolution de la quantité d'anatase en fonction de la température. Nous avons comparé l'aire de la raie de l'anatase à celle d'une raie de l'étalon dont le choix doit satisfaire aux critères suivants :

- son spectre Raman doit présenter une raie intense ne se superposant pas au spectre de l'échantillon à doser et posséder une fenêtre libre dans la région 130-160 cm^{-1} .
- il doit être stable jusque 500°C au moins.

Nous avons choisi comme étalon interne le sulfate de potassium. C'est le composé qui correspond le mieux aux exigences précédentes bien qu'il soit ajouté comme additif dans la pulpe mais à une concentration inférieure au %. Il fond à 1069 °C, sa décomposition thermique n'intervient que vers 1100°C. Il ne présente pas de transition de phase dans le domaine de

températures étudié. La raie la plus intense de son spectre est la bande caractéristique de la vibration d'élongation symétrique des liaisons S-O de l'ion sulfate à 981 cm^{-1} .

Nous avons étudié l'évolution de " l'amorphe" en fonction de la température, à partir d'un échantillon prélevé au point H, 1^{er} point du four.

Afin d'obtenir un mélange homogène avec l'étalon, celui-ci est réalisé en solution. Le sulfate de potassium est tout d'abord dissout dans l'eau , l'échantillon étudié est préalablement broyé puis mis en suspension dans la solution de K_2SO_4 . Une partie de l'eau est ensuite évaporée sous agitation permanente à 50°C . Nous avons réalisé un mélange contenant 20% en masse de l'échantillon prélevé au point H et 80% de sulfate de potassium. Une partie de ce mélange est chauffé à 400°C pendant une heure, l'autre à 500°C pendant le même temps. Les spectres Raman sont présentés figure II. 14 page suivante.

Le tableau ci-dessous récapitule l'évolution de l'aire de la raie de l'anatase à 144 cm^{-1} et de celle du sulfate à 981 cm^{-1} en fonction de la température.

Température de chauffe ($^\circ\text{C}$)	Aire de la raie de l'anatase (ua)	Aire de la raie du sulfate (ua)	Rapport A/S
25	115100	14450	7.97
400	103400	11160	9.27
500	75950	7440	10.21

TABLEAU II.4 Evolution de l'aire des raies de l'anatase à 144cm^{-1} et du sulfate à 981 cm^{-1}

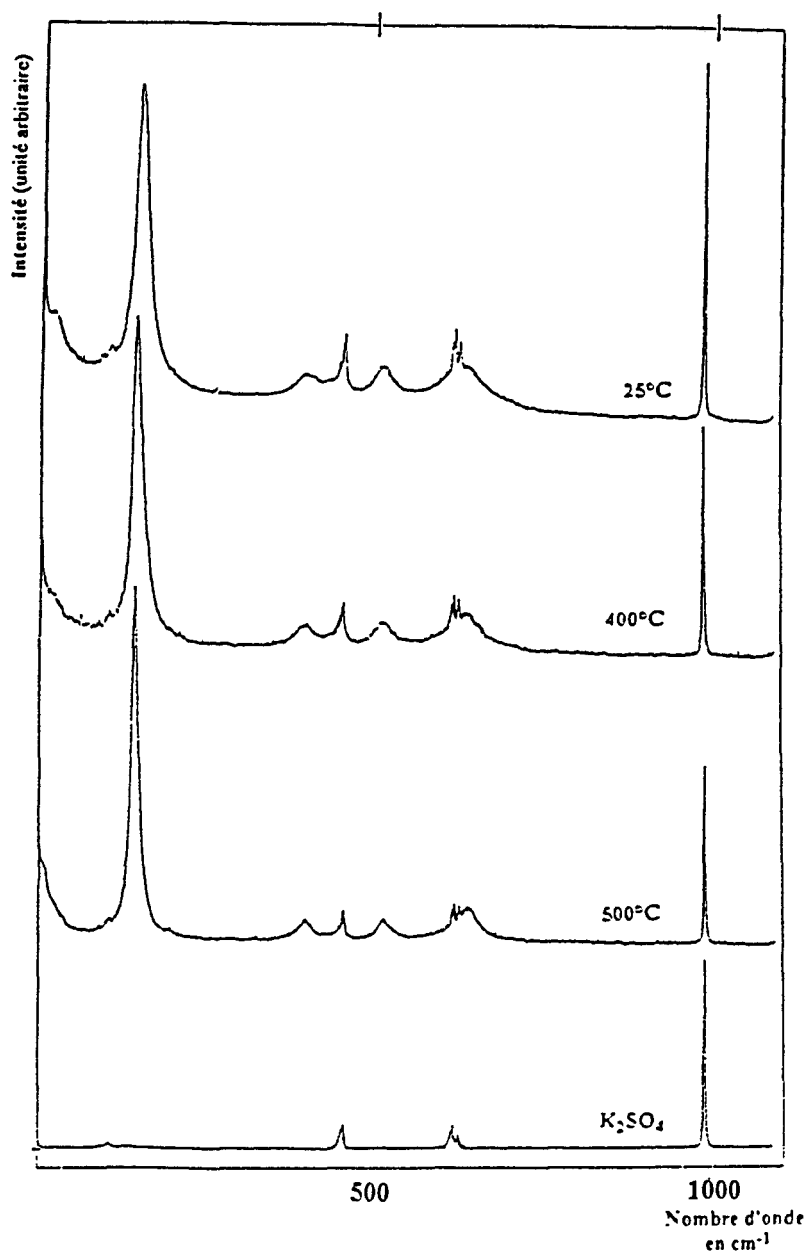


FIGURE II.14 Evolution du spectre Raman en fonction de la température pour le mélange point H et K₂SO₄ (Res: 0.9 cm⁻¹)

On observe une augmentation de l'aire de la raie de l'anatase de 16% à 400°C et de 28% à 500°C par rapport à l'aire observée à température ambiante. Notons que la bande de basse fréquence (25 cm⁻¹) est présente sur le spectre de l'échantillon chauffé à 400°C; sur le spectre du produit chauffé à 500°C, celle-ci semble déplacée vers les basses fréquences (13 cm⁻¹).

Si l'on utilise l'équation proposée par M. Bathat et al (9), reliant la fréquence de cette bande au diamètre moyen des nanocristallites, celui-ci passerait de 60Å à 400°C à 120Å à 500°C. Ces mêmes auteurs signalent que l'amorphe est caractérisé par l'élargissement du pied de la raie E_g (ν₆) de l'anatase.

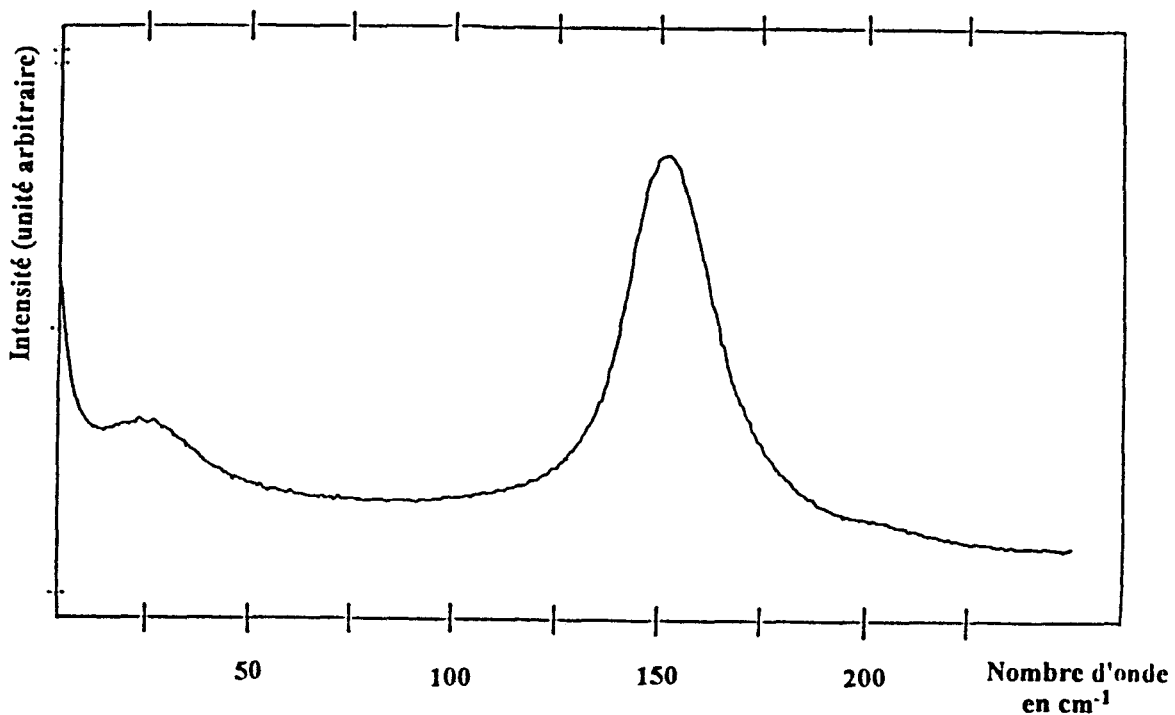


FIGURE II.15 Caractérisation des nanocristallites (Res: 0.9 cm⁻¹)

Dans notre étude, nous travaillons avec du dioxyde de titane pratiquement pur, ne contenant principalement que de l'eau et des sulfates, l'augmentation de la quantité d'anatase ne peut donc provenir que d'une espèce résultante de la combinaison du dioxyde de titane et de l'eau. Cependant celle-ci n'est pas détectée en diffraction X puisque seules les raies attribuables à l'anatase ou au rutile sont observées (8,11). Tous les auteurs qui ont étudié l'hydrolyse des solutions sulfuriques et chloriques de titane parlent d'une forme hydratée du dioxyde de titane, cependant aucun n'a donné une formule exacte du produit. Ils l'appellent "dioxyde de titane hydraté" (HTD ou Hydrated Titanium Dioxyde).

3 - étude de TiO_2 hydraté

Afin de caractériser "l'oxyde de titane hydraté", $\text{TiO}_2, x \text{H}_2\text{O}$, nous avons préparé les deux oxyhydrates (ou hydrates d'oxyde) de titane connus : $\text{TiO}_2, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{TiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$. Tous deux sont synthétisés par addition d'un hydroxyde alcalin à une solution de sel de titane IV (14).

Le premier est formé par addition à froid de soude ou de potasse à une solution de sel de titane IV; c'est un hydrogel de formule $\text{TiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ou encore plus riche en eau, appelé acide orthotitanique. Le second est obtenu de la même manière mais à ébullition. C'est un solide granuleux de composition $\text{TiO}_2, \text{H}_2\text{O}$ appelé acide métatitanique. Le premier donne facilement le second par dessiccation.

Ces hydrogels ont été étudiés, en particulier leurs propriétés radio-cristallographiques, par Gutbier et al ainsi que Weiser et al (15,16).

Nous avons donc synthétisé ces deux composés à partir du protocole indiqué dans la littérature. Le tétrachlorure de titane pur est dilué au tiers avec de l'eau distillée. La solution obtenue est neutralisée par de la soude 5N soit à froid, dans un bain marie à 0°C pour former l'acide orthotitanique, soit à chaud (80°C) pour former l'acide métatitanique.

a - Etude du composé obtenu par hydrolyse à froid

Le produit est un hydrogel blanc qui prend en masse vers $\text{pH}=5$. Il est filtré et lavé à l'eau distillée de manière à éliminer au maximum le chlorure de sodium formé. La figure ci-après présente les spectres Raman du produit brut, du produit séché à 105°C , à 180°C pendant une nuit et chauffé à 300 et 500°C pendant deux heures.

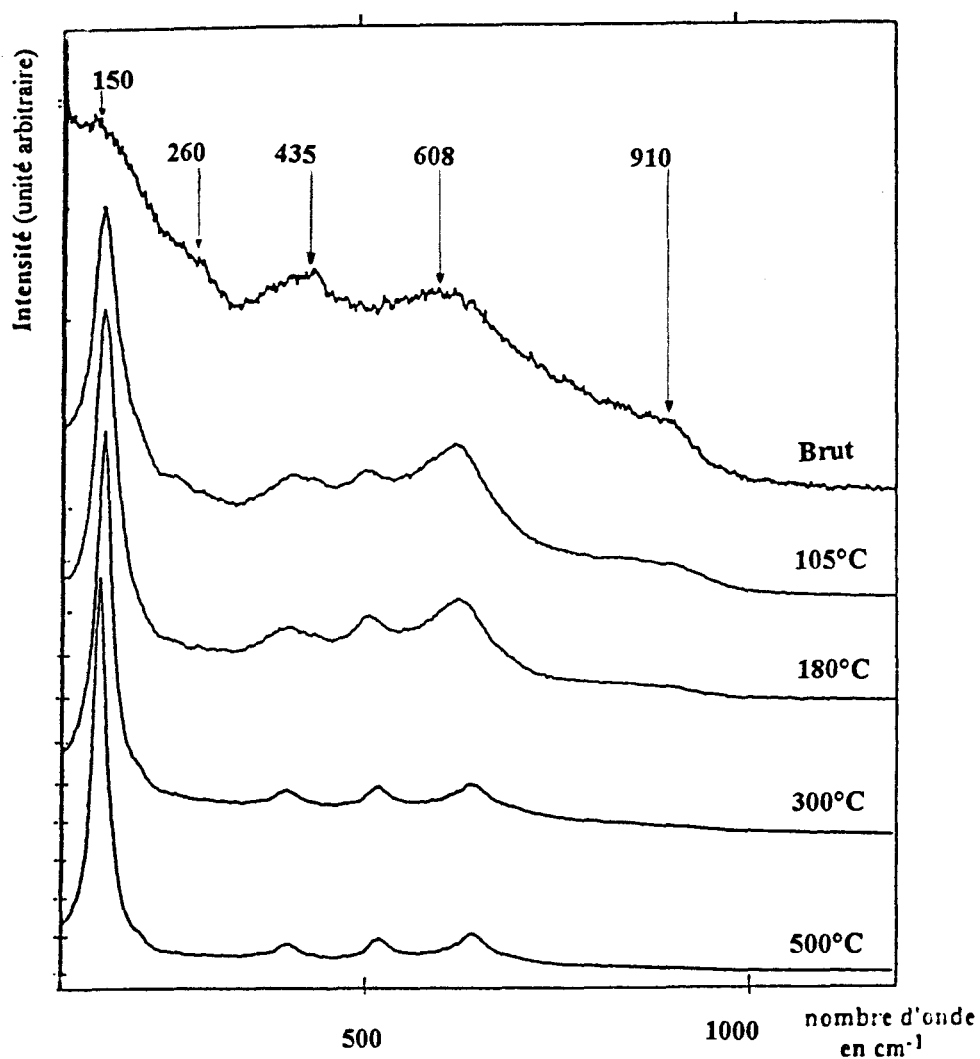


FIGURE II.16 Evolution du spectre Raman de l'hydrogel brut, chauffé à 105 , 180 , 300 et 500°C entre 100 et 1100 cm^{-1} (Res: 6.7 cm^{-1})

Le spectre de l'hydrogel brut présente cinq bandes très larges à 150, 260, 435, 608 et 910 cm^{-1} ainsi qu'une bande large à 3450 cm^{-1} et un épaulement à 3270 cm^{-1} .

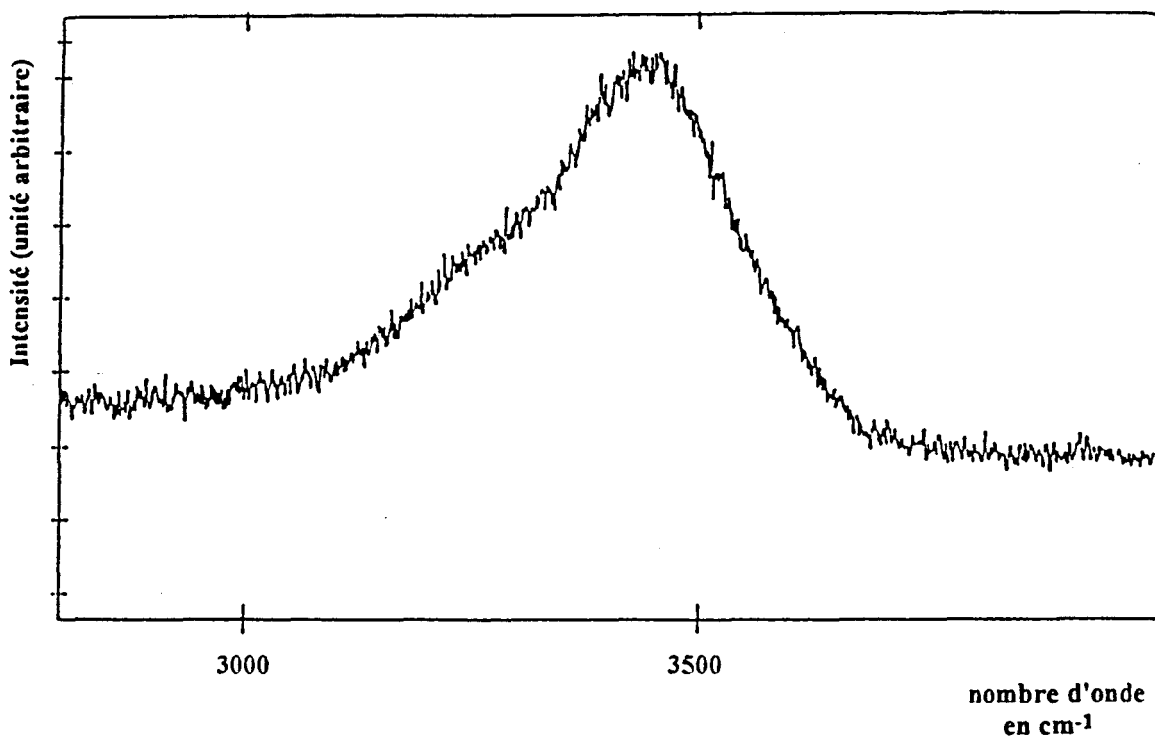


FIGURE II.17 Spectre Raman de l'hydrogel obtenu par hydrolyse à froid entre 2800 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} (Res: 6.7 cm^{-1})

Sur les spectres du produit chauffé à 105°C et 180°C, on note une raie de forte intensité à 150 cm^{-1} et trois bandes plus faibles à 398, 515 et 628 en plus des bandes à 260, 435 et 910 cm^{-1} (à peine visibles sur le spectre du produit chauffé à 180°C). Ces raies permettent d'affirmer que nous avons dès 180°C présence d'anatase. Celui-ci semble mal cristallisé en raison à la fois d'un déplacement en fréquence et d'un élargissement de la largeur à mi-hauteur, de la raie à 150 cm^{-1} . Remarquons que l'intensité de la bande à 628 cm^{-1} semble constante sur les spectres à 105 et 180°C. Ceux correspondant aux températures 300 et 500°C sont caractéristiques de l'anatase.

Une étude Raman des précurseurs TiO_2 préparés par méthode sol-gel par Terabe et al (17) présente des spectres similaires à celui de l'hydrogel que nous avons synthétisé. Ces

auteurs suggèrent que les bandes proches de 435 cm^{-1} et 615 cm^{-1} correspondent à une structure dans laquelle le titane est entouré d'octaèdres d'oxygène avec seulement un ordre à courte distance (contrairement au rutile où à l'anatase).

La position de ces deux bandes, davantage voisines de celles caractéristiques du rutile que de celles de l'anatase suggère que les octaèdres sont reliés par leurs sommets comme dans le rutile et non par les arêtes comme dans l'anatase.

D'autre part, Terabe et al (17) observent une large bande vers 210 cm^{-1} et l'attribuent à une diffusion du second ordre ou un effet de désordre. Dans notre cas, cette bande est observée vers 260 cm^{-1} .

La présence d'une bande à 910 cm^{-1} est à rapprocher de celle observée par L. M. Sharygin (18) lors de l'étude de l'hydrolyse de TiCl_4 par addition à température ambiante de quantités croissantes d'eau. Par comparaison avec d'autres composés oxygénés du titane, il attribue cette bande à la vibration d'une liaison Ti-O plus courte dans un octaèdre déformé (19). Cette raie semble dûe à la vibration Ti-OH, comme le mentionne Sharygin (18) en faisant un parallèle avec l'étude de Burkov sur les hydroxydes de zirconium IV (20). Les deux bandes larges à 3450 et 3270 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation O-H de l'eau. En effet, le gel obtenu est mouillé par un liquide blanc. Le spectre Raman de celui-ci présente les deux mêmes bandes à 3450 et 3270 cm^{-1} ainsi qu'une bande à 1650 cm^{-1} caractéristique de la vibration de déformation de l'eau. La forme du massif $3450\text{-}3270\text{ cm}^{-1}$ est identique à celle des solutions aqueuses de NaCl publiées dans la littérature (21). Cela permet d'affirmer que nous avons présence de chlorure de sodium résiduel non éliminé par le lavage du gel. Ceci est confirmé par l'obtention d'un précipité blanc de chlorure d'argent en présence de AgNO_3 .

Une étude thermogravimétrique du produit obtenu par hydrolyse à froid puis chauffé à 105°C est effectuée entre 20 et 600°C avec une vitesse de montée en température de 1°C/mn. Celle-ci est présentée ci-dessous.

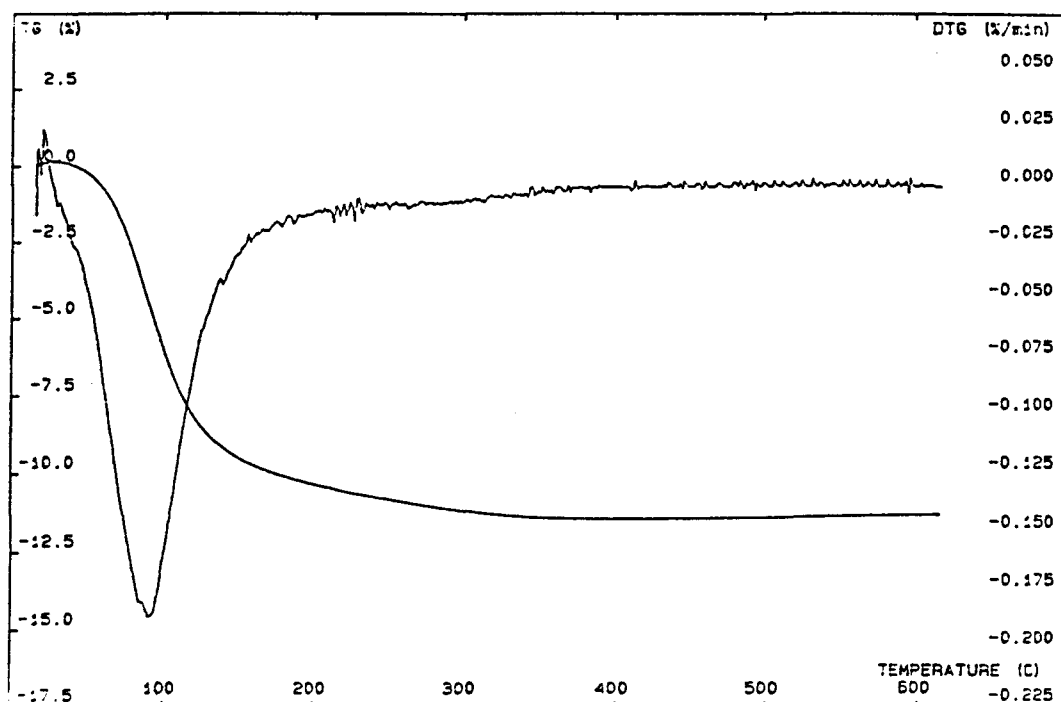


FIGURE II.18 ATG de l'hydrogel chauffé à 105°C

Le thermogramme laisse apparaître une perte de masse de 12% s'étalant de 80°C jusque 380°C, qui est dûe au départ d'eau. La formule brute du composé chauffé à 105°C correspond alors à $(1-x)\text{TiO}_2$, $0.45 \text{H}_2\text{O}$, $x \text{NaCl}$.

b - Etude du composé obtenu par hydrolyse à chaud

L'hydrolyse à chaud est réalisée de la même façon que l'hydrolyse à froid, mais en maintenant la température du système à 80°C pendant toute la durée de la neutralisation du TiCl_4 .

Le composé obtenu est un solide blanc et non un hydrogel comme dans le cas de l'hydrolyse à froid. Son spectre Raman est présenté à la page 89 figure II.19 entre 7 et 1100 cm^{-1} et figure II.10 dans la zone 2800-4000 cm^{-1} .

Les raies à 239, 442, 610 et 695 cm^{-1} sont caractéristiques du rutile (11), on observe à 110 cm^{-1} une bande, aussi observée par Ocana (22) ainsi que par Vovk (23). Celle-ci est caractéristique d'une taille de particule inférieure à 600 Å. L'intensité importante de la raie à 695 cm^{-1} est due au fait que la taille des particules est petite. En effet, plus les particules sont petites, plus cette bande est intense. Ocana et al (22) attribuent la bande à 110 cm^{-1} à un mode acoustique A_{2u} ou à un mode optique B_{1u} et la bande à 695 cm^{-1} à un mode A_{2g} , tous trois étant inactifs en Raman. La présence de ces deux bandes est expliquée par une levée des règles de sélection due à un effet de surface. La raie à 110 cm^{-1} disparaît pour des tailles de particule de l'ordre de 600Å. Remarquons que l'intensité de la bande à 610 cm^{-1} est plus faible que celle de la bande à 442 cm^{-1} , ce qui est en accord avec les observations de Vovk (23) pour des particules de petite taille. La bande à 150 cm^{-1} est caractéristique de l'anatase.

Nous observons également une bande vers 910 cm^{-1} qui semble liée à la présence de liaisons Ti-OH, comme nous l'avons vu précédemment (18).

L'observation d'une large bande dissymétrique centrée à 3450 cm^{-1} et l'absence de raie vers 1650 cm^{-1} excluent la présence d'eau. La position et la forme de celle-ci est caractéristique de la vibration d'élongation de groupements hydroxyles fortement liés par des liaisons hydrogènes.

Le composé obtenu par hydrolyse à chaud est un mélange de rutile présentant des tailles de particules de dimensions inférieures à 600Å d'anatase et de TiO_2 hydraté. La quantité de rutile est nettement majoritaire.

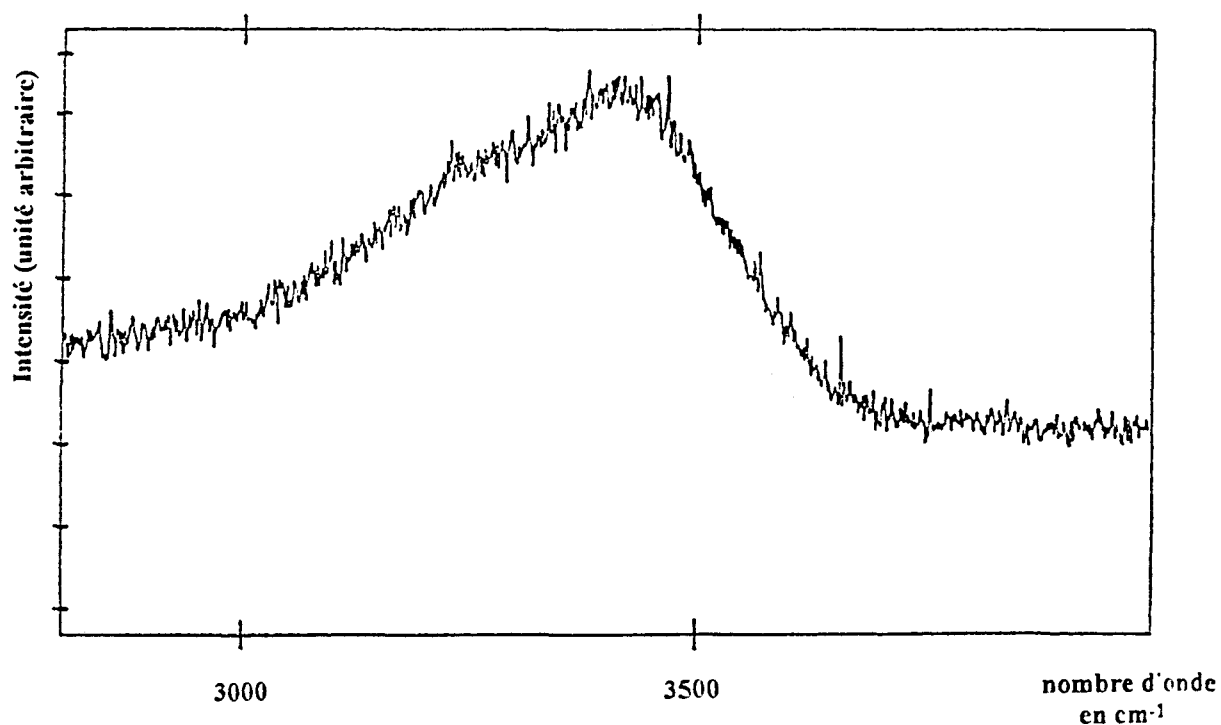
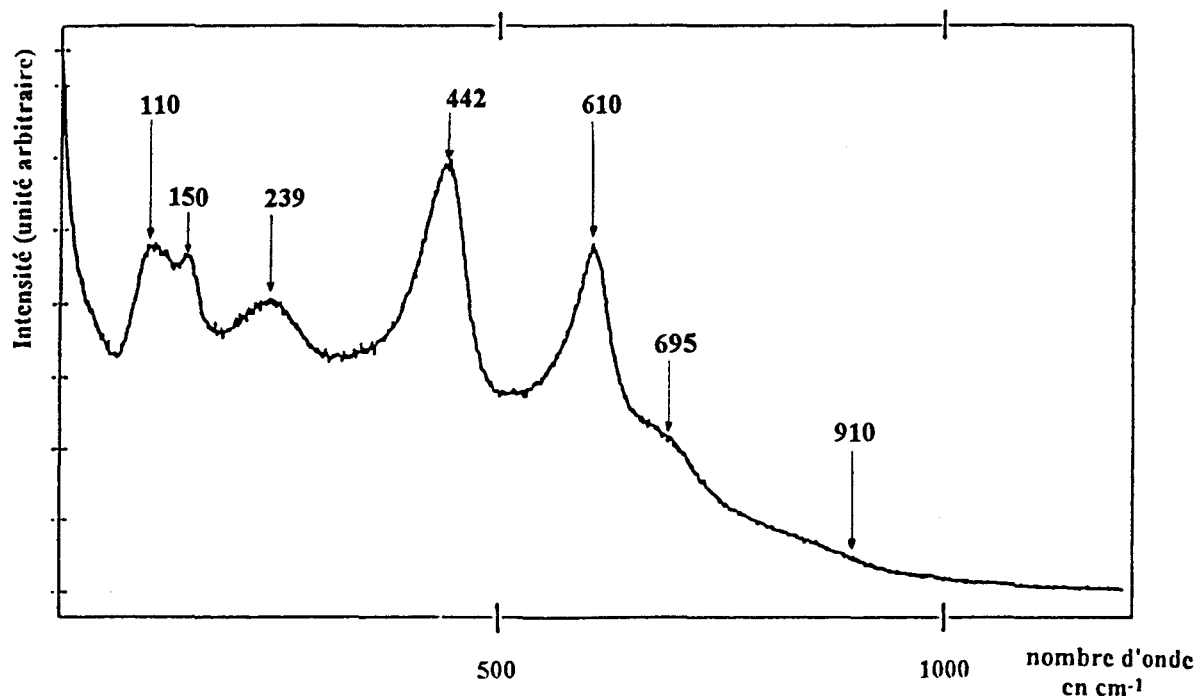


Figure II.19 et II.20 Spectres Raman du produit obtenu par hydrolyse à chaud, entre 7 et 1100 cm⁻¹ et entre 2800 et 4000 cm⁻¹ (Res: 0.9 cm⁻¹)

c - Etude des germes de calcination

En plus des deux échantillons hydrolysés à froid et à chaud, nous avons enregistré le spectre des nucléi (Figure II.21) ajoutés à la pulpe avant la calcination afin de contrôler la taille des particules. Ces nucléi sont synthétisés par neutralisation du TiCl_4 par la soude à une température intermédiaire à celle de nos deux synthèses.

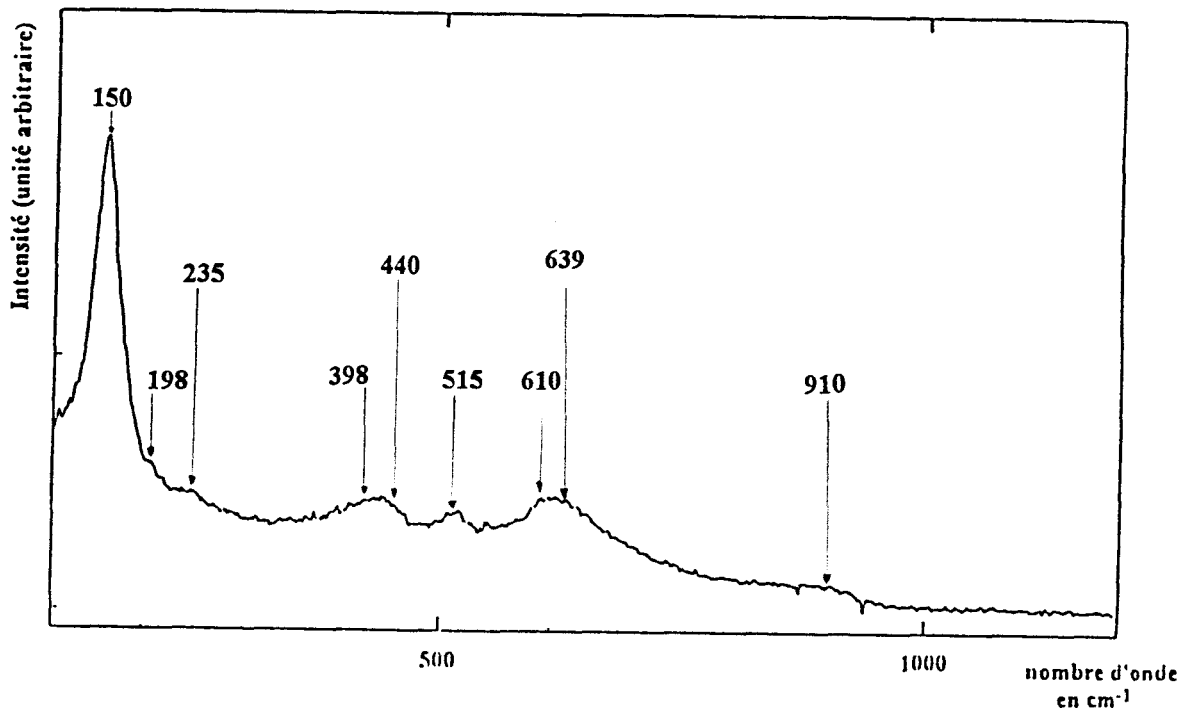


FIGURE II.21 Spectre Raman des germes de calcination

entre 100 et 1100 cm^{-1} (Res: 6.7 cm^{-1})

Le spectre Raman obtenu pour les nucléi est la superposition des spectres de l'anatase et du rutil. Les intensités relatives des bandes de l'anatase et du rutil suggèrent que la composition du mélange est d'environ 40% en anatase et 60% en rutil de la quantité de TiO_2 cristallisé. La raie à 910 cm^{-1} est caractéristique de la "forme hydratée" du dioxyde de titane. Figure II.22, après passage à l'étuve à 105°C durant une nuit, la présence d'eau contenant du NaCl est confirmée par une bande principale à 3410 cm^{-1} possédant un épaulement vers 3270

cm^{-1} . Le spectre du produit brut présente deux bandes à 3270 cm^{-1} et 3410 cm^{-1} d'égales intensités, caractéristiques de l'eau de mouillage qui est éliminée par simple chauffage à 105°C .

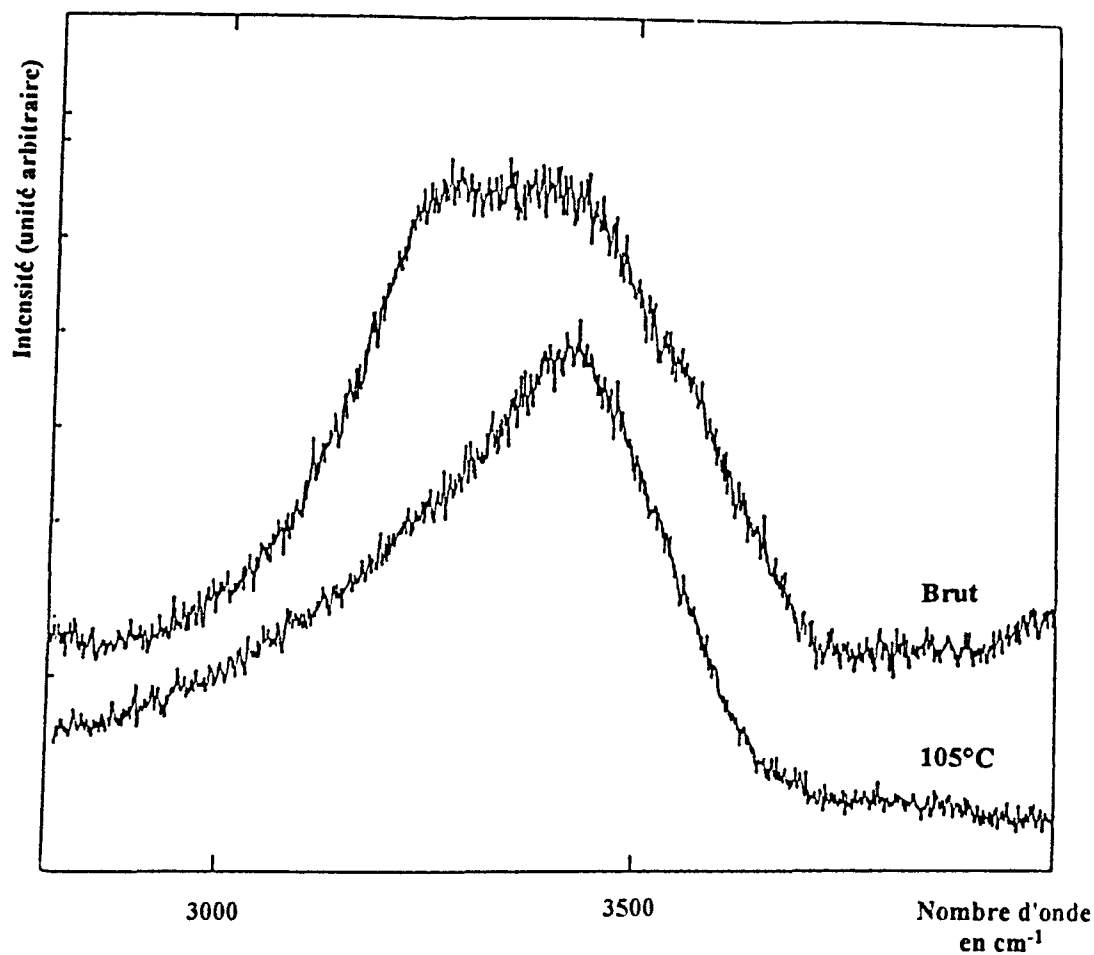


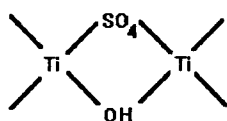
FIGURE II.22 Spectre Raman entre 2800 et 4000 cm^{-1} des germes de calcination du produit brut et du produit séché à 105°C (Res: 6.7 cm^{-1})

4 - mécanisme de l'hydrolyse

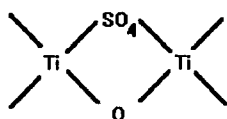
Santacesaria et al (28) ont étudié les cinétiques de précipitation du dioxyde de titane par hydrolyse de solutions sulfuriques concentrées. Ils postulent que les solutions contiennent les formes chimiques $(\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4)$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4)^+$ comme l'ont suggéré Beukenkamp et al (37).

La température d'hydrolyse oriente la réaction vers la production soit d'anatase soit de rutil.

A froid, les auteurs postulent la formation de l'espèce suivante; il y a alors formation d'anatase.



A chaud, on passe par la forme ci dessous; il y a formation de rutil.



Cette réaction d'hydrolyse s'effectue avec diminution du pH (47,48). Cela s'explique par la déprotonation de l'hydroxyle fixé sur deux titanes.

L'observation des spectres de la pulpe résultante de l'hydrolyse sulfurique ne nous a pas permis de vérifier les conclusions de Santacesaria. Cependant, nous avons constaté que la température d'hydrolyse du tétrachlorure de titane influence la réaction de la même façon.

L'hydrolyse de la solution sulfurique comme de la solution chlorique produit donc une forme hydratée du TiO_2 , de l'anatase et du rutil dont les quantités respectives sont fortement influencées par la température de réaction.

5 - Etude par spectroscopie infrarouge de l'eau fixée sur le TiO₂

L'eau et les groupements hydroxyles sont connus pour avoir des fréquences de vibration caractéristiques. Nous avons donc enregistré les spectres infrarouge des échantillons prélevés aux différents points du four entre 2700 et 4000 cm⁻¹, qui sont très intenses pour ce type de groupement. Les spectres obtenus sont présentés figure II.23 page 94.

Du point H au point A', nous observons la présence d'une bande double avec des maxima à 3230 cm⁻¹ et 3393 cm⁻¹. Celles-ci correspondent respectivement aux vibrations symétriques et antisymétriques des OH de l'eau. L'intensité de ces raies, qui cessent d'être visibles au point E, diminue dès le point A, . Elles sont caractéristiques de l'eau car nous avons présence de la bande de déformation à 1650 cm⁻¹. L'eau présente aux points B et C semble être en majeure partie due à une réhydratation du produit comme le montrent les résultats présentés ci-après.

Le tableau II.5 permet de comparer les pertes à 105°C des échantillons des points A, A', B, C, E et F immédiatement après le prélèvement et trois mois plus tard.

Points du four	Perte à 105°C (immédiate) en %	Perte à 105°C (3 mois plus tard) en %
A	6.56	6.42
A'	0	1.2
B	0	1.2
C	0	1
E	0	0
F	0	0

TABLEAU II.5 Evolution de la perte à 105°C dans le temps

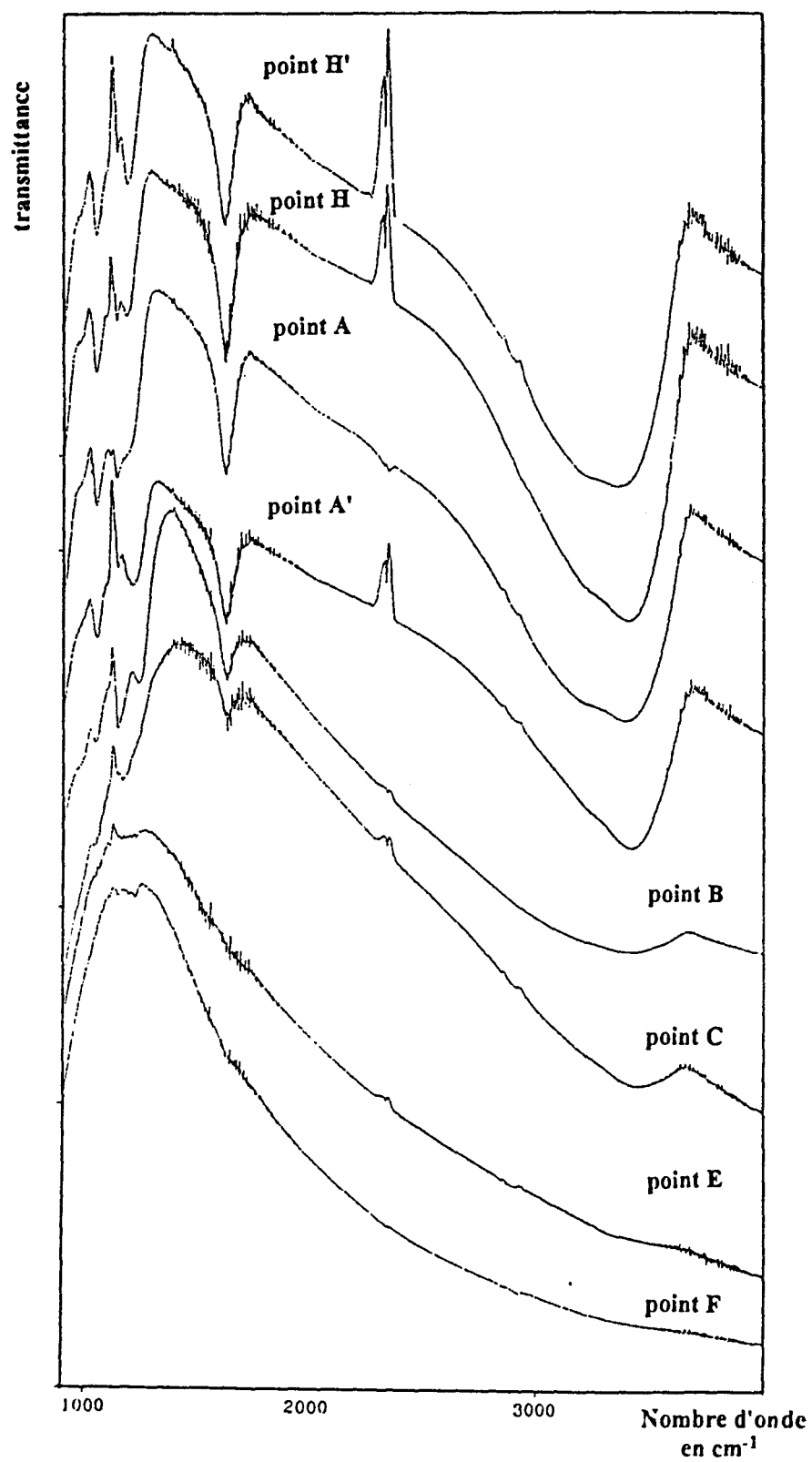


FIGURE II.23 Spectres infrarouge des échantillons prélevés
aux différents points du four (Res: 2 cm^{-1})

6 - conclusion

Cette étude par spectrométrie Raman et par diffraction de rayons X a permis de mettre en évidence la présence de TiO_2 dans la pulpe sous forme de nanocristaux d'anatase caractérisés par une bande à 25 cm^{-1} en Raman, de rutile et de TiO_2 hydraté caractérisé par la raie à 910 cm^{-1} . Cette dernière est présente aussi bien sur le spectre Raman du précipité obtenu par hydrolyse d'une solution sulfurique que sur le spectre du produit de l'hydrolyse d'une solution chlorique, ceci quelque soit la température. Lors de l'hydrolyse du TiCl_4 , la température permet d'orienter la réaction soit vers la formation d'un hydrate de titane, d'anatase ou de rutile.

Lors de la calcination, le TiO_2 hydraté se transforme en anatase entre le point A' et le point B, sa quantité de départ étant voisine de 20%. La présence de rutile dans la pulpe n'est pas due à la précipitation, mais à la présence des nucléi et aux recyclages. Il serait intéressant d'étudier les effets de la température sur les quantités respectives des produits résultant de l'hydrolyse de la solution sulfurique par comparaison avec celle d'une solution chlorique.

Le schéma ci-dessous récapitule l'évolution du TiO_2 lors de son avancement dans le four.

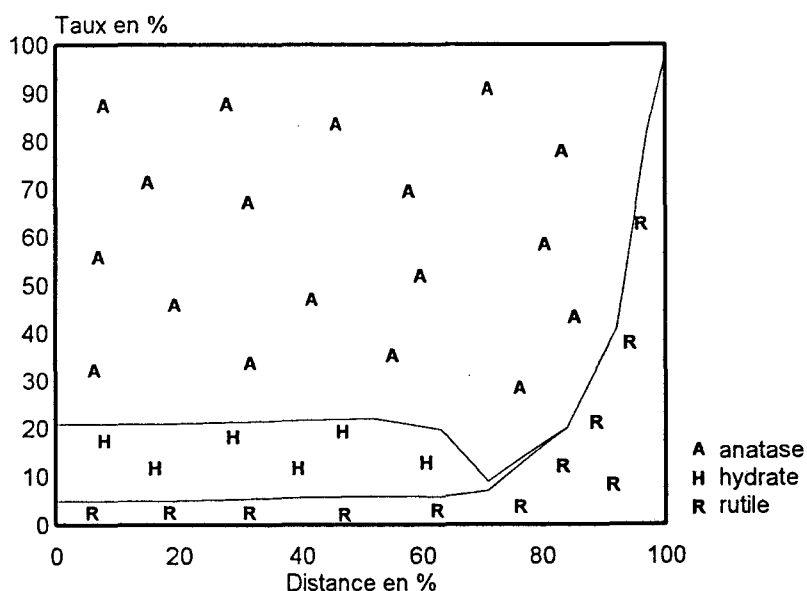


FIGURE II.24 Schéma récapitulatif des différentes formes contenues dans le calcinateur

IV - ETUDE DES SULFATES

Après digestion dans l'acide sulfurique de la matière première contenant le sel de titane IV, l'ensemble est solubilisé dans l'eau.

Il est communément admis que la solution obtenue est un mélange de sulfate de fer et de sulfate de titane ou titanyle. Le sulfate de fer, très soluble dans l'eau (400g/l), est éliminé par simple lavage après l'étape d'hydrolyse. Nous obtenons alors du dioxyde de titane combiné à de l'eau et des sulfates, la quantité de sulfate de fer étant inférieure à 15 ppm.

Avant calcination, l'analyse par fluorescence X de la pulpe de départ permet de mettre en évidence la présence de "sulfates" dont la quantité est proche de 7 % par rapport au TiO_2 . Ceux-ci sont éliminés progressivement à partir du point A' jusqu'à la sortie du calcinateur où leur taux est d'environ 0.2 %.

Toutefois, ces sulfates ne semblent pas inclus dans une structure de type $\text{TiO}_2 \cdot x \text{SO}_3 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ puisque toutes les raies visibles en diffraction de rayons X des échantillons prélevés aux différents points du calcinateur, sont caractéristiques de l'anatase et du rutile (13).

Avant d'être éliminé sous forme de SO_3 , les "sulfates" ont une influence notable sur la cinétique de calcination, puisqu'ils inhibent la transformation anatase-rutile. Pour mieux comprendre leur influence, il est donc nécessaire de connaître sous quelle forme ils sont présents. Actuellement, ceux-ci ne sont caractérisés que quantitativement par des données gravimétriques et de fluorescence X.

1- Spectres Raman des échantillons prélevés aux différents points du four

Lorsque l'on observe le spectre Raman de la pulpe, c'est à dire de l'échantillon avant son introduction dans le calcinateur (figure II.25), cinq raies attribuables à l'anatase sont observées à 151, 398, 515, 639 cm^{-1} et à 198 cm^{-1} (8) sous forme d'un épaulement, et deux raies à 440 cm^{-1} et 610 cm^{-1} (11) à peine visibles, qui correspondent au rutile. On note la présence d'une faible bande dans la région des 1000 cm^{-1} , région qui correspond aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons S-O des sulfates.

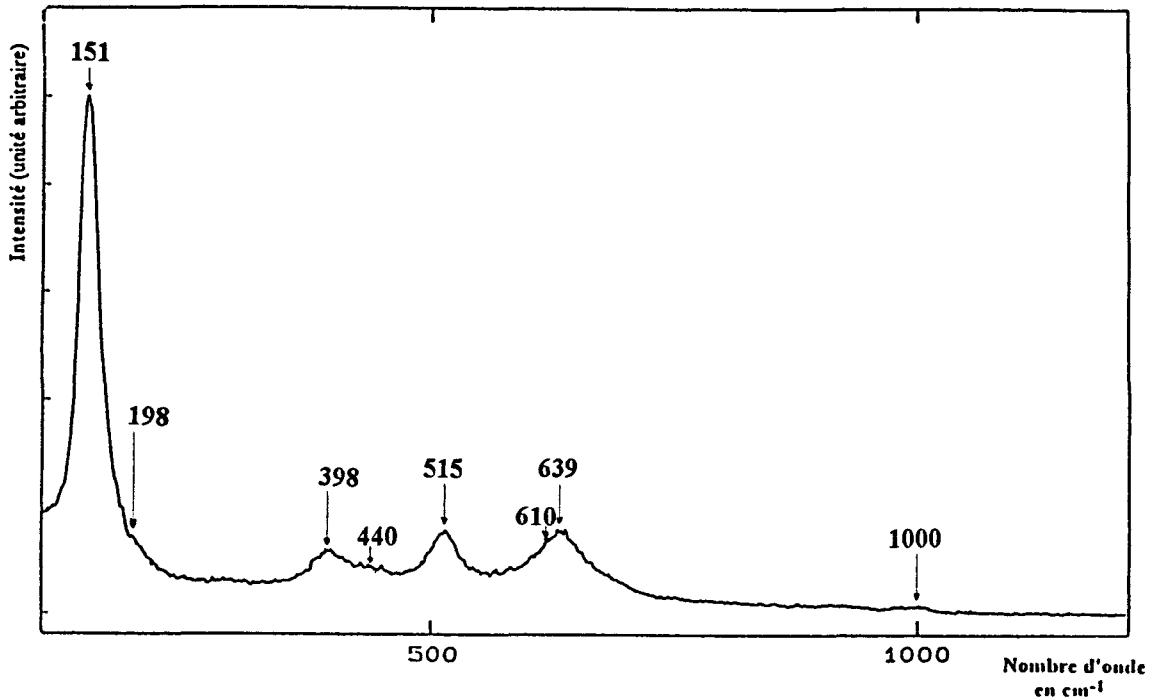


FIGURE II.25 Spectre Raman de la pulpe entre 100 et 1100 cm^{-1} (Res: 6.7 cm^{-1})

Sur les figures II.26 et II.27 (pages suivantes) sont respectivement présentés les spectres Raman et infrarouge des échantillons prélevés aux différents points du four ainsi que celui de la pulpe dans la région supérieure à 800 cm^{-1} .

Sur le spectre Raman de la pulpe et de l'échantillon H, on observe une large bande vers 902 cm^{-1} , deux raies à 982 et 1000 cm^{-1} , ainsi qu'une large bande, de faible intensité vers 1045 cm^{-1} . L'intensité de la raie à 982 cm^{-1} décroît lorsque l'on passe de l'échantillon H à l'échantillon A, alors que celle de la raie à 1000 cm^{-1} reste constante jusqu'au point A, et celle à 1045 cm^{-1} jusqu'au point B.

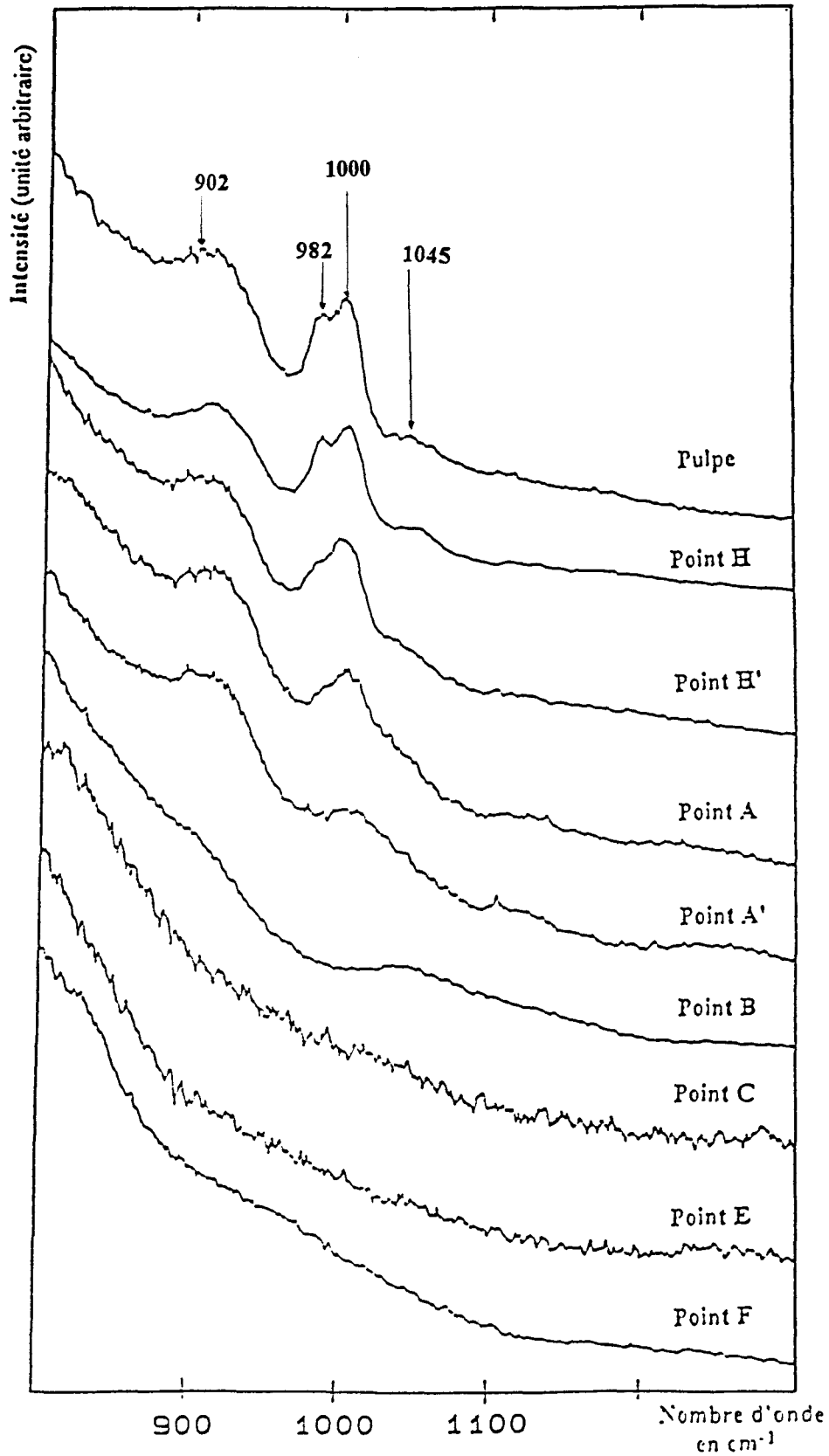


FIGURE II.26 Spectres Raman des échantillons prélevés aux différents points du four entre 800 et 1300 cm^{-1} (Res: 6.7 cm^{-1})

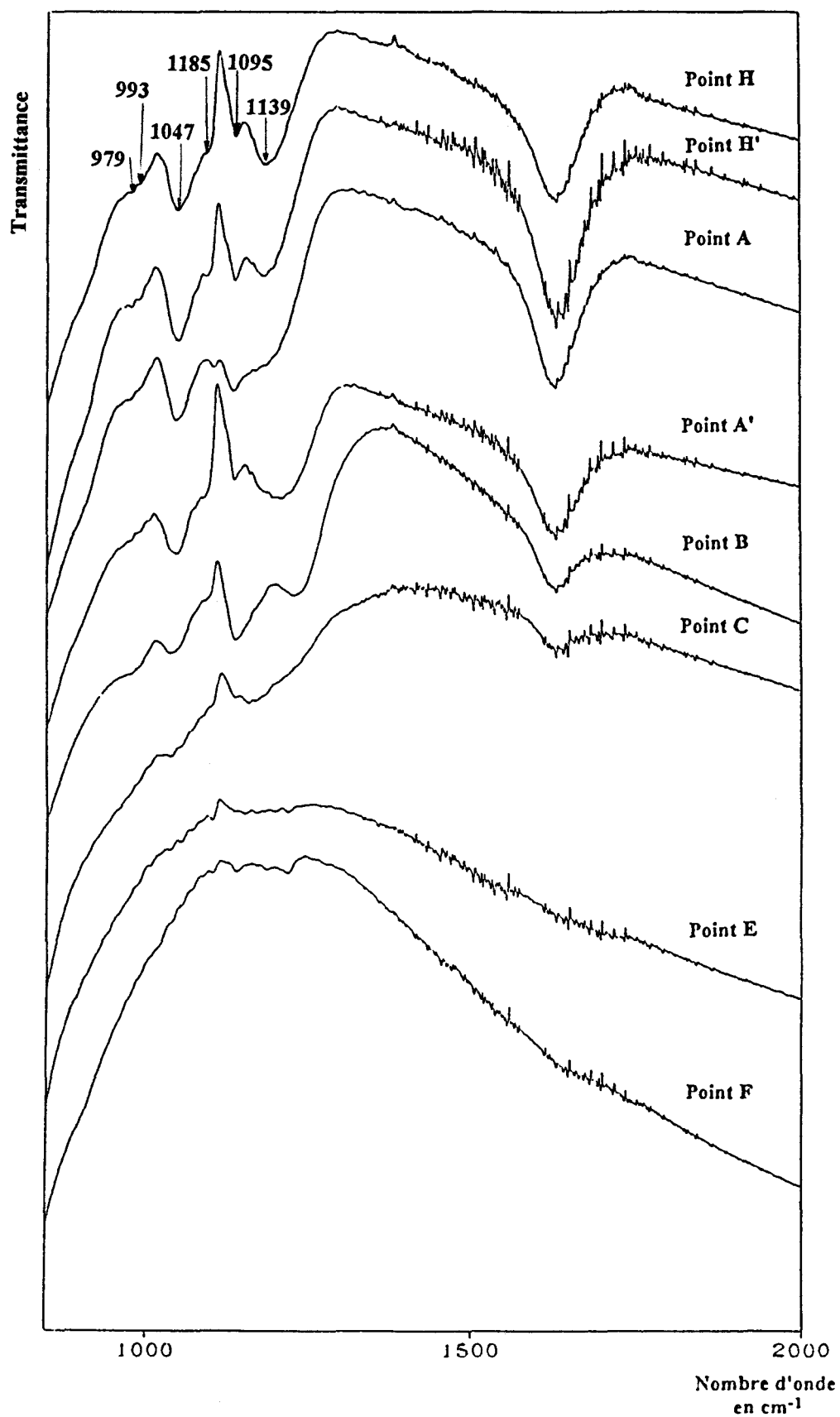


FIGURE II.27 Spectres infrarouge des échantillons prélevés aux différents points du four entre 800 et 2000 cm^{-1} (Res: 2 cm^{-1})

Sur le spectre infrarouge, on note la présence de deux raies très faibles à 979 et 993 cm^{-1} . La première est présente jusqu'au point A et la seconde jusque B. On observe ensuite quatre raies à 1047, 1095, 1139 et vers 1185 cm^{-1} . Ces raies restent présentes jusqu'au point B avec des intensités et des nombres d'onde variables. Au point C, il ne subsiste que deux raies à 1040 et 1165 cm^{-1} .

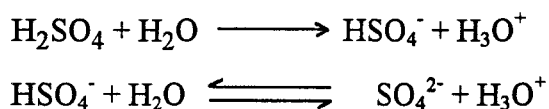
Afin de faciliter l'attribution de ces différentes raies, nous avons :

- étudié le système $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
- enregistré le spectre du sulfate de titanyle commercial, $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solide puis en solution dans l'eau et dans H_2SO_4 .

a - Etude du système $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$

Nous avons enregistré le spectre des solutions à 98 % , 66 % et 10 % en acide qui correspondent respectivement à des molarités égales à 18.3, 10.4 et 1!!!

L'acide sulfurique est un diacide qui se dissocie en solution aqueuse selon :



La première dissociation est totale (acide fort), à la seconde correspond une constante d'acidité de $1,2 \cdot 10^{-2}$ (31).

La figure II.28 présentée page 101 représente l'évolution du spectre Raman de l'acide sulfurique à 98 %, 66% et 10%.

Les systèmes $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ont été étudiés par Cox (29), Turner (30) et Irish et Chen (33,34).

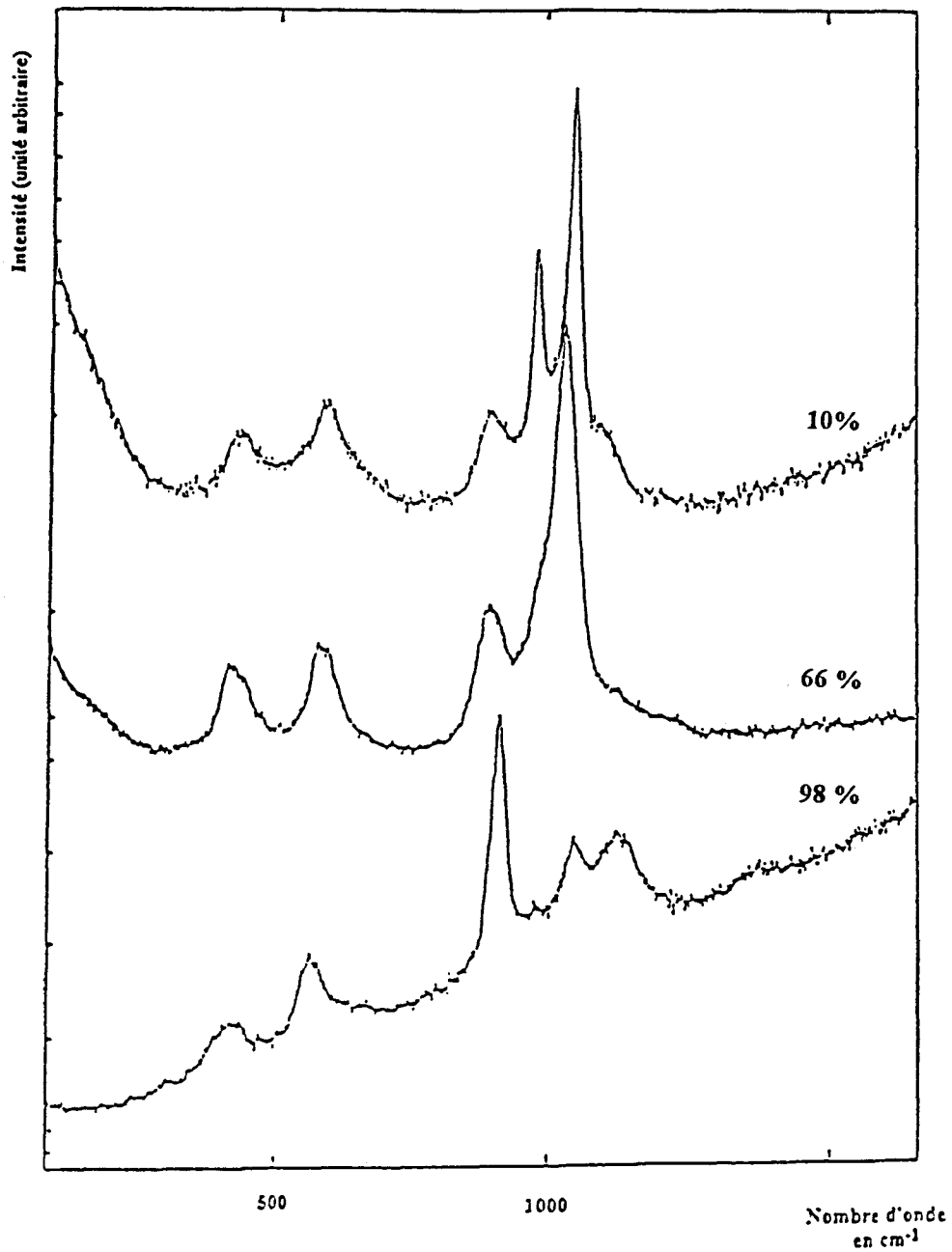


FIGURE II.28 spectres Raman des solutions d'acide sulfurique
à 98%, à 66% et à 10% (Res: 6.7 cm⁻¹)

Le tableau ci-dessous récapitule l'attribution des différentes bandes observées sur les spectres présentés figure II.28.

Nombre d'onde en cm^{-1}	Attribution
392	H_2SO_4
420	HSO_4^- et SO_4^{2-}
427-443	HSO_4^- et SO_4^{2-}
564	H_2SO_4
584	HSO_4^- et SO_4^{2-}
899	HSO_4^-
917	H_2SO_4
981	SO_4^{2-}
1034	$\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HSO}_4^-$
1049	HSO_4^-
1131	H_2SO_4
1225	HSO_4^-
1377	H_2SO_4

TABLEAU II.6 Attribution des raies Raman aux différentes espèces dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$

La concentration en ions SO_4^{2-} croit de la solution la plus concentrée vers la solution la plus diluée, en effet l'intensité des raies correspondant à cette espèce chimique augmente, en particulier la bande à 981 cm^{-1} . Notons le changement en fréquence de la bande caractéristique de l'ion HSO_4^- : 1049 cm^{-1} pour la solution la plus concentrée, 1034 cm^{-1} pour la solution à 66% en H_2SO_4 et 1049 cm^{-1} pour la solution la plus diluée. Ce déplacement vers les basses fréquences est expliqué par le fait que dans la solution de concentration 10.4 M, l'espèce HSO_4^- est essentiellement sous forme de paires d'ions de type $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HSO}_4^-$ (33).

b - Etude de $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ α - Le sulfate de titanyle dihydraté

Le spectre de $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1.8\text{H}_2\text{SO}_4$ solide (Aldrich) est présenté figure II.29.

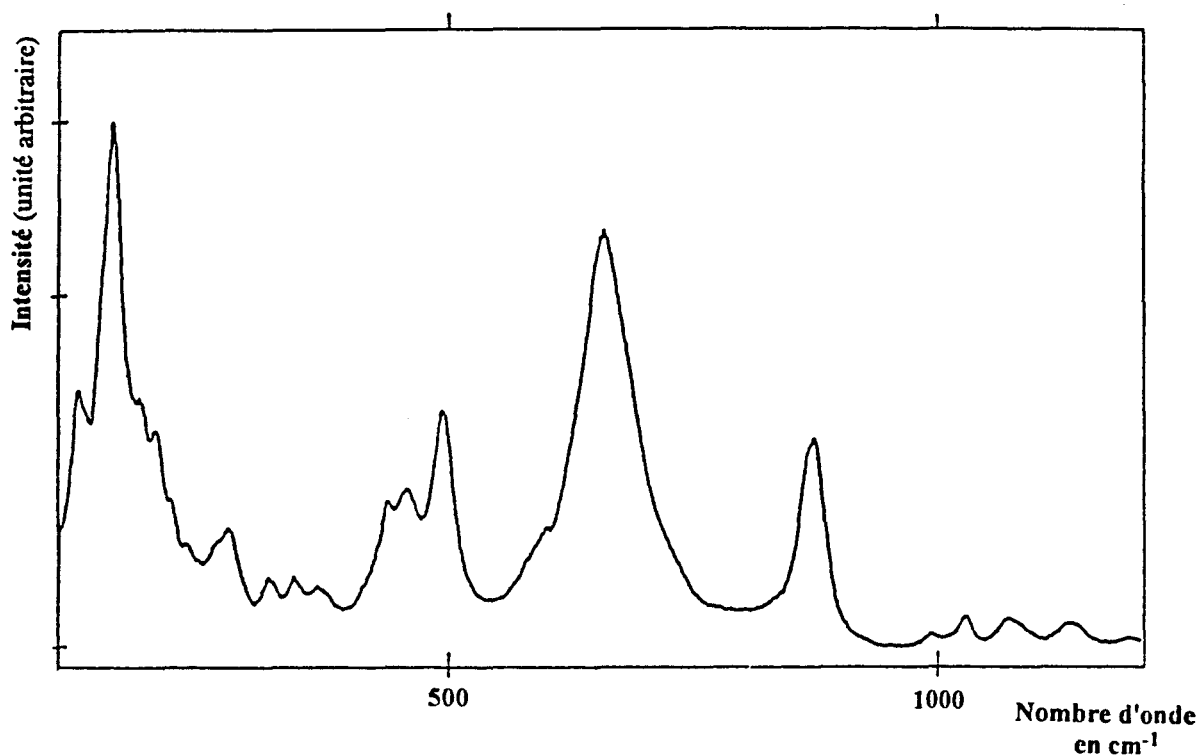


FIGURE II.29 Spectre Raman du sulfate de titanyle dihydraté (Res: 6.7 cm^{-1})

Le spectre obtenu en diffraction de rayons X, par comparaison avec la fiche ASTM, confirme bien que le solide possède une structure $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cependant la structure cristallographique exacte de l'espèce $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas connue. Nous n'avons donc pas pu faire l'interprétation complète du spectre Raman. Notons que la raie la plus intense du spectre se situe à 660 cm^{-1} . Aucune bande forte dans cette région n'est visible ni sur le spectre de la pulpe ni sur celui de l'échantillon prélevé au point H. On ne peut cependant pas exclure la présence en faible quantité du sulfate de titanyle, cette raie pouvant être masquée par le pied de la bande à 610 cm^{-1} . On peut donc dire que si $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est présent, sa quantité est très faible.

Quand on chauffe $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figure II.30, page 105), on voit successivement apparaître à 300°C une structure amorphe, à 500°C du TiOSO_4 anhydre (caractérisé par diffraction de rayons X et à 700 et 800°C de l'anatase. La déshydratation de $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en TiOSO_4 a été aussi observée par Hanrahan et Reynolds (35,36). La forme $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ n'est pas obtenue.

Remarquons que la raie la plus intense à 770 cm^{-1} du TiOSO_4 anhydre ne semble pas présente sur le spectre Raman de la pulpe.

β - Etude du sulfate de titanyle dihydrate en solution dans l'eau

Le spectre de $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ commercial dissout à saturation dans l'eau est présenté figure II.31. Dans la région des 1000 cm^{-1} , quatre raies principales à 955 , 981 , 1003 et 1050 cm^{-1} apparaissent.

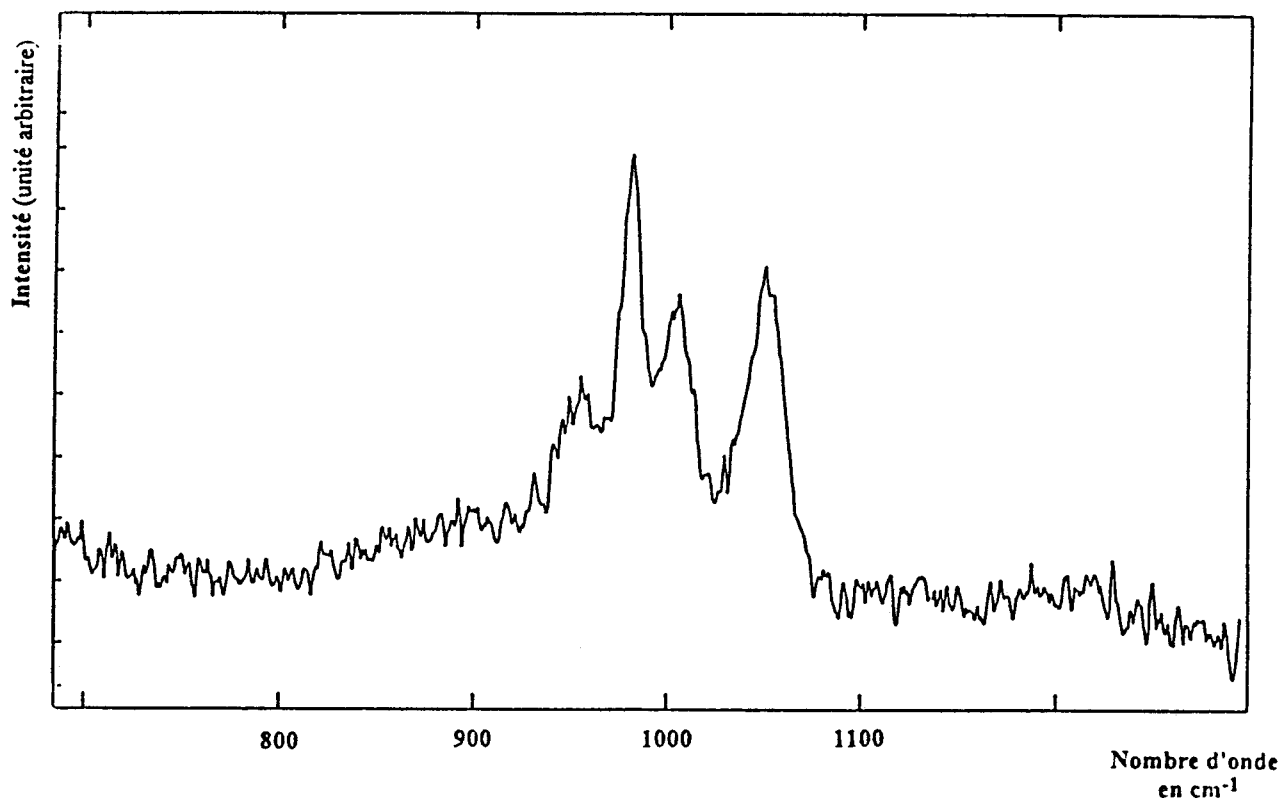


FIGURE II.31 Spectre du $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solution dans l'eau (Res: 6.7 cm^{-1})

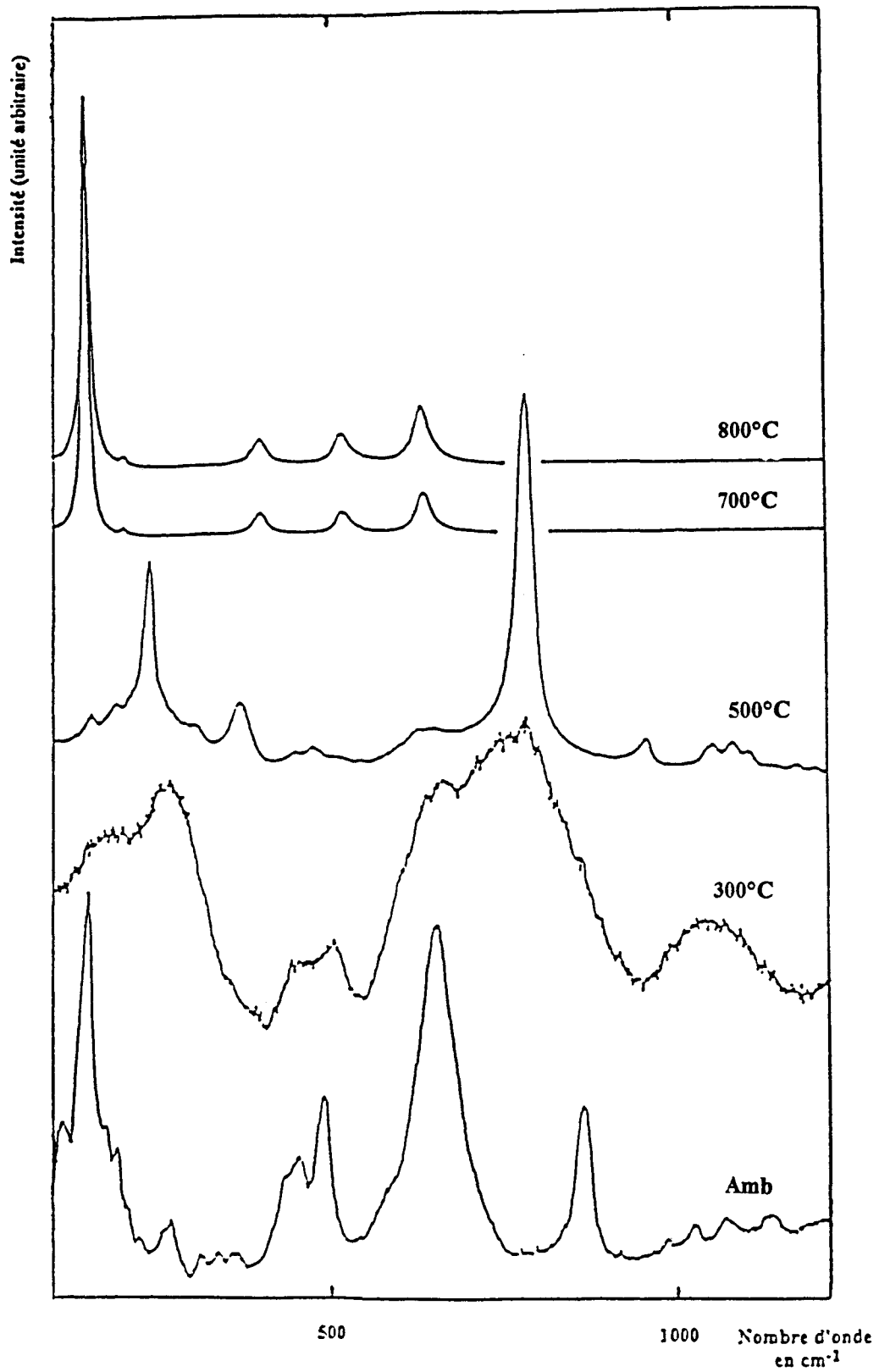


FIGURE II.30 Evolution du spectre Raman de $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a), à 300°C (b), à 500°C (c), à 700°C (d) et 800°C (e) (Res: 6.7 cm^{-1}).

Les raies à 1050 cm^{-1} et à 981 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation symétrique ν_s (S-O) des espèces HSO_4^- et SO_4^{2-} . La raie à 955 cm^{-1} correspond probablement à des sulfates sous forme de paire d'ion $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4^{2-}$ (33)

δ - Etude du sulfate de titanyle dihydrate en solution dans l'acide sulfurique

Lorsque l'on dissout $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans une solution d'acide sulfurique concentré, Beukenkamp et Herrington (37) ont montré que l'on a en majorité $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4$ et du $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ et $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4^+$.

La figure II.32 ci dessous présente le spectre du sulfate de titanyle en solution dans l'acide sulfurique à 98 %.

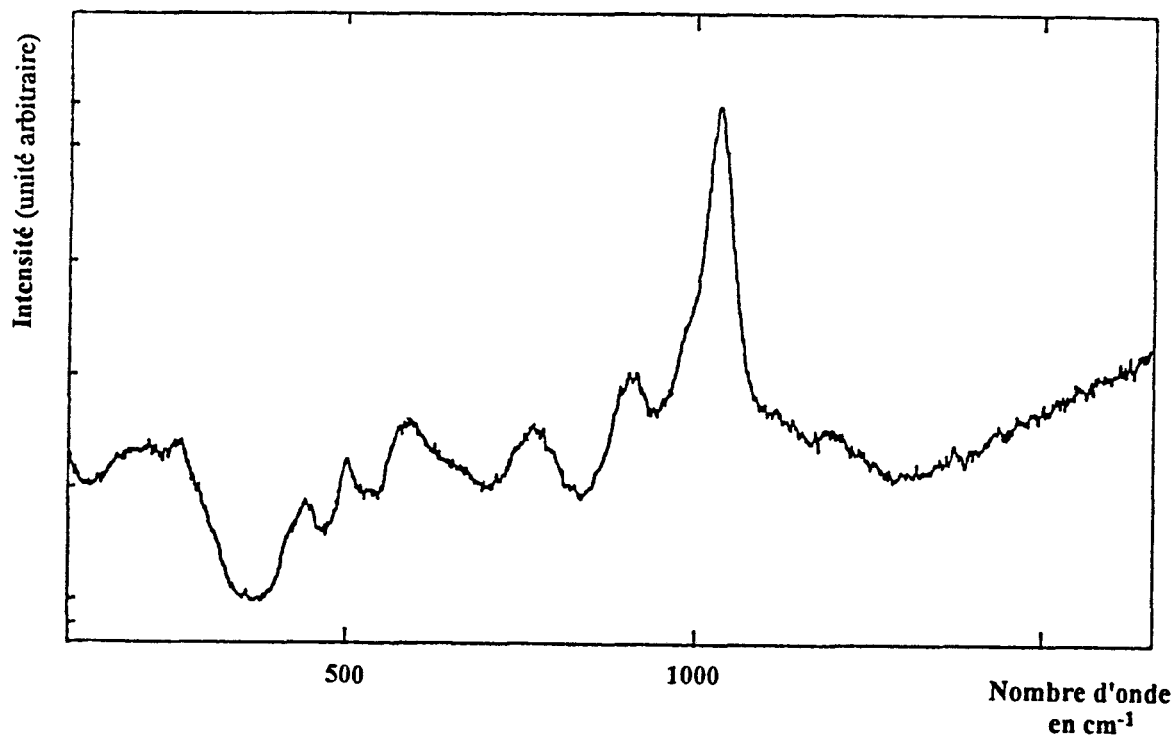


FIGURE II.32 Spectre Raman de $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissout dans H_2SO_4 à 98% (Res: 6.7 cm^{-1})

Nous observons une raie à 770 cm^{-1} attribuable à l'espèce TiOSO_4 . La raie à 1035 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation symétrique S-O dans l'édifice HSO_4^- lié. Elle peut être

attribuée à la paire d'ions $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HSO}_4^-$ dans le solvant, mais nous ne pouvons pas confirmer ou exclure la présence de $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4$.

2 - Attribution des différentes raies des sulfates observées sur la pulpe et aux différents points du four

Sur les spectres Raman présentés figure II.26 page 98, nous observons quatre bandes : 902, 982, 1000 et 1045 cm^{-1} . La bande à 902 cm^{-1} a été attribuée précédemment à la vibration d'une liaison Ti-OH. Par contre les spectres infrarouge, présentés figure II.27 page 99, sont plus complexes. Notons la présence d'une raie vers 1635 cm^{-1} qui correspond à la vibration de déformation de l'eau. Nous remarquons qu'à partir du point B sur les spectres Raman et du point C sur les spectres infrarouge, nous n'observons aucune raie attribuable à un sulfate quelque soit son type.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude par diffraction de rayons X de ces échantillons met en évidence uniquement un mélange de rutil et d'anatase. Aucun sulfate n'est détecté, que ce soit du sulfate de titanyle TiOSO_4 ou du sulfate provenant des ajouts. Nous pouvons donc conclure que les ions sulfates sont localisés à la surface des espèces chimiques constituant la pulpe.

Les raies Raman à 1045 (très faible) et à 982 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux espèces HSO_4^- et SO_4^{2-} . La présence de cette dernière sur les spectres infrarouge (de type A_1 normalement interdite en infrarouge) est caractéristique d'une distorsion de l'édifice SO_4^{2-} qui a perdu la symétrie T_d .

Cependant, la complexité des spectres infrarouge dans cette région laisse penser à un éclatement de la bande ν_3 par levée de dégénérescence dû à un abaissement de la symétrie (39,40).

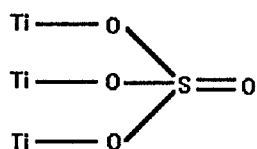
En effet, l'ion sulfate peut être lié au titane par un oxygène, deux oxygènes ou trois oxygènes. Dans le premier et le troisième cas, il possède alors une symétrie locale C_{3v} ; la bande ν_3 "éclate" en une bande de type A_1 et une bande de type E, toutes deux actives en infrarouge et en Raman. Dans le second cas, on a une symétrie C_{2v} , la bande ν_3 éclate alors en

une bande de type A_1 , une de type B_1 et une de type B_2 . Celles-ci sont toutes actives en infrarouge et en Raman. Le tableau ci-après récapitule les modes de vibration attendus.

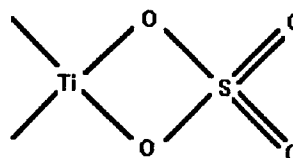
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Td	$A_1(R)$	$E(R,I)$	$F_2(R,I)$	$F_2(R,I)$
C_{3v}	$A_1(R,I)$	$E(R,I)$	$A_1(R,I)+E(R,I)$	$A_1(R,I)+E(R,I)$
C_{2v}	$A_1(R,I)$	$A_1(R,I)+A_2(R,I)$	$A_1(R,I)+B_1(R,I)$ $+B_2(R,I)$	$A_1(R,I)+B_1(R,I)$ $+B_2(R,I)$

TABLEAU II.7 Table de corrélation entre les symétries Td, C_{3v} et C_{2v}

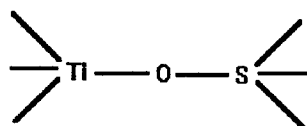
Nous pouvons donc envisager différentes structures possibles pour expliquer l'éclatement de la bande ν_3 .



Structure 1



Structure 2

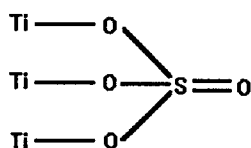


Structure 3

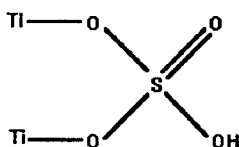
Structure 1

Saur et al (41) ont étudié la structure des sulfates de surface. Ils ont suivi par spectrométrie infrarouge, l'oxydation de H_2S ou SO_2 en présence d'oxygène sur TiO_2 anatase en atmosphère sèche ou humide. Le spectre obtenu est caractérisé par une bande étroite

d'intensité forte à 1380 cm^{-1} et d'un doublet à 1045 et 1005 cm^{-1} . Le même spectre est obtenu par l'imprégnation de TiO_2 par TiOSO_4 . Ils proposent la structure :



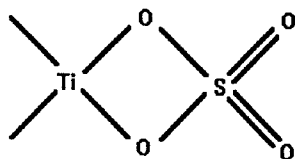
Par addition d'eau à la structure 1, on obtient la structure présentée ci-dessous.



L'absence d'une bande à 1380 cm^{-1} sur nos spectres, nous conduit à exclure cette possibilité.

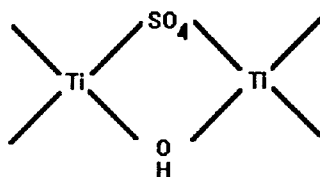
Structure 2

La structure 2 a été proposée par Hadjiivanov et al (42) :



Ces derniers ont étudié des suspensions d'anatase dans une solution d'acide sulfurique diluée. Sur les spectres infrarouge du composé chauffé à 500°C et 560°C qu'ils présentent, on observe trois raies à 1045 , 1140 et 1205 cm^{-1} .

Santacesaria et al (28) ont étudié l'hydrolyse d'une solution sulfurique de titane IV, ils proposent la structure ci-dessous voisine de celle de Hadjiivanov sans toutefois avoir fait une étude par spectrométrie vibrationnelle.



Cette structure possède une symétrie locale C_{2v} pour le groupe sulfate qui provoque la levée de dégénérescence de la bande ν_3 .

Duncan et al (43) ont effectué l'étude par spectrométrie infrarouge de TiO_2 obtenu par hydrolyse d'une solution sulfurique de titane. Ils observent la présence de deux raies vers 1040 et 1170 cm^{-1} , mais ne proposent aucune structure.

La structure 3

Elle n'est proposée dans aucunes publications néanmoins, son existence ne peut être exclue.

Sur nos spectres infrarouge présentés figure II.27 page 99, pour les premiers points du four H, H' et A, nous observons quatre raies vers 1047, 1095, 1139 et 1185 cm^{-1} . Ce nombre de raies suggère la présence de sulfates dont la symétrie peut être aussi bien C_{3v} que C_{2v} .

Sur le spectre infrarouge de l'échantillon correspondant au point B, nous observons une modification de l'intensité de la raie vers 1139 cm^{-1} ainsi que de la fréquence de vibration de la raie à 1185 cm^{-1} qui s'est déplacée à 1220 cm^{-1} . Ces changements peuvent être attribués à une modification de la structure, en particulier à la rupture de liaisons SO-Ti. Nous observons ensuite la présence au point C, d'un sulfate acide caractérisé sur le spectre infrarouge par deux raies à 1040 et 1165 cm^{-1} .

Hadjiivanov et Saur (41,42) suggèrent qu'il pourrait y avoir passage de la forme sulfate à la forme sulfate acide par recombinaison avec une molécule d'eau, cependant nous n'avons pas pu montrer de manière certaine l'existence d'un tel équilibre.

3 - Evolution des sulfates lors de l'étape de lavage avant la calcination.

La précipitation d'une solution de sulfate de titanyle permet d'obtenir du TiO_2 directement sous la forme anatase. Plusieurs lavages sont ensuite réalisés afin d'éliminer le sulfate ferreux et le plus possible les autres sulfates.

Ces différentes étapes de lavage sont la prélixiviation, la lixiviation et la postlixiviation.

La première et dernière étape consiste en de simples lavages à l'eau, par contre l'étape de lixiviation est un lavage avec une solution d'acide sulfurique. Sur la figure II.33 page suivante, nous présentons les spectres Raman, dans la zone $800\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$, des échantillons

correspondant aux étapes de prélixiviation avant lavage (précipité après hydrolyse), prélixiviation après lavage, lixiviation et postlixiviation après lavage.

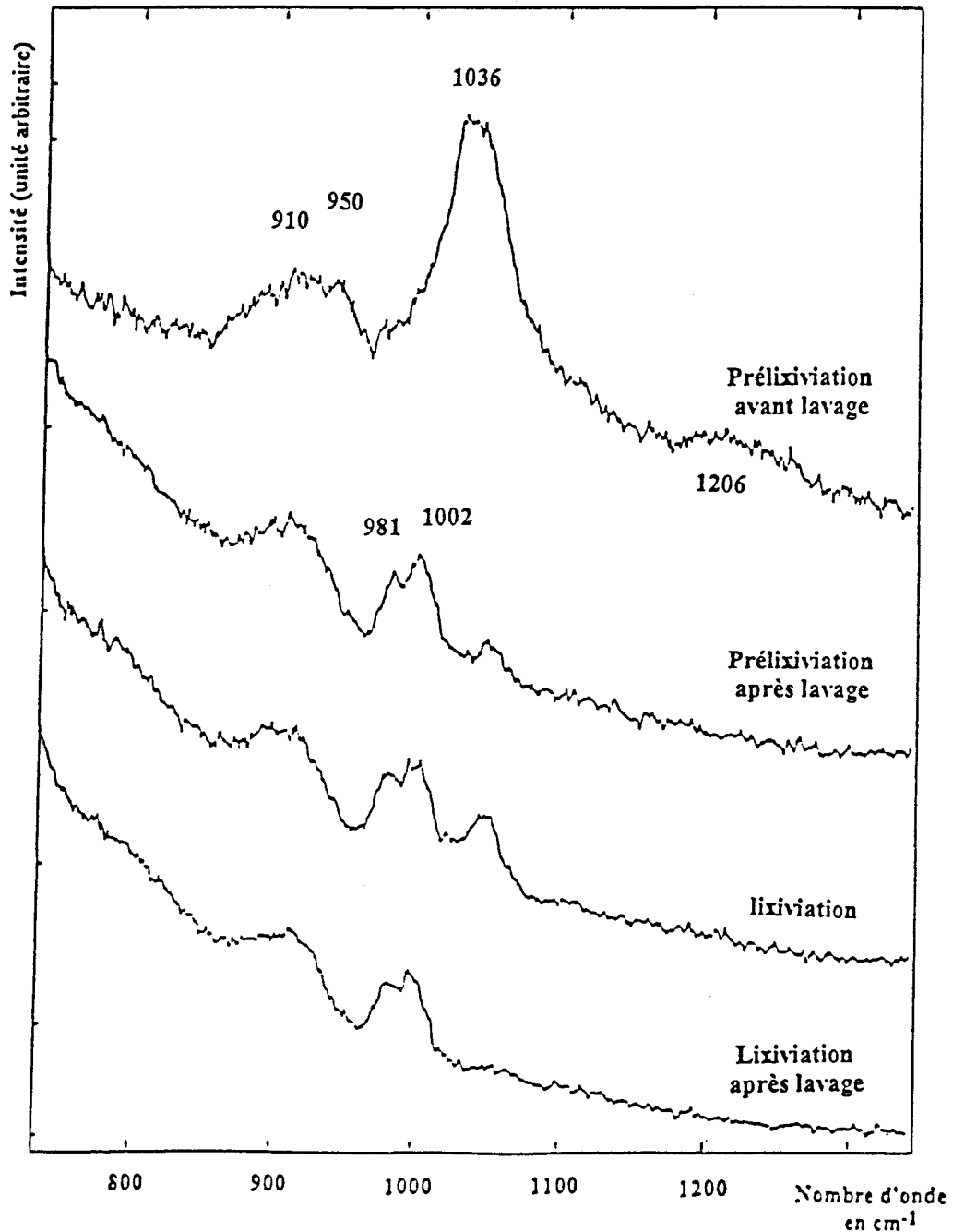


FIGURE II.33 Spectres Raman de la pulpe aux différentes étapes de lavage (Res: 6.7 cm^{-1})

Sur le spectre de départ qui correspond au stade de prélixiviation avant lavage, nous avons présence d'une raie double à $910\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$. La première est attribuable à une liaison

Ti-OH, la seconde pourrait correspondre à une vibration totalement symétrique ν_1 d'une espèce SO_4^{2-} adsorbée (45). Nous observons ensuite la présence d'une raie d'intensité plus forte à 1036 cm^{-1} et d'une raie large d'intensité faible à 1206 cm^{-1} qui sont attribuables respectivement aux vibrations ν_1 et ν_3 de l'ion HSO_4^- . La raie présente à 981 cm^{-1} apparaît en épaulement de celle à 1036 cm^{-1} . Une raie à 1002 cm^{-1} semble présente mais elle est masquée par la raie de forte intensité à 1036 cm^{-1} .

Après lavage, cinq raies à $910, 940, 981, 1002$ et 1047 cm^{-1} sont observables. Notons que la raie à 1036 cm^{-1} , se situe maintenant à 1047 cm^{-1} . Son intensité comme celle de la raie à 950 cm^{-1} a fortement diminué. Le lavage au stade de la prélixiviation permet donc d'éliminer principalement les sulfates acides ainsi que les sulfates adsorbés (45).

Au stade de la lixiviation, le spectre reste quasiment identique au précédent, nous observons juste une augmentation de l'intensité de la raie à 1047 cm^{-1} . Cela s'explique par le fait qu'on lave la pulpe par une solution d'acide sulfurique relativement concentrée. L'espèce HSO_4^- est alors majoritaire dans cette solution.

Au stade de postlixiviation après lavage, nous observons comme précédemment la présence des mêmes raies avec cependant une diminution de l'intensité de la raie caractéristique des sulfates acides à 1047 cm^{-1} .

4 - Conclusion

Après les étapes de lavage (pulpe), la majorité des sulfates semblent former des ponts entre les atomes de titane, ils sont alors sous forme de sulfates possédant des symétries C_{2v} ou C_{3v} . Ces espèces proviennent de l'étape d'hydrolyse de la solution de sulfate de titanyle. Les sulfates acides formés au cours de la même étape, sont presque totalement éliminés lors des étapes de lavage. Les sulfates ne sont pas inclus dans la structure puisqu'en diffraction X, nous ne voyons apparaître aucune raie caractéristique d'une espèce $\text{TiO}_2, x \text{SO}_3$ ou $\text{TiO}_2, y \text{SO}_3, z \text{H}_2\text{O}$. La facilité avec laquelle sont neutralisés ces sulfates suggère qu'ils sont situés à la surface des cristallites ou des particules d'anatase.

V - EVOLUTION DES TAILLES DE PARTICULE ET DE CRISTALLITE DANS LE CALCINATEUR

1 - Introduction

En fin de calcination, il est nécessaire d'atteindre une taille cristalline bien définie pour chaque application, ainsi qu'une dispersion de celle-ci la plus étroite possible afin d'obtenir des qualités pigmentaires optimales, en particulier une bonne diffusion de la lumière. L'idéal serait d'avoir une taille de particule égale à la taille des cristaux, c'est à dire d'éviter tout phénomène de frittage et de coalescence. Comme le montre le diagramme ci-dessous, le maximum de diffusion de la lumière est obtenu pour une taille moyenne de particule d'environ $0.3 \mu\text{m}$.

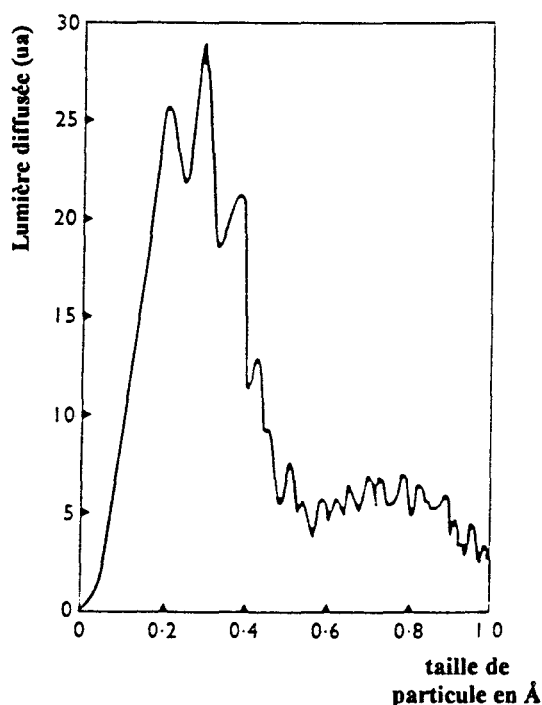


FIGURE II.34 Effet de la taille de particule sur la diffusion de la lumière par unité de volume (source interne Tioxyde)

Un cristal est l'unité élémentaire qui théoriquement ne peut plus être fractionnée par broyage, une particule peut être un cristal individualisé ou un assemblage de cristaux qui sont difficilement séparables par broyage.

2 - Influence des tailles de particule sur le spectre Raman

a - L'anatase

α - les nanocrystallites

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II de la partie II, nous observons vers 25 cm^{-1} une bande large sur les spectres des échantillons correspondant aux quatre premiers points du four (H, H', A, A'). Celle-ci est caractéristique de nanocrystallites d'anatase.

La taille de ces nanocrystallites est reliée à la position de la raie par la formule (9) :

$$\omega_0 = 0.8v / 2ac$$

Avec : - ω_0 la position de la raie en nombre d'onde

- a le rayon de la particule

- v est la vitesse du son dans le matériau

- c correspond à la vitesse de la lumière

La vitesse du son n'a pas été mesurée dans un cristal d'anatase. Par contre elle est connue pour le rutile et vaut 5900 m.s^{-1} .

Nous en déduisons une taille moyenne des nanocrystallites de 60 Å pour les échantillons correspondant aux quatre premiers points du four. Pour le point suivant, c'est à dire B, la bande de basse fréquence disparaît, ce qui indique que la taille des nanocrystallites est devenue trop importante.

β - Les particules d'anatase

Comme l'ont remarqué Hayashi (47) lors de l'étude des monocristaux de germanium, Iqball (48) pour les particules polycristallines de silicium, Ya. S. Bobovich (49), J. Mugnier (46) et M. Bahtat (50) pour les particules d'anatase, il y a non seulement modification de la fréquence de vibration mais aussi de la largeur à mi-hauteur des raies en fonction de la taille

des particules. Pour l'anatase la variation la plus nette est observée pour la raie à 144 cm^{-1} qui est attribuée à un mode de vibration E_g .

Deux explications sont données pour la modification de la fréquence de vibration

- perte de l'ordre à longue distance
- existence de contraintes dans les particules

Nous présentons figure II.35 l'évolution de la raie de l'anatase E_g à " 144 cm^{-1} " pour les échantillons prélevés aux différents points du four.

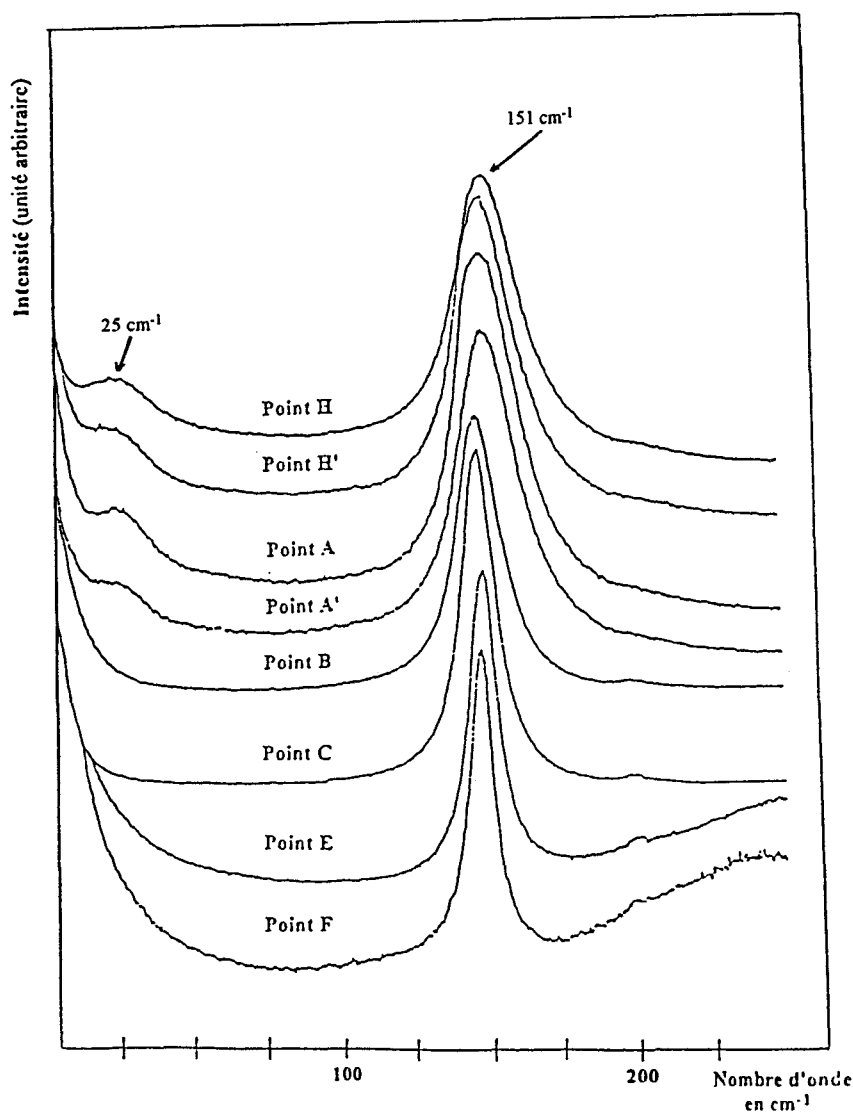


FIGURE II.35 Spectres Raman entre 7 et 250 cm^{-1} des échantillons prélevés aux différents points du four (Res: 0.9 cm^{-1})

De même, figure II.36 est portée l'évolution de la position de cette raie en fonction de l'avancement dans le calcinateur.

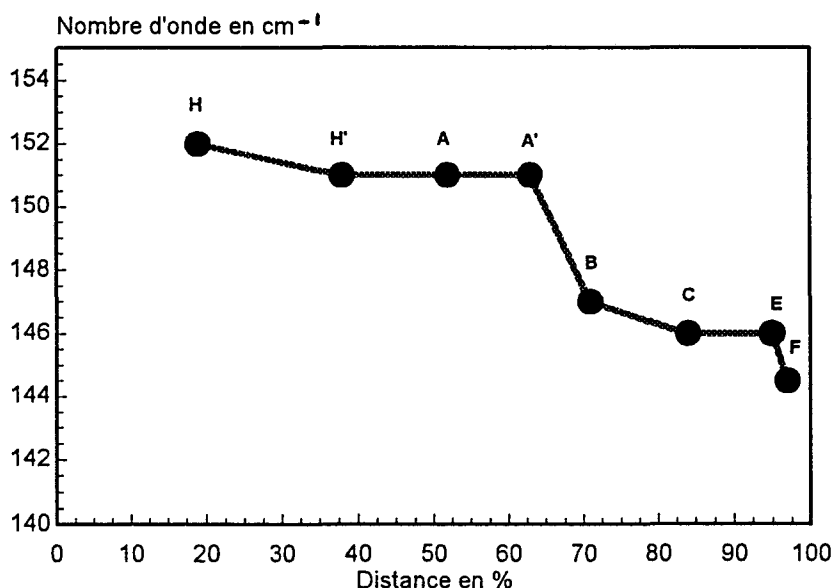


FIGURE II.36 Evolution de la fréquence de vibration de la raie E_g de l'anatase pour les échantillons des différents points du four

La position en nombre d'onde de la raie E_g de l'anatase reste relativement constante jusqu'au point A' (151 cm^{-1}). Au point B, il y a diminution brutale de celle-ci. Pour les points suivants, elle varie de façon très faible et reste voisine de 146 cm^{-1} . La modification de la fréquence semble liée à l'état de cristallisation de l'anatase. Plus la fréquence diminue, meilleure est la cristallisation.

Par contre la largeur à mi-hauteur de la raie à " 144 cm^{-1} " peut être reliée sans ambiguïté à la taille de particule. Nous présentons page suivante l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'avancement dans le four.

La taille des cristaux d'anatase mesurée selon les plans 101 par diffraction de rayons X est présentée entre parenthèses pour chaque point du calcinateur.

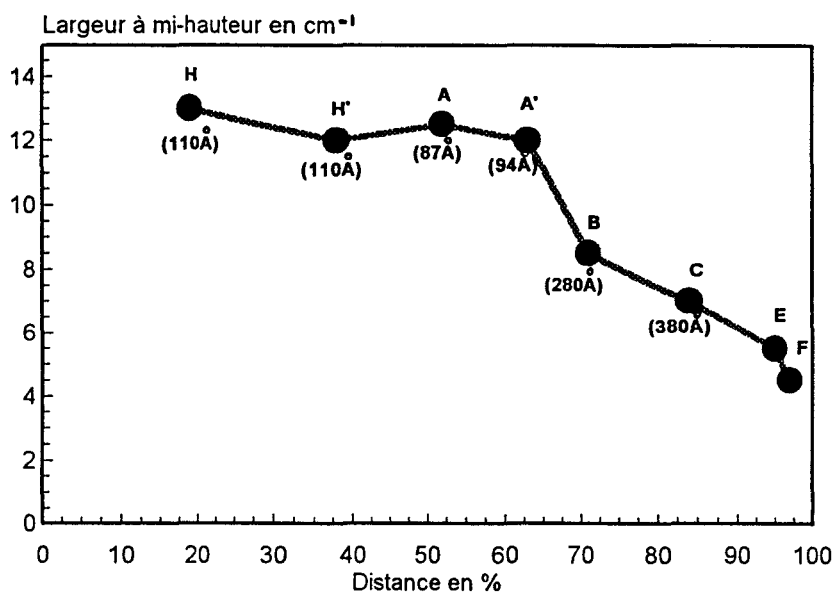


FIGURE II.37 Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie Eg pour les échantillons des différents points du four

La taille des cristaux reste à peu près constante jusqu'au point A'. Celle-ci augmente ensuite comme l'indique la diminution de la largeur à mi-hauteur de la raie à 144 cm^{-1} de l'anatase. Cette diminution de la largeur à mi-hauteur est due au fait que le cristal tend à devenir infini. En reportant les valeurs de la taille des cristallites obtenues en diffraction de rayons X en fonction de la largeur à mi-hauteur de la raie ν_6 de l'anatase, nous pouvons déterminer à partir du spectre Raman, la taille des particules d'anatase jusqu'à des valeurs inférieures au dixième de micron.

Au point F, la largeur de la raie à 144 cm^{-1} est inférieure de 1.1 cm^{-1} à celle enregistrée pour le point E. Cette valeur est à la limite de l'erreur que l'on commet lors de la détermination des largeurs à mi-hauteur.

b - Le rutile

Comme cela a été signalé dans la partie I, on observe sur le spectre Raman du rutile pour des tailles de particules inférieures à 600 \AA (22), une raie vers 110 cm^{-1} . Nous avons effectivement observé cette dernière pour un échantillon constitué de particules ayant une taille

moyenne voisine de 100 Å. Cette raie est attribuée soit à un mode acoustique A_{2u} soit à un mode optique B_{1u} . Sa présence est expliquée par un effet de surface. Celle-ci est observée quand le rapport surface / volume est suffisamment grand.

La raie à 695 cm^{-1} attribuée à un mode B_{2g} , est aussi expliquée par un effet de surface. Cependant aucune corrélation entre l'aire de cette raie et les différentes tailles de particules à la sortie du calcinateur n'a pu être mise en évidence.

En plus de ces modifications, Vovk et al (23) constatent une atténuation de la raie à 610 cm^{-1} par rapport à la raie à 441 cm^{-1} . Nous avons observé ce phénomène pour des tailles de particules de rutile voisines de 100 Å. Ils notent également l'apparition d'une nouvelle bande à 314 cm^{-1} attribuée à un mode de symétrie E_u pour des petites tailles de particules non observée dans notre cas.

3 - Etude de l'évolution des tailles de cristallite et de particule durant la calcination

a - Avant la transformation anatase-rutile

Nous avons vu au paragraphe I de la partie II, que la taille des cristallites et des particules reste égale et inchangée jusqu'au point A'. Au point B, les deux tailles sont toujours équivalentes (300 Å). L'augmentation de taille peut s'expliquer par la transformation du TiO_2 hydraté en anatase mais aussi par la réorganisation des nanocristallites en cristaux d'anatase.

Dans ce cas, la croissance des cristallites s'exprime par une loi de type :

$$\ln(D^5 - D_0^5) = f(t - t_0) \text{ comme le signale Mac Kenzie (7)}$$

avec D_0 la taille au temps t_0 et D au temps t .

Cela correspond à un phénomène de diffusion superficiel.

Cet auteur signale que le processus de croissance peut être considéré comme la migration et la coalescence des vides entre les particules, lorsque la matière (cristallites d'anatase) migre au bord et à travers ces espaces vides.

Pour étudier l'influence des ajouts sur la croissance des cristallites, nous avons "dopé" un produit de départ dont la composition est différente du nôtre avec des ajouts tel que ZnO, K₂O et P₂O₅. Ceux-ci sont ajoutés à la pulpe en solution sous forme de sulfate pour le zinc et le potassium et de H₃PO₄ pour le P₂O₅.

ZnO est un accélérateur de transformation, K₂O est un inhibiteur de transformation mais aussi un catalyseur de croissance des particules, P₂O₅ est un inhibiteur de transformation (3-6).

Le produit de départ, c'est à dire la référence contient x % de Al₂O₃, y % de K₂O, 0 % de ZnO et z % de P₂O₅.

Les différents échantillons sont chauffés simultanément à 620, 740, 770 et 785°C durant trente minutes, avant que la transformation anatase-rutile ne débute.

Le tableau ci-dessous récapitule la taille de cristallite obtenue par diffraction de rayons X et celle de particule obtenue par aire spécifique.

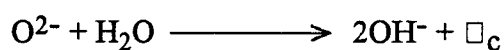
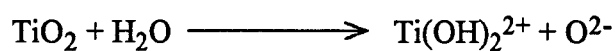
AS correspond à la taille moyenne de particule obtenue par la mesure de l'aire spécifique et DX à la taille moyenne de cristallite mesurée par diffraction de rayons X. Toutes ces tailles sont exprimées en Å.

Echantillon Température(°C)	Référence		Référence + ZnO		Référence + K ₂ O		Référence + P ₂ O ₅	
	DX(Å)	AS(Å)	DX(Å)	AS(Å)	DX(Å)	AS(Å)	DX(Å)	AS(Å)
620	186	234	183	278	181	283	179	234
740	246	309	241	338	250	344	212	309
770	273	361	291	366	279	385	259	375
785	293	385	321	406	303	428	289	410

TABLEAU II.8 Evolution de la taille de cristallites et de particules en fonction la température de chauffage et de l'ajout

Ces résultats montrent que la croissance des cristallites d'anatase semble indépendante de l'ajout. A ces températures, nous avons un début de coalescence des cristallites d'anatase puisque la taille AS > taille DX. Les tailles de particule et de cristallite semblent relativement voisines, la différence n'est que de 100Å.

Le mécanisme de croissance des cristallites d'anatase est fortement influencé, comme le signale Mackenzie (7), par la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère du calcinateur. On a alors un processus de diffusion dû à la présence de groupements hydroxyles ou d'espèce Ti-OH qui provoquent l'apparition de vacances cationiques à la surface des cristallites selon les réactions:



Deux observations expérimentales faites par Mackenzie permettent d'étayer cette hypothèse.

- les cristaux d'anatase ont des tailles peu variables jusqu'à des températures correspondant à la transformation anatase-rutile dans des conditions anhydres.

- à des températures inférieures à 600°C, le mécanisme de croissance est influencé par la pression partielle en H₂O, plus la pression est élevée, plus la taille des cristaux d'anatase est importante.

La croissance des cristaux d'anatase ne paraît pas être influencée par les ajouts, cependant l'atmosphère du calcinateur et la présence d'eau semblent jouer un rôle crucial.

b - Pendant la transformation anatase-rutile

α - Influence des ajouts sur la transformation anatase-rutile

Lors de la calcination, la présence d'ajouts modifie les cinétiques et les températures de la transformation anatase-rutile. Ci dessous figure II.36 sont présentées les cinétiques de

rutilisation, où l'on reporte le taux de rutilite en fonction de la température pour des durées de chauffage de 30 mn, pour l'échantillon de référence (Ref), avec ajout de K_2O (K), avec ajout de ZnO (Z) et avec ajout de P_2O_5 (P).

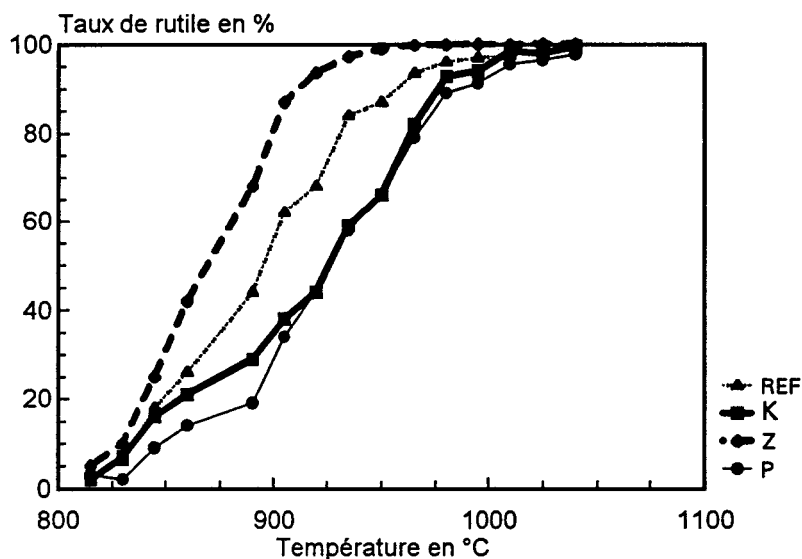


FIGURE II.38 Evolution du taux de rutilite en fonction de la température pour les différents ajouts

On obtient une teneur en rutilite proche de 97%, à 950°C en présence de ZnO , à 1010°C pour la référence, à 1025°C pour le potassium, et à 1055°C pour le phosphore .

L'influence de ces ajouts à des concentrations voisines de quelques dixièmes de % est donc très nette.

β - Influence des ajouts sur la taille de particule et de cristallite

En fin de calcination, pour des teneurs en rutilite voisines de 98%, la présence de ZnO provoque une diminution de la taille de cristallite et de particule respectivement de $0.06 \mu m$ et $0.1 \mu m$. La présence d'oxyde de potassium provoque l'augmentation de la taille moyenne de particule comme de cristallite de $0.1 \mu m$. L'apport d'oxyde phosphorique sous forme de H_3PO_4 ne modifie pas la taille moyenne des cristallites mais provoque une diminution de la

taille de particule d'environ $0.05 \mu\text{m}$. Toutes ces mesures sont comparées aux résultats obtenus pour la référence.

Ces trois exemples permettent de mettre en évidence l'influence des ajouts sur les tailles de cristallite et de particule.

Comme le signale Mackenzie (51), les ajouts vont créer des chemins de diffusion de lacunes anioniques ainsi que des liquéfactions aux joints de grains qui vont faciliter le phénomène de coalescence.

Mackenzie (52) en étudiant les différentes conditions favorisant le frittage a mis en évidence que l'atmosphère dans le calcinateur joue un rôle important pendant la transformation anatase-rutile. En travaillant en atmosphère réductrice, on amplifie le processus de frittage. Cela s'explique par le fait que l'on augmente le nombre de vacances anioniques. Le même phénomène se produit lorsque l'on travaille en atmosphère humide.

L'hypothèse d'action que l'on peut émettre à propos de l'oxyde de zinc est que celui-ci accélère la transformation anatase-rutile, ce qui ne laisse pas le temps aux tailles de particule et de cristallite d'augmenter. L'oxyde de potassium semble avoir un effet complètement inverse. L'oxyde de phosphore, inhibe la transformation anatase-rutile, il ne semble pas influencer sur la taille des cristallites, par contre il a tendance à atténuer le phénomène de coalescence.

4 - Conclusion

La croissance comme la coalescence des particules d'anatase n'est pas modifiée ou très faiblement par les ajouts tels que ZnO , K_2O et P_2O_5 . Par contre, celle-ci est principalement influencée par la présence de groupements hydroxyles. Les différentes tailles obtenues par aire spécifique et par diffraction de rayons X sont tout à fait comparables. La taille de particule et la taille cristalline sont équivalentes jusqu'au point B. Après ce point, un phénomène de coalescence des cristallites d'anatase est observé. Les ajouts ont un rôle très important sur la transformation anatase-rutile et sur la taille des cristallites et des particules durant la calcination.

En résumé la taille de cristallite pour les quatre premiers points du four est liée au phénomène de précipitation. on a présence d'agrégats de nanocristallites de 60Å. Au point B, la croissance des cristallites s'effectue à partir du TiO₂ hydraté et avec la réorganisation des cristallites. Ensuite, la croissance se fait en parallèle avec la transformation anatase-rutile.

Références bibliographiques

- 1 - J. E. LATTY
J Appl. Chem. **8**, 96-102, 1965

- 2 - V. BLECHTA, M. LAVICKA et Z. BLECHTA
Journal oil col. chem. Assoc. **50**, 495-507, 1967

- 3 - J. CRIADO et C. REAL
Journal Chem. Soc. Faraday Trans. I **79**, 2765-2771, 1983

- 4 - L. S. ANTONOVA, V. I. ZARKO, A. V. GETTE, G. M. KAZUB, V. V. PAVLOV et A. A. CHUIKO
Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal **50** (9), 947-949, 1984

- 5 - V. BLECHTA, M. LAVICKA et Z. BLECHTA
Journal oil col. chem. Assoc. **50**, 508-515, 1967

- 6 - W. F. SULLIVAN et S. S. COLE
J. of the American Ceramic Society **42** (3), 127-133, 1957

- 7 - K. J. D. MACKENZIE et P. J. MELLING
Trans J. Brit. Ceram. Soc. **73** (1), 23-27, 1974

- 8 - T. OHSAKA, F. IZUMI et Y. FUJIKI
Journal of Raman Spectroscopy vol **7** (6), 321-324, 1978

- 9 - M. BAHTAT, J. MUGNIER, L. LOU et J. SERUGHETTI
SPIE vol. **1758** Sol-Gel Optics II 173-183, 1992

- 10 - E. DUVAL, A BOUKENTER et B CHAMPAGNON
Physical Review Letters **56** (19), 2052-2055, 1986

- 11 - U. BALACHANDRAN et N. EROR
Journal of solid state chemistry **42**, 276-282, 1982

- 12 - Ya. S. BOBOVICH et M. Ya. TSENER
Opt. Spectrosc. **62** (4), 563-564, 1987

- 13 - Fiche ASTM n° 21-1272, 21-1276
- 14 - PASCAL TOME IV "TITANE" Masson, 101, 1963
- 15 - GUTBIER
Z. Anorg. Chem. 162, 87, 1927
- 16 - WEISER, MILLIGAN et SIMPSON
J. Phys. Chem. 46, 1051, 1942
- 17 - K. TERABE, K. KATO, H. MIYAZUKI, S. YAMAGUCHI, A. IMAI et Y. IGUCHI
J. Mater. Sci. 29, 1617-1622, 1994
- 18 - L. M. SHARYGIN, S. M. VOVK et V. F. GANCHAR
Russian Journal of Inorganic Chemistry 33 (7), 970-974, 1988
- 19 - M. Th. PAQUES
Spectrochimica Acta 32A, 1339-1344, 1976
- 20 - K. A. BURKOV, G. V KOZHEVNIKOVA, L. S. LILICH et L. A. MYUND
Russian Journal of Inorganic Chemistry 27(6), 804-807, 1982
- 21 - M. H. BROOKER, G. HANCOCK, B. C. RICE et J. SHOFTER
Journal of Raman Spectroscopy 20, 683-694, 1989
- 22 - M. OCANA, V. FORNES, J.V. GARCIA RAMOS et C. J. SERNA
Journal of solid state Chemistry 75, 364-372, 1988
- 23 - S. M. VOVK, M. Ya. TSENTER, Ya. S. BOBOVICH et L. M. SHARYGIN
Opt. Spektrosk 55, 795-797, 1983
- 24 - N. N. MIRONOV
Tr. Po. Khim. I. Khim. Tekhnol 85, 1963
- 25 - J. F. DUNCAN et R. G. RICHARDS
N. Z. Journal of Science 19, 171-178, 1976

- 26 - A. W. HIXSON et W. W. PLECHNER
Industrial and Engineering Chemistry Vol.25 (3), 262,1933
- 27 - A. W. HIXSON et R. E. C. FREDERICKSON
Industrial and Engineering Chemistry Vol.37 (7),678-684 , 1945
- 28 - E. SANTASESARIA, M. TONELLO, G. STORTI, R. C. PACE et S. CARRA
Journal of Colloid and interface science 111 (1), 44-53, 1986
- 29 - R. A. COX, U. L. HALDANA, K. LORALEE IDLER et K. YATES
Can. J. Chem. 59, 2591-2598, 1981
- 30 - D. J. TURNER
J. of Chem. Soc. Faraday Trans. I 70, 1346-1356, 1974
- 31 - Handbook of chemistry 1203, 1961
- 32 - S. IKAWA ,M. YAMADA ET M. KIMURA
Journal of Raman Spectroscopy vol. 6 (2), 89-91, 1977
- 33 - D. E. IRISH et H. CHEN
Journal of Physical Chemistry 74, 3796-3801, 1970
- 34 - H. CHEN et D. E. IRISH
Journal of Physical Chemistry 75, 2672-2681, 1971
- 35 - E. S. HANRAHAN
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1757-1758, 1964
- 36 - M. L. REYNOLDS et T. J. WISEMAN
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1381-1384, 1967
- 37 - J. BEUKENKAMP et K. HERRINGTON
J of Amer. Chem. Soc. 82, 3025-3031, 1960
- 38 - A. B. LUNDIN et T. V. LUZGINA et I. I. KALINICHENKO
Russian Journal of Inorganic Chemistry 31 (1), 44-46, 1986

- 39 - K. NAKAMOTO, J. FUJITA, S. TANAKA et M. KABAYASHI**
J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4904-4908, **1957**
- 40 - J. E. FINHOLT, R. W. ANDERSON, J. A. FYFE et K. G. CAULTON**
Inorganic chemistry **4** (1), 43-45, **1965**
- 41 - O. SAUR, M. BENSITEL, A. B. MOHAMED SAAD, J. C. LAVALLEY, CARL P. TRIPP et B. A. MORROW**
Journal of Catalysis **99**, 104-110, **1986**
- 42 - K.H. HADJIIVANOV et A.A. DAVIDOV**
Kinetics and catalysis **29** (2), 460-465, **1988**
- 43 - J. F. DUNCAN et R. G. RICHARDS**
N. Z. Journal of Science **19**, 185-194, **1976**
- 44 - F. LANGE, K. HADJIIVANOV, H. SCHMELZ et H. KNOZINGER**
Catalysis Letters **16**, 97-107, **1992**
- 45 - F. C. NART et T IWASITA**
J. Electroanal. Chem. **308**, 277-293, **1991**
- 46 - J. MUGNIER, B. VARREL, M. BAHTAT, C. BOVIER et J. SERUGHETTI**
Journal of Materials Science Letters **11**, 875-877, **1992**
- 47 - S. HAYASHI, M. ITO et H. KANAMORI**
Solid State Communications **44** (1), 75-79, **1982**
- 48 - Z. IQBAL, S VEPTEK, A P. WEBB et P CAPEZZUTO**
Solid State Communications **37**, 993-996, **1981**
- 49 - Ya. S. BOBOVICH et Ya. TSENTER**
Opt. Spectrosc. **53** (3), 332-333, **1982**
- 50 - M. BAHTAT, J. MUGNIER, L. LOU, C. BOVIER, J. SERUGHETTI et M. GENET**
J. Optics **23** (5), 215-222, **1992**

51 - K. J. D. MACKENZIE

Trans. Brit. Ceram. Soc. 74 (3), 77-84, 1975

52 - K. J. D. MACKENZIE et P. J. MELLING

Trans. Brit. Ceram. Soc. 74 (4), 127-134, 1975

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans la première partie de ce travail, nous avons montré que le contrôle du taux de rutile par spectroscopie Raman multicanale permet d'obtenir une précision équivalente à la mesure par diffraction de rayons X, soit environ 0.3%. Cette méthode d'analyse présente trois avantages principaux:

- seule une préparation par homogénéisation mécanique est nécessaire pour obtenir une reproductibilité satisfaisante, le pastillage dégrade la mesure et le broyage manuel à l'aide d'un mortier n'apporte aucune amélioration.

- l'étalonnage reste valable dans le temps puisque l'on travaille à partir du rapport des intensités intégrées d'une raie de l'anatase et du rutile après décomposition du spectre du mélange en raies simples. Néanmoins, il est nécessaire pour ce type de mesure d'étalonner l'appareil périodiquement. La mesure doit être effectuée à la température à laquelle on a étalonné le système de mesure afin d'éviter toute dérive des résultats et pour une température inférieure à 350°C

- c'est une méthode totalement automatisable qui peut être mise en ligne sur la chaîne de production.

Dans la seconde partie, l'étude de l'évolution de la pulpe en pigment, nous a permis de mettre en évidence la présence de TiO_2 hydraté correspondant à 20% de la masse du dioxyde de titane de départ. Cette espèce est caractérisée en spectroscopie Raman par la présence d'une raie vers 910 cm^{-1} . Le TiO_2 hydraté se transforme en anatase vers 300°C avant passer sous forme rutile à plus haute température.

La présence d'eau et de groupements hydroxyles joue un rôle néfaste sur la qualité de la calcination, puisqu'elle provoque un phénomène de coalescence tant des cristallites d'anatase que de ceux de rutile. Il serait donc intéressant lors de la précipitation, d'essayer d'obtenir un maximum de TiO_2 sous forme anatase en faisant varier la concentration de la solution de sulfate de titane de départ ou la température d'hydrolyse.

Nous avons également pu mettre en évidence la présence de différentes formes de sulfates de surface lors de la calcination. Ceux-ci sont en majorité des édifices SO_4^{2-} formant des ponts entre les ions titanes. Cependant, la forme sulfate acide est rencontrée à plus haute température, puisqu'elle n'est dégradée qu'entre 500 à 600°C. Les étapes de lavage de la pulpe avant son introduction dans le calcinateur, permettent d'éliminer les sulfates acides, mais n'ont aucune influence sur la quantité de sulfate de surface.

Pour améliorer la "qualité" de la calcination, il serait intéressant de mieux contrôler l'étape d'hydrolyse afin de limiter la quantité d'eau et de sulfates de surface contenus dans la pulpe. D'autres solutions seraient envisageables, comme la séparation des étapes de séchage de la calcination, ou encore la limitation de la quantité de vapeur d'eau contenue dans les gaz de calcination en réduisant au minimum les gaz de recyclage. Une des causes principales du phénomène de coalescence des cristallites est la présence de défauts en oxygène. Pour y pallier, il faudrait travailler sous atmosphère enrichie en oxygène.

ANNEXES

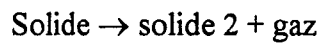
Annexe 1

L'ANALYSE THERMIQUE

1 - L'Analyse Thermique Gravimétrique

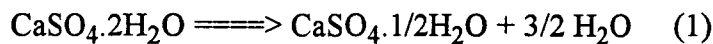
Elle correspond en général à la mesure de la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température à l'aide d'une thermobalance. On peut aussi parfois enregistrer la variation de masse pour une température fixée de l'échantillon en fonction du temps.

Lors de cette analyse, nous avons la réaction :

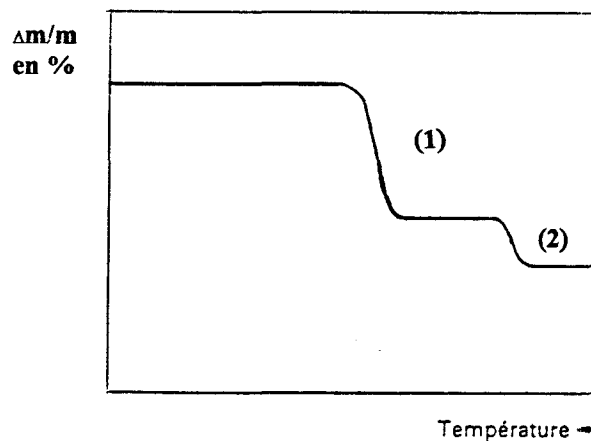
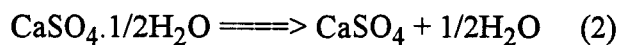


Nous présentons ci-dessous un spectre caractéristique d'une ATG correspondant à la déshydratation du gypse où est porté $\Delta m/m = f(T)$.

Comme dans le cas de l'ATD, le premier phénomène enregistré traduit la réaction suivante :



quant au second phénomène, il correspond à la seconde réaction :



2 - L'Analyse Thermique Différentielle

Cette technique permet de mettre en évidence les variations de température au niveau de l'échantillon par rapport à un corps inerte de référence. On place un couple thermoélectrique dans l'échantillon à analyser et un autre dans celui de la référence. Les variations de température enregistrées entre les deux thermocouples sont transformées en signaux électriques qui sont alors facilement mesurables.

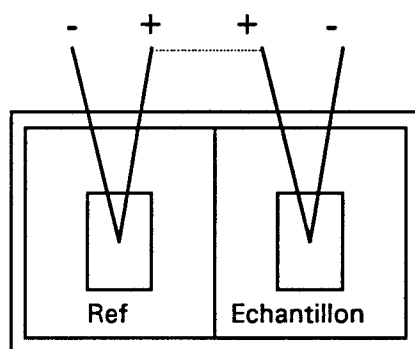
Dans le cas de l'ATD, on trace la différence de température entre l'échantillon et celle de la référence en fonction de la température de la référence.

Deux cas peuvent alors se produire :

- La température au niveau de l'échantillon diminue car le composé absorbe de l'énergie, dans ce cas nous avons un phénomène endothermique.

- La température au niveau de l'échantillon augmente, nous sommes alors en présence d'un phénomène exothermique dû à la libération d'énergie par le composé.

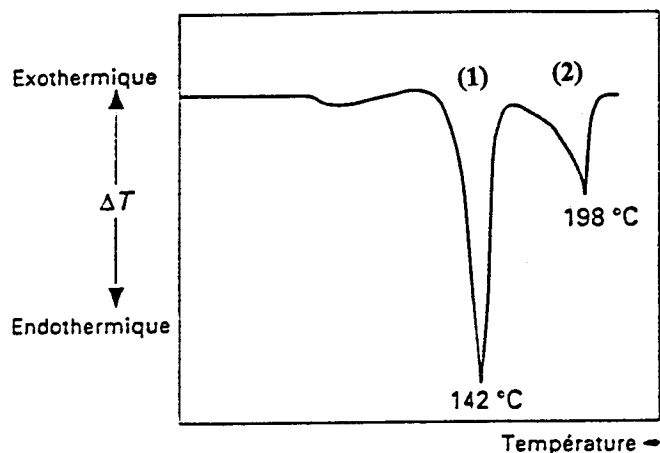
Le schéma ci-dessous représente le montage utilisé dans notre cas pour effectuer l'ATD



A titre d'exemple, nous présentons ci-dessous le spectre ATD correspondant à la déshydratation du gypse, où l'on reporte $(T_e - T_r) = F(T_r)$.

T_e est la température de l'échantillon

T_r la température de la référence



3 - Appareillage

L'appareil utilisé est un NETZCH de type STA 309 qui réalise conjointement l'ATG et l'ATD. La vitesse de montée en température est variable, nous avons travaillé avec une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ dans le cas où l'on réalise simultanément l'ATD et l'ATG et de $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ dans le cas de l'ATG seule. La référence utilisée est du TiO_2 préalablement surcalciné. Nos mesures sont réalisées sur 50 mg de produit.

Annexe 2

LA FLUORESCENCE X

L'analyse par fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non destructive, à la fois qualitative et quantitative. Elle est basée sur l'émission des rayonnements X caractéristiques des éléments chimiques lorsqu'ils sont soumis à une excitation d'énergie suffisante.

1 - Principea - l'excitation

L'excitation consiste en un faisceau primaire de rayons X de courtes longueurs d'onde qui suit la loi de Moseley présentée ci-dessous. L'excitation peut être également réalisée à l'aide d'un faisceau d'électrons, cependant ce mode d'excitation a reçu très peu d'application.

$$\sqrt{\nu} = R_h (Z - \sigma) \quad \text{loi de Moseley}$$

avec :

R_h = constante de Rydberg

Z = numéro atomique

ν = fréquence

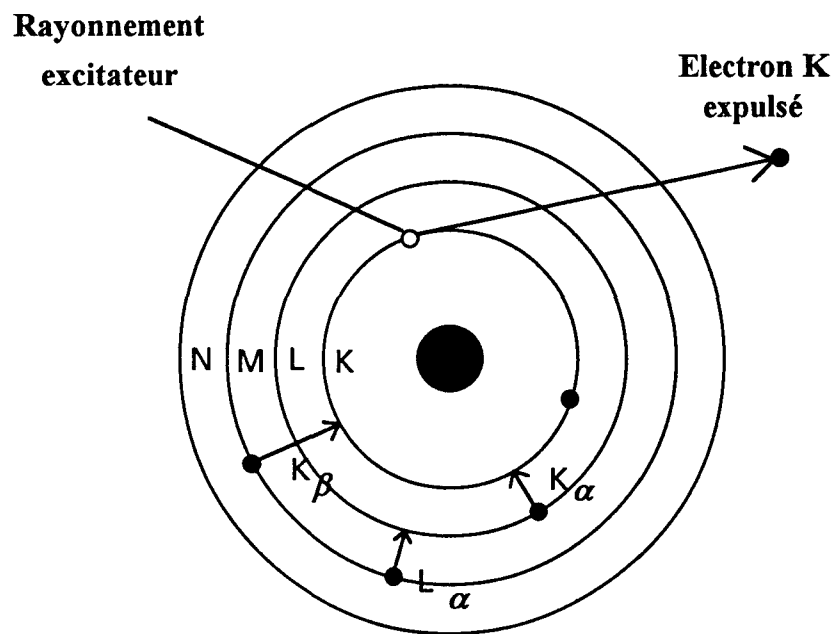
σ = Constante d'écran

Le tube à rayons X est constitué d'une enceinte où l'on réalise le vide dans laquelle un faisceau d'électrons accéléré frappe une cible métallique appelée anode ou anticathode. On a alors émission d'un rayonnement X dont le spectre est continu. Si l'énergie des électrons est suffisante, on a également émission du spectre de raies caractéristique de la cible.

b - le phénomène de fluorescence

Si le rayonnement "excitateur" rencontre un matériau, il peut en provoquer l'émission de son spectre X, aussi appelé spectre de fluorescence.

La structure des spectres X peut être déduite du mécanisme d'émission qui est schématisé ci-après :



Le phénomène primaire de l'excitation est l'éjection d'un électron d'une couche interne, K, L... hors de l'atome qui devient alors instable. Un électron de l'une des couches supérieures transite alors de son niveau initial vers le niveau libéré par l'électron éjecté. Lorsque, par exemple celui-ci passe d'une couche L sur une couche K, on a alors libération d'énergie égale à $(E_L - E_K)$, E_L et E_K étant les valeurs des énergies de l'électron sur les niveaux L et K.

Lorsqu' un électron d'une couche supérieure arrive sur une couche K, on a une raie d'émission K, sur la couche L, une raie d'émission L ...

L'énergie émise lors du changement de couche de l'électron apparaît sous forme d'une radiation électromagnétique, elle est caractéristique de l'élément.

Pour effectuer un dosage, il est nécessaire de prendre en compte l'intensité du pic de l'élément considéré, en ayant préalablement effectué un étalonnage qui permettra de s'affranchir des phénomènes tel que les effets de matrice et les effets inter éléments qui peuvent perturber le dosage.

En principe, par cette technique, tous les éléments sont dosables sauf les quatre premiers de la classification périodique et le dosage des quatre suivants demeure cependant délicat.

L'erreur sur la mesure de la concentration d'un élément dépend de l'erreur sur la mesure de l'intensité du pic et de l'erreur d'étalonnage. Si celles-ci sont négligeables, la précision de la mesure peut être inférieure à 0.1% en valeur relative. En général, elle est de l'ordre de 1 % en valeur relative.

Dans notre cas, l'échantillon de TiO_2 est préalablement pastillé après avoir subi un broyage manuel à l'aide d'un mortier.

Cette technique nous a permis de mesurer la concentration en sulfate dans des échantillons de TiO_2 .

2 - Appareillage

L'appareil utilisé est un fluorimètre Philips de type PW 1400.

Le schéma d'un spectromètre de fluorescence classique est présenté à la page suivante.

Il est constitué successivement des éléments suivants :

- une source de rayons X (la plus employée est le tube à cible de tungstène ou d'or) **(T)**
- un porte échantillon qui permet le passage automatique d'un échantillon à l'autre **(Pe)**
- un système dispersif, le balayage en longueur d'onde est effectué à l'aide d'un cristal analyseur. Le choix de celui-ci dépend du domaine de longueur d'onde exploré **(C)**
- un détecteur **(D)**

- deux jeux de fentes de Soller (S). Celles-ci permettent de limiter la divergence du faisceau.

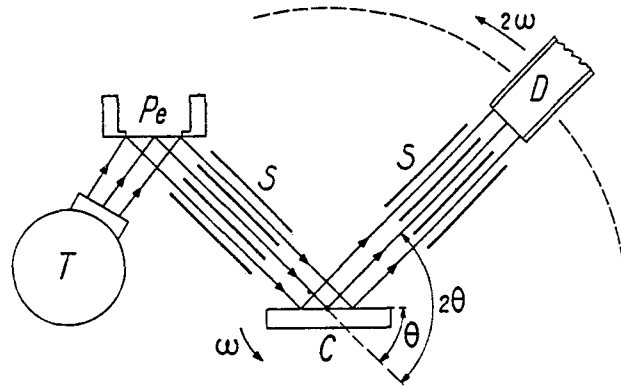


Schéma d'un spectromètre de fluorescence X

Annexe 3

LA DIFFRACTION DE RAYONS X SUR POUDRE

La diffraction de rayons X par un édifice cristallin est caractéristique de la structure étudiée et présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive. Cette technique permet d'obtenir des renseignements qualitatifs (structure cristalline) et aussi quantitatifs. Nous nous limitons ici à l'exposé des mesures effectuées à partir des diagrammes de poudre.

1 - Principe**a - Excitation**

Le phénomène d'excitation est identique à celui décrit pour la fluorescence X.

b - Principe de la mesure

Lorsque l'on soumet un échantillon à une source de rayons X, celui-ci diffracte le faisceau. L'angle de diffraction de chaque pic peut alors être relié par la loi de Bragg (1) aux distances inter-réticulaires entre les familles de plans cristallographiques qui sont à l'origine de la diffraction.

$$2d \sin \theta = k \lambda \quad (1)$$

λ correspond à la longueur d'onde d'excitation. Dans notre cas, il s'agit de la K_{α} du cuivre avec $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$

k est l'ordre de diffraction

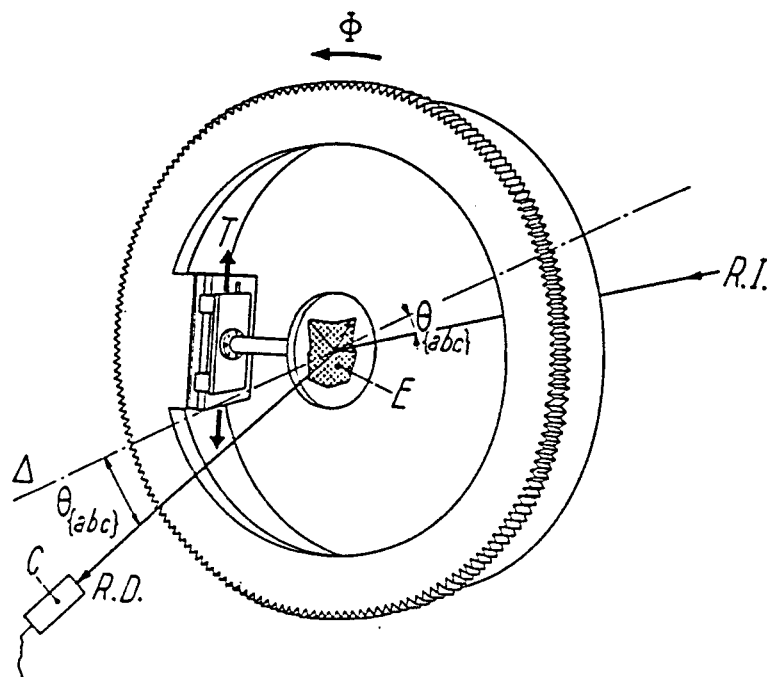
d représente la distance en \AA entre les familles de plans réticulaires

θ est l'angle de diffraction

Connaissant la longueur d'onde de la raie excitatrice, on peut déterminer les distances inter-réticulaires d à partir de l'angle θ . A partir de celles-ci et de l'intensité relative de chacune

des raies, il devient facile d'identifier le composé par comparaison de son diagramme avec ceux contenus dans le fichier réalisé par l'American Society for Testing and Materials (ASTM).

Le principe de la mesure est présenté ci-dessous :



- C compteur
- E échantillon
- R.D rayons X diffractés
- R.I rayons X incidents
- T translation
- Φ rotation autour de l'axe Δ marquant l'intersection du plan de l'échantillon et du plan du faisceau de rayons X
- $\theta_{(abc)}$ angle de Bragg de la réflexion $[abc]$ étudiée

c - Appareillage

L'appareil que nous avons utilisé est un PW 1040. Il peut être schématisé comme suit :

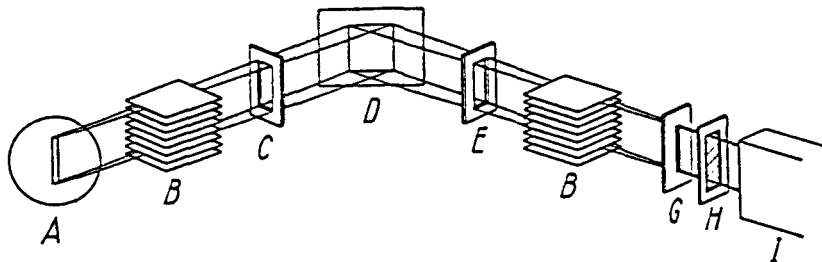


Schéma d'un diffractomètre.

- **A** : source de rayons X
- **B** : fentes de Soller qui sont des lames métalliques parallèles. Celles-ci permettent de limiter la divergence du faisceau
- **C** : fente de divergence qui limite la surface irradiée de l'échantillon
- **D** : échantillon qui a été préalablement homogénéisé mécaniquement et broyé manuellement. Celui-ci est ensuite appliqué sur une plaquette d'analyse. On cherche alors à avoir une épaisseur constante et une surface la plus lisse possible
- **E** : fente de réception, elle permet de limiter la surface explorée de l'échantillon

Le faisceau diffracté traverse ensuite un jeu de fentes de Soller pour arriver au détecteur.

2 - Résultats obtenus par cette technique

a - Dosage

A partir du spectre de diffraction X, on peut déterminer les concentrations des différentes espèces cristallines. Les rapports des intensités des raies de chaque constituant sont proportionnels aux rapports de leurs concentrations.

L'analyse quantitative nécessite la comparaison du diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon inconnu avec ceux de mélanges étalons (échantillons présentant différentes concentrations en rutile).

b - Mesure de taille de cristallites

L'élargissement d'une raie en diffraction de rayons X peut provenir de la dimension submicrométrique des cristallites analysées, d'une cristallisation imparfaite, de grains issus de solutions solides qui présentent des tensions internes, mais aussi de superpositions de raies.

Dans notre cas, pour l'étude du TiO_2 sous forme de poudre, le profil des raies n'est fonction que des conditions opératoires et instrumentales.

On peut alors déterminer la taille des cristallites à partir de l'équation de Sherrer :

$$D_{HKL} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

avec :

D la taille en Å du cristal selon le plan hkl.

λ la longueur d'onde du rayonnement excitateur (1.54056 Å)

β la largeur à mi-hauteur de la raie en radians.

θ l'angle de Bragg en radians.

La principale difficulté dans l'application de l'équation de Scherrer réside dans la détermination de la largeur à mi-hauteur (β) liée à la taille des particules. La largeur à mi-hauteur mesurée (B) fait intervenir trois phénomènes :

- l'existence de deux composantes α_1 et α_2 pour la radiation excitatrice de la raie K_α du cuivre.
- le profil vrai de la raie de diffraction.
- le profil lié à l'élargissement.

On peut calculer β , la largeur à mi-hauteur liée à la taille des cristallites en utilisant l'approximation de Warren : $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ avec :

B la largeur à mi-hauteur de la raie expérimentale ou mesurée sur le spectre.

b la largeur d'une raie obtenue pour un matériau bien cristallisé et possédant des tailles de cristallite supérieures à 1000 Å. Cette valeur permet d'estimer la fraction de la largeur à mi-hauteur qui n'est pas due à la taille des cristallites.

Les produits de référence utilisés sont le talc et le kaolin.

On pourra ainsi calculer la taille moyenne des cristallites d'anatase pour chaque point du four en appliquant l'équation de Scherrer.

Annexe 4

METHODE B.E.T.

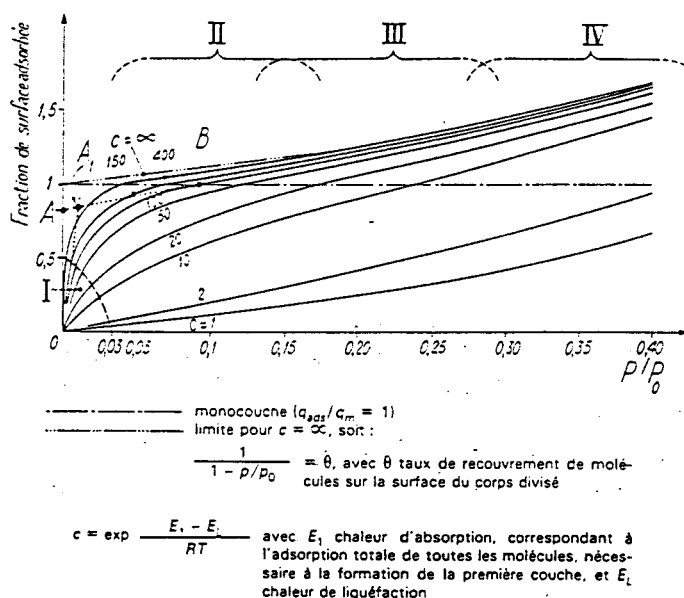
(Méthode Brunauer, Emmett et Teller)

L'aire massique est définie comme la surface par unité de masse du produit. On peut aussi mesurer l'aire volumique qui correspond à la surface par unité de volume.

Cette méthode permet de quantifier le gaz ou la vapeur qui est fixée lors d'une adsorption. A partir des résultats, nous déterminons la taille moyenne des particules en supposant que celles-ci sont relativement sphériques et non poreuses.

1 - Théorie

L'isotherme d'adsorption à des pressions relatives allant jusque 0.35 présente quatre domaines qui permettent d'évaluer la quantité adsorbée.



La figure ci-dessus représente la fraction de surface adsorbée en fonction des pressions relatives.

Pour le domaine I, la quantité adsorbée est proportionnelle à la pente de la droite.

Le domaine II (pression relative égale à 0.1) correspond au domaine de la monocouche adsorbée, les domaines III et IV à la deuxième couche d'adsorption.

Dans la pratique, on considère que les points voisins de B dans le domaine II (sur la figure ci-dessus) permettent d'obtenir des résultats proches de l'aire massique.

L'équation B.E.T. s'écrit:

$$q_{ads} = \frac{q_m \cdot c \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + (c-1) \frac{P}{P_0}\right)}$$

q_{ads} : quantité adsorbée

q_m : quantité adsorbée à la monocouche.

P/P_0 : pression relative (P_0 la pression de vapeur saturante et P pression d'équilibre du gaz ou de la vapeur)

c est une constante : $c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$ avec E_1 la chaleur intégrale d'adsorption de la première couche et E_L la chaleur intégrale d'adsorption des couches successives.

L'équation devient alors:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} \frac{1}{Q_{ads}} = \frac{(c-1) \frac{P}{P_0}}{q_m \cdot c} + \frac{1}{q_m \cdot c}$$

En développant, on obtient :

$$\frac{c-1}{q_m \cdot c} + \frac{1}{q_m \cdot c} = \frac{1}{q_m}$$

Comme c est grand (proche de 100), à l'origine $\frac{1}{100 \cdot q_m}$ est négligeable.

Il suffit alors de déterminer un point de l'isotherme B pour une pression égale à 0.1 environ.

La quantité q_m est ensuite convertie en nombre de molécules. L'aire spécifique est obtenue en multipliant le nombre de molécules par la surface occupée par une molécule.

2 - Principe de la mesure

Pour effectuer la mesure, on place l'échantillon préalablement pesé, dans une enceinte en verre que l'on remplit en général d'azote gazeux. Le tout fermé, est alors plongé dans l'azote liquide afin d'amener la pression du gaz adsorbable à des valeurs raisonnables (égales ou inférieures à la pression atmosphérique). Lorsque l'azote est adsorbé, on mesure la diminution de volume à l'aide d'une jauge à mercure, après avoir placé l'ensemble du système à température ambiante. Cela permet de calculer l'aire spécifique qui est exprimée en m^2/g de produit.

On peut alors déterminer la taille moyenne de particules en considérant que la poudre est non poreuse et que les particules qui la constituent, sont relativement sphériques.

Si l'on prend n particules de diamètre d et de masse volumique ρ , la surface de celles-ci correspond à $n\pi d^2$, le volume à $n\frac{4}{3}\pi d^3/8$ et la masse à $n\frac{4}{3}\pi d^3/8\rho$.

L'aire spécifique S correspond alors à :

$$S = \frac{n \cdot \pi \cdot d^2}{\frac{n \cdot 4 \cdot d^3}{3 \cdot 8} \rho} = \frac{6}{\rho d}$$

On peut alors déterminer la taille moyenne des particules en connaissant la surface spécifique et la masse volumique du matériau. Dans notre cas, cela sera la taille moyenne des particules d'un mélange de rutil et d'anatase ($\rho_{\text{anatase}} = 3.8 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{\text{rutil}} = 4.2 \text{ g/cm}^3$).

Pour chaque point du four, nous connaissons la teneur en rutile et en anatase, nous pouvons ainsi calculer la masse volumique moyenne de l'échantillon qui sera égale à :

$$\rho_m = X_r \rho_r + X_a \rho_a$$

A partir de la masse volumique moyenne et de l'aire spécifique déterminées pour chaque point du four, on peut calculer d qui est la taille moyenne pour des particules constituées d'un mélange anatase-rutile.

Avant chaque série de mesures, un étalon constitué de particules de kaolin, dont l'aire spécifique est parfaitement connue, permet de contrôler la précision de l'appareil.

Annexe 5

Les Spectroscopies Infrarouge et Raman

1 - Les vibrations moléculaires

Une molécule comportant N atomes possède $3N$ degrés de liberté : 6 mouvements d'ensemble (3 de translation et 3 de rotation) et $3N-6$ mouvements attribuables à des déformations internes et qui constituent les vibrations fondamentales ($3N-5$ dans le cas des molécules linéaires qui n'ont que 2 mouvements de rotation).

A chaque mouvement de vibration correspond une valeur particulière de l'énergie moléculaire E , somme des énergies cinétique et potentielle des particules en mouvement, que l'on peut représenter par des niveaux discrets $E_0, E_1, E_2 \dots$. Chaque niveau énergétique est repéré par la valeur du nombre quantique de vibration $v = 0, 1, 2 \dots$.

Les vibrations moléculaires ne peuvent être étudiées par les méthodes spectroscopiques infrarouge et Raman, que dans la mesure où elles provoquent des variations de propriétés électriques de la molécule qui sont :

- le moment électrique dipolaire (auquel est lié le spectre infrarouge)
- la polarisabilité moléculaire (à laquelle se relie le spectre Raman)

Le moment dipolaire électrique ($\vec{\mu}$) traduit la dissymétrie de la répartition des charges électriques dans un édifice polyatomique dont l'équivalent électrique est un dipôle formé de 2 charges ponctuelles $+q$ et $-q$. Il peut être défini par trois composantes μ_x, μ_y et μ_z .

La polarisabilité moléculaire est la faculté de déformation du nuage des charges correspondant aux liaisons de la molécule sous l'influence d'un champ électrique uniforme \vec{E} . Le déplacement des charges positives et les distorsions des nuages électroniques fait apparaître un moment dipolaire induit. En première approximation, on peut écrire:

$$\vec{\mu}_i = [\alpha] \vec{E}$$

En général, la direction du vecteur $\vec{\mu}_x$ ne coïncide pas avec celle du champ \vec{E} . La valeur de α varie selon l'orientation de la molécule dans le champ électrique; la polarisabilité est représentée par un tenseur $\vec{\alpha}$ correspondant $3^2 = 9$ composantes.

Les règles de sélection qui permettent de déterminer les modes de vibration donnant lieu soit à des bandes d'absorption en infrarouge, soit à des raies de diffusion en Raman, sont fondées sur l'examen des variations du moment dipolaire et de la polarisabilité au cours du mouvement de vibration.

Un mode de vibration :

- est actif en infrarouge s'il s'accompagne d'une variation du moment dipolaire.
- est actif en Raman s'il s'accompagne d'une variation de la polarisabilité.

Il est possible de prévoir l'activité en Raman et en infrarouge des différents modes de vibration en se basant sur les propriétés de symétrie de la molécule (ion ou cristal) et en utilisant les résultats de la théorie des groupes résumés dans les tables de caractères (souvent celles-ci comportent l'indication des composantes de $\vec{\alpha}$ et $\vec{\mu}$).

Rappelons quelques règles simples :

- Si la molécule possède un centre de symétrie, il n'existe aucune vibration commune aux spectres IR et Raman (règle de mutuelle exclusion).
- Certains modes de vibration peuvent être actifs à la fois en Raman et en IR (cela indique de façon certaine que la molécule ne possède pas de centre de symétrie).
- Certaines vibrations peuvent n'apparaître ni en infrarouge ni en Raman.
- Si la molécule possède un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, des modes dégénérés apparaissent.
- Les raies correspondant aux modes de vibration totalement symétriques, toujours actifs en Raman pour tous les groupes de symétrie, sont polarisées et souvent intenses, ce qui permet de les repérer facilement sur le spectre Raman.

Les autres modes de vibration, asymétriques ou dégénérés, donnent des raies dépolarisées quand ils sont actifs en Raman.

Les spectres Raman et infrarouge sont tout à fait complémentaires du point de vue des informations obtenues.

Un autre aspect concerne les intensités observées pour les différentes raies du spectre de vibration. Certaines raies de faible intensité en Raman apparaissent très intense en infrarouge ou vis versa; par exemple le spectre Raman de l'eau est moyennement intense, alors que le spectre en infrarouge est très intense.

2 - La spectrométrie Raman

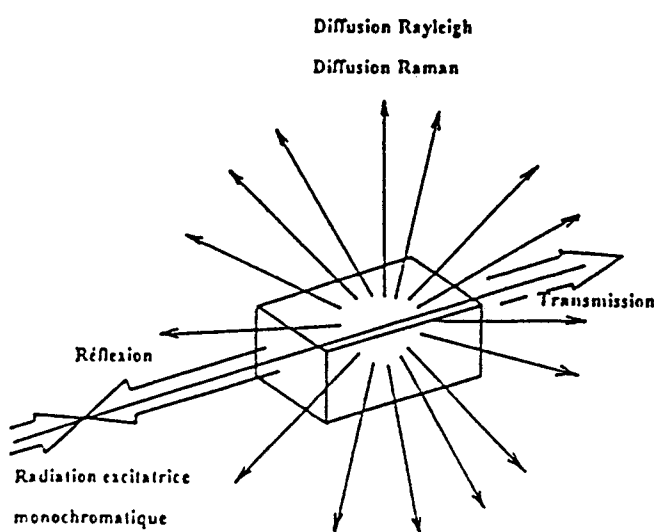
L'effet Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière par un milieu naturel.

a - Principe

Pour observer l'effet Raman, on éclaire un milieu matériel par une radiation monochromatique de fréquence ν_0 . Cette radiation est appelée radiation excitatrice.

Les photons constituant cette radiation peuvent être :

- réfléchis.
- absorbés.
- transmis sans modification de la fréquence.
- diffusés dans toutes les directions de l'espace.



Une part importante des photons diffusés ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement exciteur : c'est la diffusion Rayleigh. Une part beaucoup plus faible est observée avec un changement de fréquence, cela correspond à l'effet Raman. Soit ν_d la fréquence des photons diffusés. Deux cas peuvent se produire :

- $\nu_d < \nu_a$ car $\nu_d = \nu_0 - \nu_i$, on parle alors de diffusion "Raman Stokes"
- $\nu_d > \nu_a$ car $\nu_d = \nu_0 + \nu_i$, on parle alors de diffusion "Raman anti-Stokes"

Dans chacun des deux cas, les écarts de fréquence sont égaux aux fréquences des mouvements de vibration des molécules ν_i présentes dans le milieu diffusant; ils sont indépendants du choix de la raie excitatrice.

Le phénomène de diffusion peut s'interpréter par des échanges d'énergie entre les photons et les molécules : les photons exciteurs, de fréquence ν_0 , possèdent une énergie $h\nu_0$. Lorsque ces photons irradient des molécules sur le niveau E_0 , ils peuvent leur communiquer l'énergie $h\nu_0$, et porter les molécules à un niveau élevé E' instable, considéré du point de vue quantique comme virtuel.

Ce niveau hypothétique E' ne correspond pas à l'un des états énergétiques permis et le système transite vers l'un des niveaux stables en diffusant des photons dans des directions quelconques. Si le niveau final est identique au niveau initial, les photons auront la même énergie, donc la même fréquence, que les photons exciteurs; c'est la diffusion Rayleigh. Par contre, si le niveau final est différent de l'initial, les photons diffusés auront une fréquence différente de celle des photons incidents, ce qui donne naissance à l'effet Raman

Le spectre Raman contient diverses informations. Chaque raie ou bande est caractérisée par :

- sa position sur le spectre correspondant à la fréquence d'un mode de vibration.
- son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes.
- son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant.
- son profil, qui permet l'étude de mouvements ou celle des interactions en phase condensées ainsi que la possibilité de mesurer des températures en phase gazeuse ou liquide

Cependant même si un spectre Raman n'est pas complètement interprété, il est caractéristique de la substance ou du composé étudié.

b - Présentation des spectres Raman

En portant sur un diagramme l'intensité du rayonnement diffusé en fonction de la fréquence, on observe de part et d'autre d'un maximum très intense, correspondant à la radiation excitatrice ν_0 diffusée par effet Rayleigh, une série de pics de faible intensité dus à l'effet Raman de la molécule diffusante. Les raies Stokes et anti-Stokes se disposent symétriquement de chaque côté de la raie Rayleigh, l'intensité des raies anti-Stokes décroît rapidement vers les fréquences élevées ce qui les rend moins aisément utilisables.

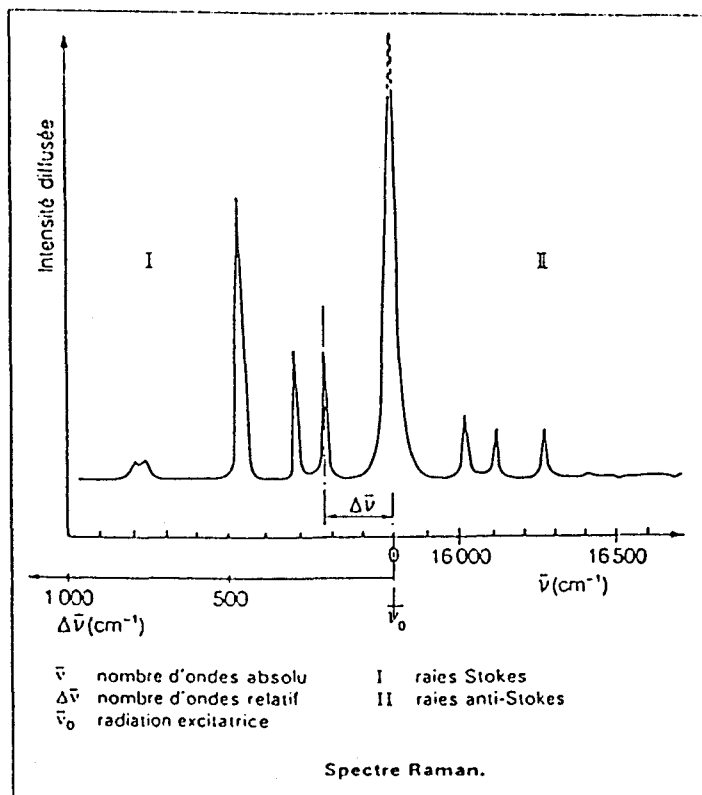
c - Echelle de nombres d'ondes

Seul le décalage en fréquence est intéressant et on présente le spectre Raman en plaçant l'origine à la fréquence ν_0 . En pratique, il est d'usage d'utiliser non pas la fréquence ν , mais une grandeur qui lui est proportionnelle, le nombre d'onde :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \nu/c$$

c étant la vitesse de la lumière, le nombre d'onde ν est égal à l'inverse de la longueur d'onde, il est exprimé en cm^{-1} . De plus, au lieu de repérer les raies Raman par leur nombre d'onde absolu $\bar{\nu}_r = \bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_i$, on préfère mettre en évidence la grandeur $\bar{\nu}_i$, caractéristique de la molécule, et indépendante du choix de la radiation excitatrice $\bar{\nu}_0$. C'est donc cette grandeur, égale à l'écart en nombres d'ondes $\Delta\bar{\nu}$ (exprimé en cm^{-1}) entre la raie Rayleigh et les raies Raman, et appelée nombre d'onde relatif, que l'on fera apparaître sur les spectres pour les raies Stokes.

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_i = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_r$$



d - Spectromètres Raman : Descriptif des installations utilisées

Une installation de spectrométrie Raman se compose d'un laser, d'une platine porte échantillon, d'un monochromateur et d'un détecteur.

- le laser

Nous avons utilisé la radiation excitatrice 514,5 nm d'un laser à argon ionisé.

- la platine porte-échantillon

Son rôle est important puisqu'elle doit permettre la concentration du faisceau laser sur l'échantillon et la collection de la lumière diffusée.

De la qualité et de la stabilité des réglages dépend la détectivité des raies Raman.

Les solides sont disposés soit en tas soit sous forme de pastilles sur la platine conventionnelle ou dispersés sur une lame de microscope dans le cas d'étude par microspectrométrie Raman. La quantité de matière étudiée est de l'ordre du mg dans le premier cas et de quelques μg dans le second. Les liquides sont contenus dans des tubes en verre. Lorsque l'on utilise une platine conventionnelle, le faisceau est focalisé à la surface du solide ou à l'intérieur du liquide. La trace du faisceau est projetée sur la fente d'entrée du spectromètre à l'aide d'un objectif de transfert. Lorsque l'on utilise un microspectromètre, le rôle de l'objectif de microscope est double, il permet non seulement la focalisation du faisceau laser sur l'échantillon mais aussi de récupérer la lumière diffusée par l'intermédiaire d'une optique de couplage.

- les monochromateurs

** le spectromètre "monocanal"*

Il isole une bande étroite de largeur $\Delta\bar{\nu}$. Un dispositif de balayage permet de modifier la position de la bande transmise pour explorer successivement les divers éléments du spectre. L'élément dispersif est toujours un réseau de diffraction. Une caractéristique très importante pour un monochromateur réside dans son taux de lumière parasite. Si le monochromateur est vivement éclairé par une radiation parfaitement monochromatique (diffusion Rayleigh), toute la lumière ne va pas se rassembler dans l'image correspondant à cette raie. Cette lumière parasite due aux défauts des surfaces optiques (réseaux, miroirs...), et aux poussières qui se déposent sur ces surfaces, doit être éliminée le plus possible. Les spectromètres Raman actuels sont équipés de deux ou trois monochromateurs identiques montés en série (la fente de sortie du premier constituant la fente d'entrée du deuxième etc.). Une mécanique très soignée assure la rotation simultanée des réseaux. L'association de monochromateurs en série permet d'obtenir un taux de lumière parasite résiduel très faible.

*** le spectromètre "multicanal" (XY DILOR)**

Il comporte un pré monochromateur à large bande passante, qui élimine de manière efficace la radiation excitatrice, améliore le taux de réjection de la lumière parasite et "délimite" la région spectrale étudiée. Il est suivi d'un spectrographe formant l'image de cette zone spectrale utile sur les éléments photosensibles du détecteur multicanal.

- les détecteurs

*** le photomultiplicateur**

Lorsque le photomultiplicateur voit à travers la fente de sortie du monochromateur une raie Raman, celle-ci engendre un courant de signal qui est l'information utile. Ce courant est affecté d'une fluctuation appelé bruit, qui est dû à l'émission thermique de la photocathode et à la fluctuation statique du nombre de photons arrivant sur le détecteur.

Le photomultiplicateur utilisé (EMI à photocathode de type S20) est refroidi par effet peltier afin de réduire le bruit thermique.

*** la barrette de photodiodes intensifiée**

Une barrette de photodiodes au silicium a une sensibilité trop faible pour être utilisée directement comme détecteur en spectrométrie Raman. Elle est généralement associée à un intensificateur d'image à galette de microcanaux dont le gain photonique permet de conférer aux éléments de la barrette, une sensibilité proche de celle d'un photomultiplicateur.

Les barrettes utilisées, de type reticon à 1024 éléments, sont refroidies par effet Peltier afin de réduire le bruit thermique

3 - La spectrométrie infrarouge

Lorsqu'un photon a une énergie égale à la différence d'énergie entre deux niveaux de vibration, celui-ci est absorbé. L'ordre de grandeur de ces écarts situe le rayonnement absorbé dans le domaine infrarouge; le domaine le plus couramment utilisé en spectroscopie

moléculaire s'étend de 2,5 à 50 μm , ce qui exprimé en nombre d'onde correspond à la gamme 4000-200 cm^{-1} .

L'échelle des abscisses peut être graduée soit en longueur d'onde, soit en nombre d'onde, celle des ordonnées représente la transmittance, l'absorbance ou la densité optique.

- Le spectromètre

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier BOMEM MB 122 travaillant entre 5000 et 400 cm^{-1} . Il comporte une source de type global (céramique), un interféromètre de Michelson à balayage continu (la séparatrice est le KBr) et un détecteur rapide DTGS (sulfate de triglycine deutéré).

Annexe 6

Etude des clichés de microscopie électronique à transmission des échantillons aux différents points du four.

Les photos des échantillons de microscopie électronique des différents points du four sont présentées ci-après. Nous avons successivement sur chaque page un grossissement 20 000 puis 200 000 de l'échantillon.

- Au point H (photo 1-2) :

La photo 1 fait apparaître de fines cristallites dispersées ou très peu agglomérées et des amas dont les tailles sont voisines de quelques dixièmes de micron. Sur la photo 2, la taille des cristallites est comprise entre 50 et 100 Å.

- Au point H'(photo 3-4)

Comme au point H, sur la photo 3 nous observons la présence d'amas dont les tailles sont de quelques dixièmes de micron, mais aussi de cristallites plus ou moins bien dispersées. Sur la photo 4, nous remarquons en plus de la photo précédente des cristaux dont la taille est d'environ 0.2 µm.

- Au point A (photo 5-6) :

Sur la photo 5, les amas de cristallites sont plus petits et mieux dispersés. Cela semble être dû à la préparation de l'échantillon. Sur la photo 6, nous pouvons observer la présence de gros cristaux dans les amas. Ceux-ci ont des tailles voisines de 0.2 µm.

- Au point A' (photo 7-8) :

Sur la photo 7 (au grossissement 20 000), On observe la présence de petites cristallites plus ou moins bien dispersées ou regroupées en amas. La photo 8 (au grossissement 200000) n'est pas représentative de l'échantillon, cependant elle montre

un début d'organisation entre les petites cristallites regroupées en amas. Nous avons toujours présence de gros cristaux avec des tailles voisines de $0.2\mu\text{m}$.

- Au point B (photo 9-10) :

Sur la photo 9, nous observons la présence d'un nombre plus important d'amas que pour les échantillons précédents, dont les contours sont beaucoup mieux définis. Ceux-ci ont des tailles de l'ordre de 0.3 à $0.4\mu\text{m}$. Pour la photo 10, la taille moyenne des cristallites devient voisine de 300Å . Les grosses particules ont toujours des tailles voisines de $0.2\mu\text{m}$. A ce stade, il semble qu'il y ait un réarrangement des cristallites d'anatase qui conduit à des agglomérats.

- Au point C (photo 11-12) :

Sur la photo 11, nous observons la présence d'aggrégats de cristallites dont les tailles sont très variables. Pour la photo 12, présence de gros cristaux d'environ $0.2\mu\text{m}$, mais aussi de cristallites agglomérées entre elles dont les tailles varient de 300 à 700Å .

- Au point E (photo 13-14) :

Sur la photo 13, nous observons la présence de cristallites agglomérées, les tailles de ces amas sont très variables (de 400Å à $0.2\mu\text{m}$). Avec la photo 14, on voit très nettement que les cristaux ont tendance à s'agglomérer. La taille moyenne de ceux-ci est de $0.18\mu\text{m}$.

Au point F (photo 15-16) :

Sur la photo 15, il semble que les cristaux ont des tailles légèrement plus importantes qu'au point E. Leur taille moyenne est de $0.19\mu\text{m}$. Avec la photo 16, il apparaît que les cristaux ont tendance à s'agglomérer pour former des particules plus grosses.

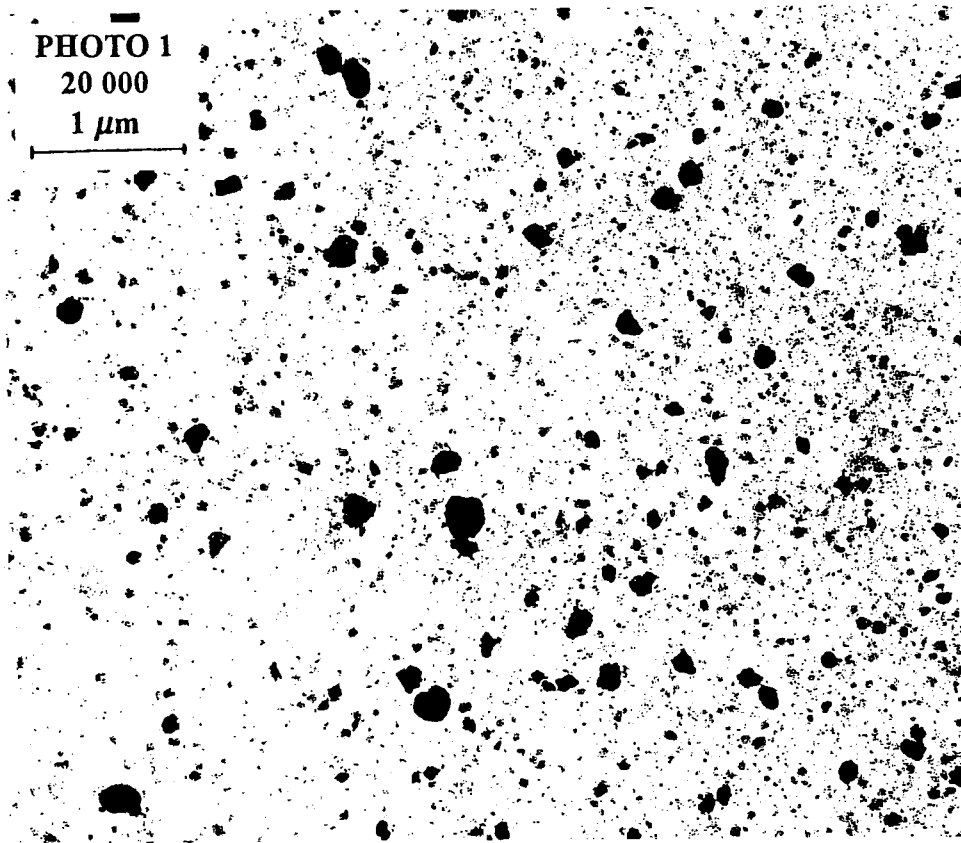
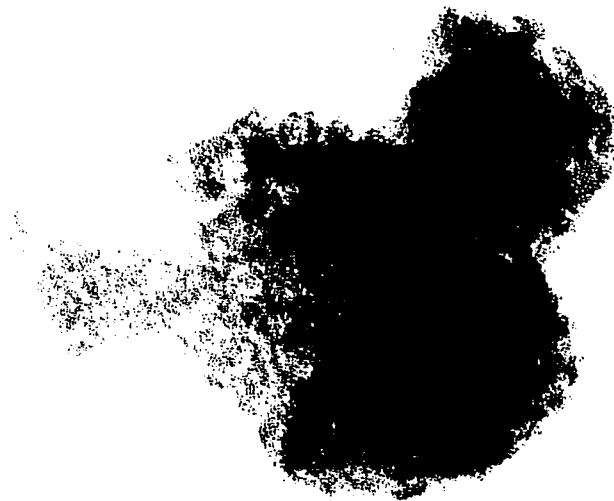


PHOTO 2
200 000
0.1 μm



Echantillon du point H

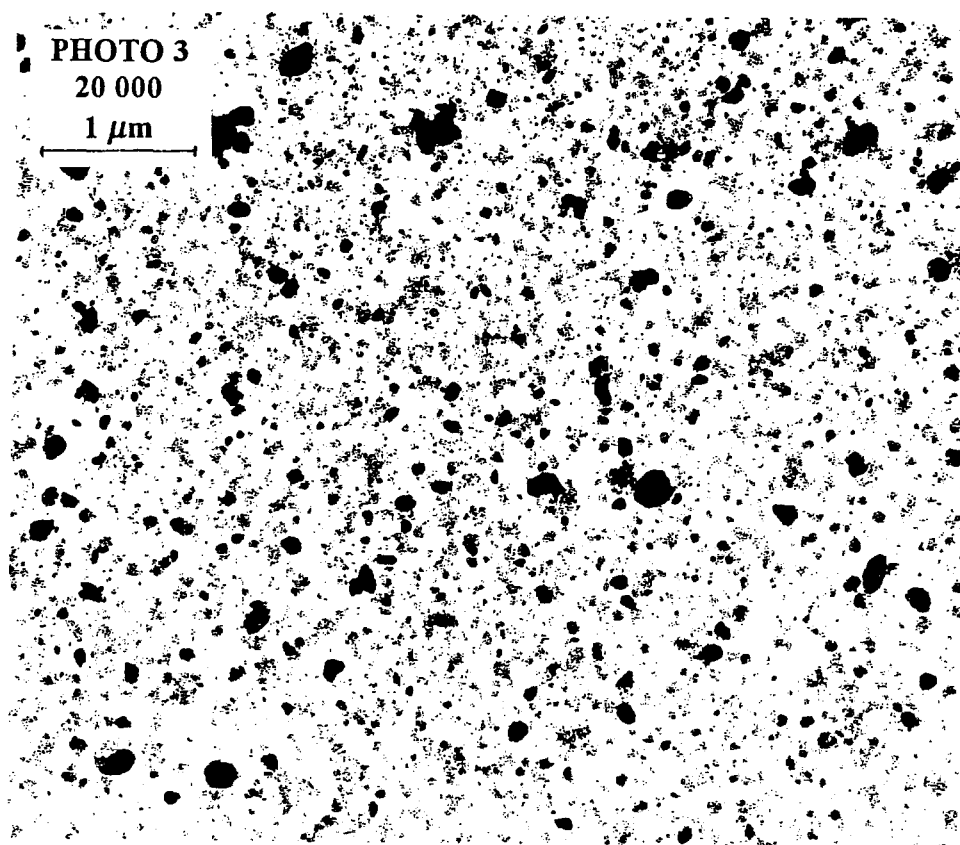
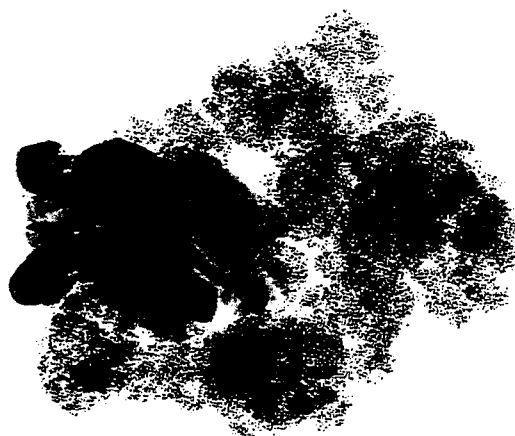


PHOTO 4
200 000
0.1 μm



Echantillon du point H'

(50)

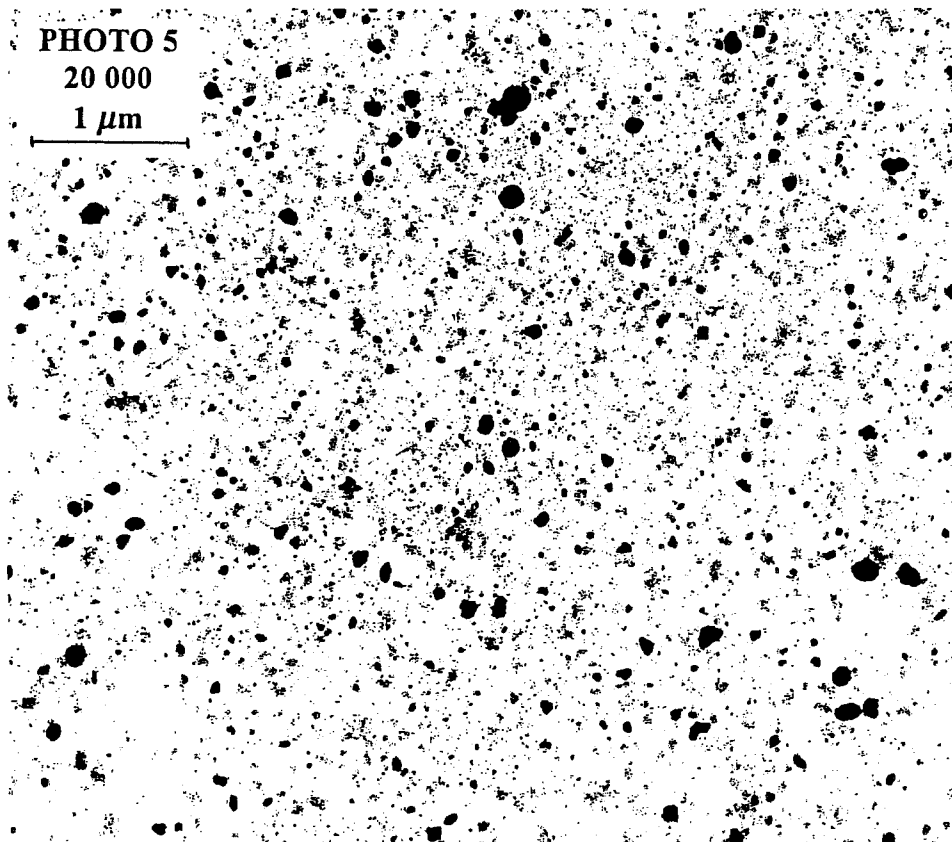
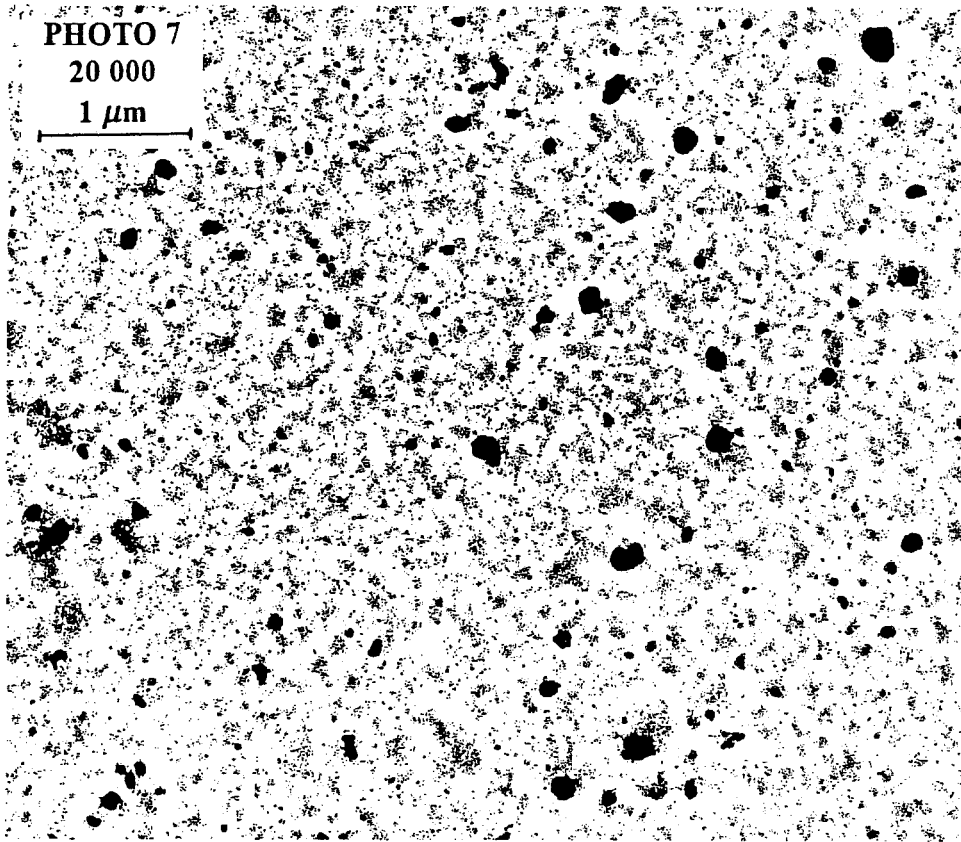


PHOTO 6
200 000
0.1 μm

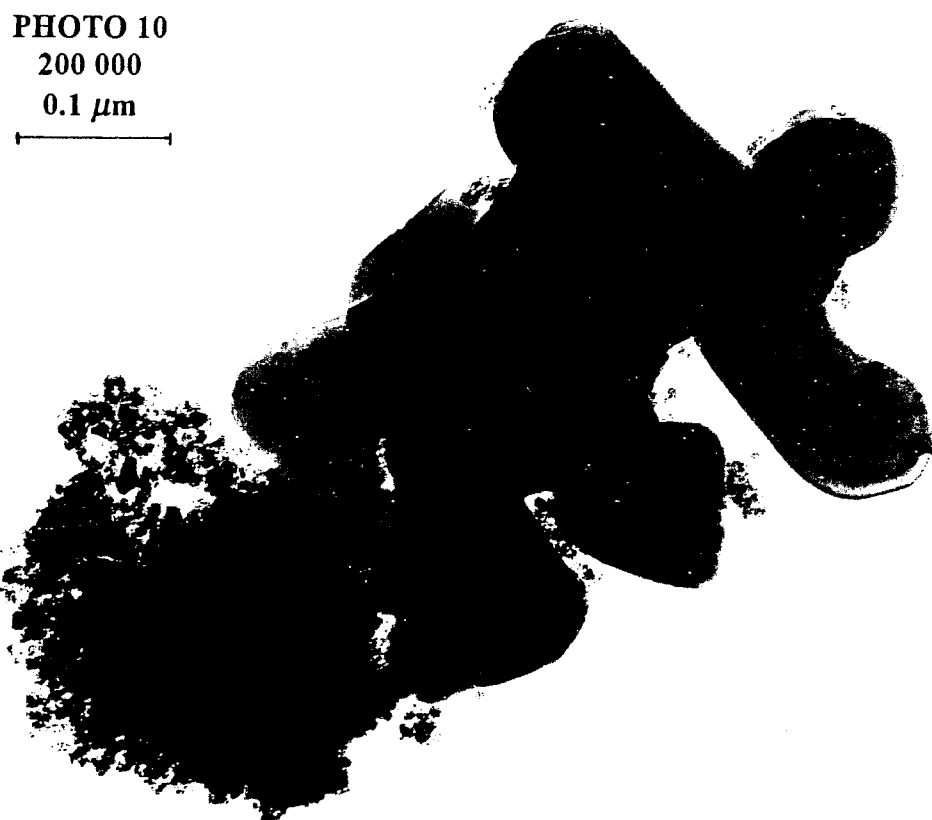
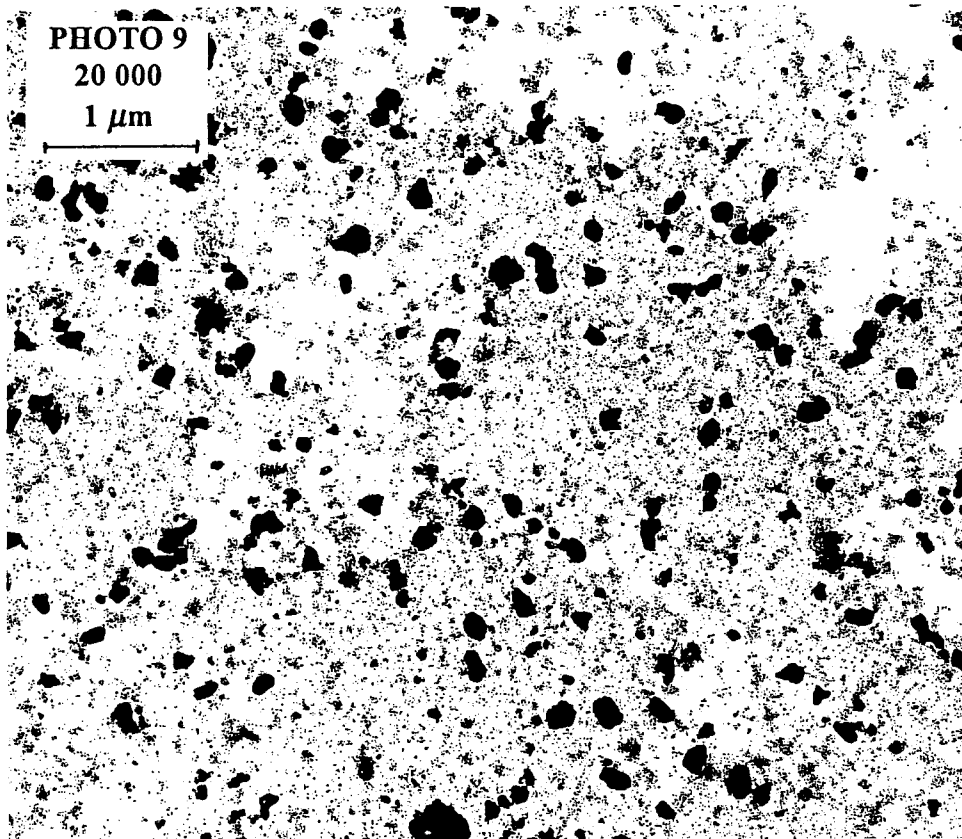


Echantillon du point A

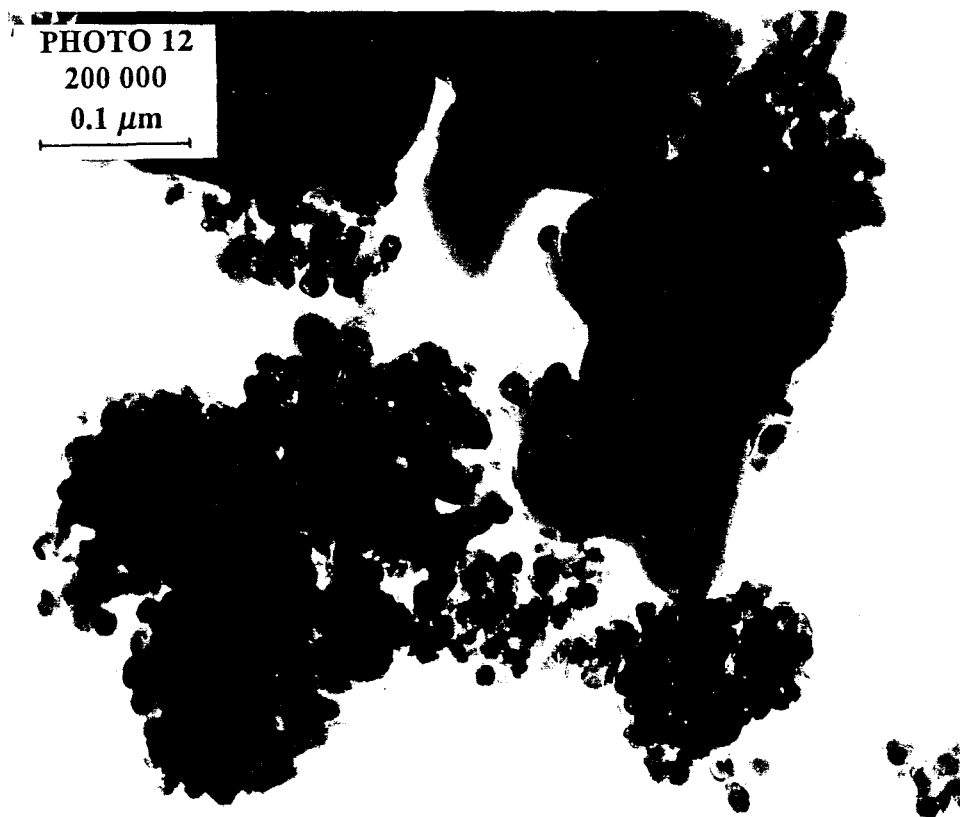
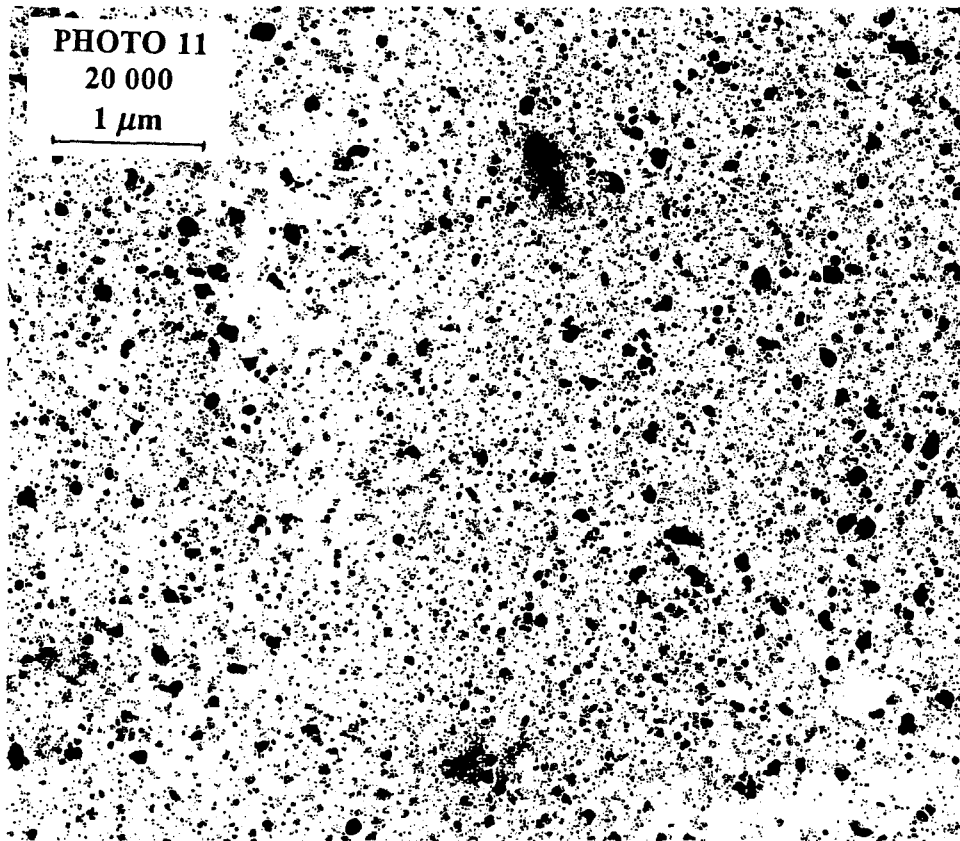




Echantillon du point A'

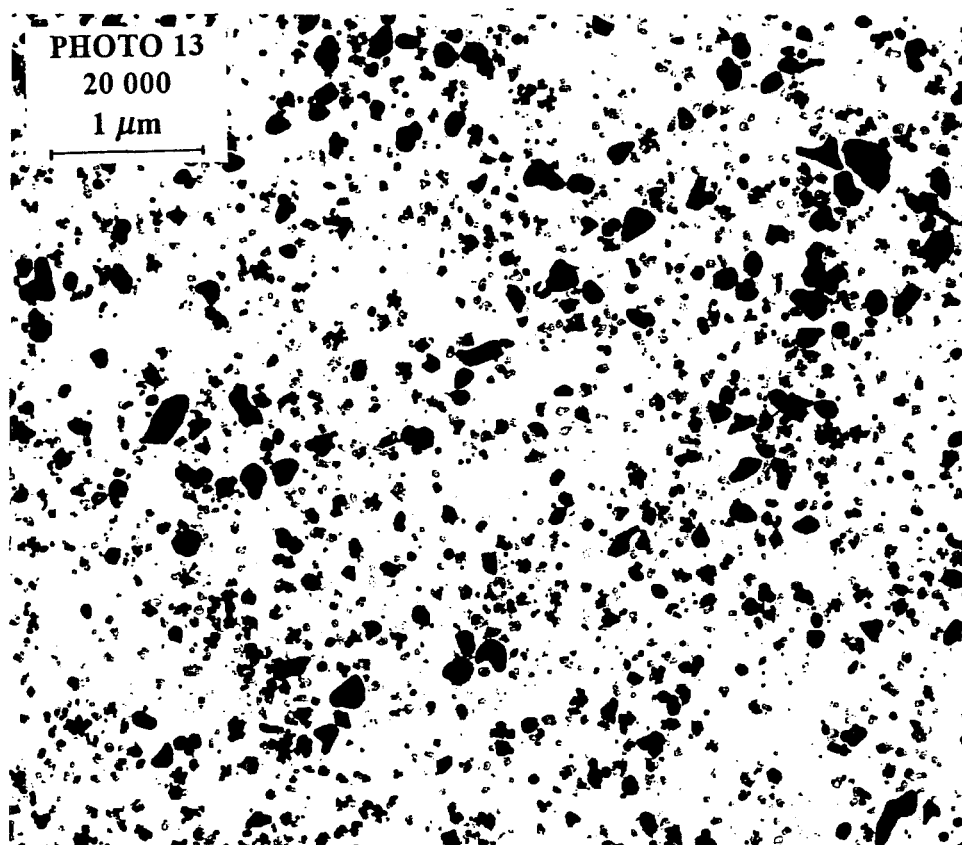


Echantillon du point B



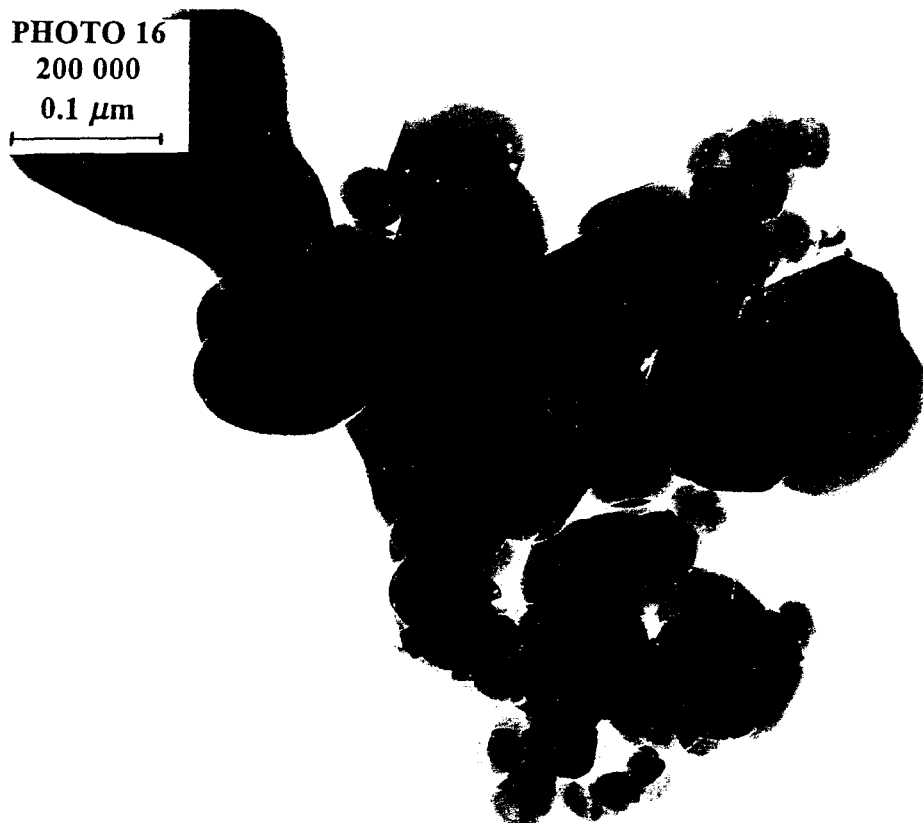
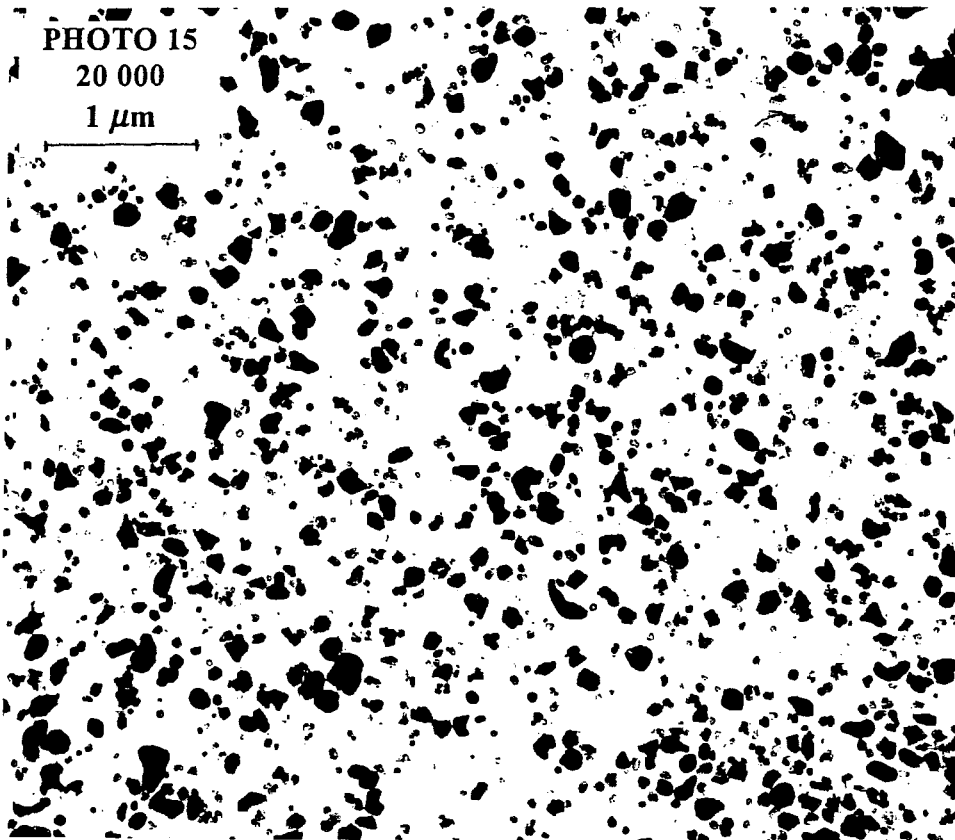
Echantillon du point C





Echantillon du point E

BU
1952



Echantillon du point F