

وزارة التعليم و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

200

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : *Genie chimique.*

## PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

ETUDE SUR LES GELS  
MONOLITHIQUES  
DANS LE SYSTEME



Proposé par : *M<sup>r</sup>. D. LYAKOV* Etudié par : *M<sup>lle</sup>. Z. ALI KACEM* Dirigé par : *M<sup>r</sup>. D. LYAKOV*

PROMOTION : *Janvier 85*



A mes très chers Parents

-oOo- R E M E R C I E M E N T S -oOo-

Pour m'avoir guidé tout au long de mon travail et pour ses précieux conseils, je tiens à remercier Monsieur L Y A K O V, maître de conférence à l'E.N.F.A.

Et pour m'avoir aidé et soutenu tous au long de mes études, Je remercie toute ma famille.

Je tiens à remercier également Messieurs A H M E D - Z A I D, B O U A N C O U D et B E N D J A M I maître assistants au département de génie chimique à l'E.N.F.A.

/'adresse également tous mes remerciements aux membres de Jury pour avoir bien voulu accepter de juger ce modeste travail, et pour l'aide qu'ils m'ont apporté,

/'e remercie Madame D E R R I C H E notre chef du département ainsi que tout le personnel technique et administratif de l'Ecole, en particulier Belle ZAHIA.

\_/)/)\_embres de \_/ury :

- Président :

M. BELABBES : directeur de la post-Graduation  
et de la recherche scientifique  
à l'E.N.F.A.

- Examineur :

Mme YAGOURB : Maitre assistante à l'E.N.F.A.  
Mme NEZIANI : Maitre assistante à l'E.N.F.A.  
M. BENDJAMA : Maitre assistant à l'E.N.F.A.  
M. LYAKOV : Maitre de conférence à l'E.N.F.A.

- Invitée :

Mme DERRICHE : Professeur et chef du  
département de génie chimique  
à l'E.N.F.A.

## - II INTRODUCTION -

Le gel de silice est bien connu comme un des meilleurs absorbants grace à quoi, il a trouvé une large application.

A l'heure actuel le procédé sol - gel a gagné une importance scientifique et technologique.

Dans ce procédé les ingrédients intimement mélangés en solutions réagissent à une température relativement basse pour donner un gel, ce qui permet d'avoir un haut degré d'homogénéisation, difficile à l'obtenir par les méthodes conventionnelles. Ensuite ces gels peuvent être transformés par traitement thermique en un produit final soit vitreux, soit cristallin. Cette transformation en fonction de la température est accompagnée par une évolution structurale et texturale liée en même temps avec un changement de propriétés physiques et chimiques.

Vu tout cela la méthode par voie de gel trouve une large application dans la synthèse du verre, vitrocéramique, céramique, matériaux durs (carbures, borures etc...), support de catalyse, dépôt de couches minces etc...

Le système  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  est un système fondamental dans la synthèse du verre. Il est intéressant vis à vis de la méthode du gel car d'une part la présence du sodium diminue la température de la transformation du gel et augmente la tendance de cristallisation et d'autre part le bore joue le rôle d'inhibiteur de la cristallisation.

Le but de ce sujet est de préparer des gels multicomposants est d'étudier l'influence des différents facteurs sur le temps de gélification et de poursuivre l'évolution structural et texturale en fonction des compositions des gels et température de traitement.

## العنوان : مجعد أحادي البنية في النمط الاتي

الملخص : ان الجوامد ذات البنية الاحادية قد تم تحضيرها بواسطة تغيير بنية محلول سليكات الصود يوم بحضور حمض البوريك لقد درسنا تأثير الصوامل الاتية على مدة التجمد : الحرارة ، التركيز من سلكات الصوديوم ، نوع مذوب حمض البوريك أما التطور البنيوي فقد تمت دراسته بواسطة الاشعة تحت الحمراء والتحليل الحرارى التفاضلى ،

Titre : Etude sur les gels monolithiques dans le système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Les gels monolithiques ont été préparés par destabilisation d'une solution de Silicate de Sodium en présence de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . On a étudié l'influence de la concentration des solutions initiales, température et type de solvant de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sur le temps de gélification. L'évolution structurale des gels en fonction du traitement Thermique a été poursuivie par I.R et spectroscopie ATD.

Summary : Study on the monolithic gels in the système  $\text{Na}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Monolithic gels have been prepared by destabilization of sodium silicate solution in the présence of boric acid. The influence of the gelling time of initial solution, concentration, température and solvent type of boric acid were studied. The évolution in the structure of the gels as a fonction of heat treatment was pursued by IR Spectroscop and DTA.

PARTIE THEORIQUE :

Chapitre I

I Généralités sur le gel de silice. ----- 1

    I.1. Aperçu historique

    I.2. Définition

    I.3. Solutions de silicote commercialisées.

    I.4. Les caractéristiques variables dans le cas d'une solution de silicote.

        a - Type de métal alcalin

        b - Rapport entre silice et oxyde alcalin.

        c - Concentration.

    I.5. Types de gel de silice. ----- 3

    I.6. Sources de gel de silice. ----- 3

        a - A partir de silicote alcalin soluble.

        b - A partir de silicote colloïdale.

        c - A p artir d'hydrolyse de composés de silicium.

    I.7. Facteurs de gélification. ----- 3

        a - Influence de la température.

        b - Influence de la concentration.

        c - Influence des électrolytes et des liquides organiques.

        d - Influence du PH.

        e - Influence de la force d'un acide.

Chapitre II

II. Préparation du Gel. :- ----- 6

    II.1. Préparation du gel.

    II.2. Méthodes de préparation du gel

        II.2.1. Destabilisation d'un sol de silice pur ou contenant d'autres ions métalliques sous forme de solution aqueuse de sel.



- II.2.2. Hydrolyse et polycondensation des organo-métalliques.
- II.2.3. Méthodes de coprécipitation et des réaction topochimiques.
  - a) méthode de coprécipitation.
  - b) Méthode des réactions topochimiques.

Chapitre III. ----- 8

III. Structure du gel.

- III.1. Deshydratation du gel
- III.2. Etude de la structure par infra-rouge.

Chapitre IV. ----- 11

IV. Gels dans le système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

- IV.1. Sources de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .
- IV.2. Influence de  $\text{B}_2\text{O}_3$  sur la formation du gel
- IV.3. Homogénéité des gels et des verres dérivés.

- 1. Préparation de gel
- 2. Post gélification
- 3. Frittage et. ou fusion.

IV.4. Cristallisation des gels et des verres à bases de  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

IV.5. Conversion des gels à base de  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  en verre. -- 12

PARTIE EXPERIMENTALE :

I. Produit chimiques utilisés. ----- 14

II. Analyse du silicate de sodium. ----- 15

- 1. Principe
- 2. Mode opératoire.
- 3. Résultats expérimentaux et calculs

A = Indicateur : La phénolphtaleine.

B = Indicateur ; Le méthyl - orange.

Conclusion. - - - - -	19
III. Composition des gels dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . - - - - -	20
IV. Etude des facteurs de gélification . - - - - -	21
- Principe de mesure du temps de gélification.	
IV.1. Effet de la nature du solvant. - - - - -	22
a) Solvant = EAU DISTILLÉ.	
b) Solvant = Méthanol.	
Conclusion.	
IV.2. Influence de la température. - - - - -	23
a) Solvant = eau distillé.	
b) Solvant = Méthanol	
Conclusion.	
IV.3. Influence de la concentration de silicate de sodium. - - - - -	27
a) Solvant : eau distillé.	
b) Solvant : Méthanol.	
Conclusion.	
IV.4. Influence de l'acide borique. - - - - -	30
IV.5. Influence du type d'acide. - - - - -	32
IV.6. Influence des ions fluorure. - - - - -	33
V. Etude de la deshydratation du gel de Silice. - - - - -	34
V.1. Introduction.	
V.2. Mode opératoire	
V.3. Résultats et calculs.	
V.4. Interprétations et conclusion.	

VI. Analyse thermique différentielle. - - - - -	37
VI. 1. Principe de l'analyse thermique différentielle.	
VI. 2. Technique utilisée.	
VI. 3. Résultats expérimentaux et interprétation.	
VII. Analyse par spectroscopie infra rouge. - - - - -	42
VII. 1. Principe du spectromètre.	
VII. 2. Mode opératoire.	
VII. 3. Résultats.	
VII.3.1. Etude du spectre de KBr pur utilisé.	
VII.3.2. Etude du spectre du méthanol pur.	
VII.3.3. Etude du spectre du méthanol + $H_3BO_3$ (5%)	
VII.3.4. Etude des deux spectres du gel n° 12.	
VII.3.5. Etude des spectres de gels des différentes compositions du tableau n° 10.	
VII.3.6. Etude des gels 5 et 8 traités à différentes tempé- rature.	
VII.3.7. Etude des spectres du gel de la composition n° 12 traité à différentes températures.	
VII.3.8. Etude des spectres des compositions n° 1, 6, 8 et 12 fondu à 950 - 1000°C.	
VIII. Conversion des gels en verre. - - - - -	60

//         O M M A I R E     -

(FIGURES)

PARTIE THEORIQUE :

- Figure 1 : Effet du PH sur le temps de gélification.
- Figure 2 : Effet du PH sur le temps de gélification en absence et en présence du sel de sodium.
- Figure 3 : Effet du pourcentage de  $\text{SiO}_2$  en fonction du temps de gélification.
- Figure 4 : Effet du nombre de moles d'alcool ajouté sur le temps de gélification.
- Figure 5 : Différence dans la structure.
- Figure 6 : Transformation dans la structure au cours d'un séchage d'un gel.

PARTIE EXPERIMENTALE :

- Figure 1 : Variation du temps de gélification en fonction de la température. - - - - - 25  
Solvant := eau distillé.  
Composition n° 5.  
Concentration de  $\text{Na}_2\text{O} \times \text{SiO}_2 = 12\%$
- Figure 2 : Variation du temps de gélification en fonction de la température. - - - - - 26  
Solvant = Méthanol.  
Composition n° 5  
Concentration de  $\text{Na}_2\text{O}. n \text{SiO}_2 = 8\%$
- Figure 3 : Variation du temps de gélification en fonction de la concentration de  $\text{Na}_2\text{O} \times \text{SiO}_2$ . - - - - - 29  
Composition n°7.  
Solvant méthanol = 1 - 2  
Solvant eau distillé = 3

Figure 4 : Variation du temps de gélification en fonction de la concentration de $H_3BO_3$ .	-----	31
Solvant = Méthanol.		
Concentration de $Na_2O \times SiO_2 = 8\%$		
Figure 5 : Dehydratation du gel de composition n°8.	-----	36
8 = Solvant eau distillée.		
8' = Solvant méthanol - $Na_2O \times SiO_2 = 6,7\%$		
8'' = Solvant méthanol - $Na_2O \times SiO_2 = 8\%$		
Figure 6 : Courbe d'ATD du gel de composition n° 4.	-----	39
Figure 7 : Courbe d'ATD du gel de composition n° 6.	-----	40
Figure 8 : Courbe d'ATD du gel de composition n° 9.	-----	41
Figure 9 : Spectre IR de KBr.	-----	47
Figure 10: SPECTRES IR du méthanol pur et du méthanol ajouté à $H_3BO_3$ (5%).	-----	48
Figure 11: Spectres IR du gel de composition n° 12		
Solvant = Méthanol.	-----	49
Figure 12: Spectres IR des gels des différentes compositions		
4000 $cm^{-1}$ ----- 2000 $cm^{-1}$ .	-----	51
Figure 13: Spectres IR des gels de différentes compositions		
2000 $cm^{-1}$ ----- 200 $cm^{-1}$ .	-----	52
Figure 14: Spectres IR du gel de la composition n° 5.	-----	54
traité à différentes températures.		
Figure 15: Spectres IR du gel de la composition n° 6.	-----	55
traité à différentes températures.		
Figure 16: Spectres IR du gel de composition n° 12.	-----	57
Traité à différentes températures.		
Solvant = EAU DISTILL2.		
Figure 17: Spectre IR de $H_3BO_3$ .	-----	58
Spectre IR de $Na_2B_2O_5 \cdot 10 H_2O$ .		
Spectre IR de $B(OCH_3)_3$ .		

**PARTIE**

**THEORIQUE**

-o- C H A P I T R E I -o-

I. GENERALITES SUR LE GEL DE SILICE :

I.1 APERCU HISTORIQUE :

Les premiers auteurs qui ont étudié le gel de silice furent GRAHAM ( 1861) et VANBEMMEN (1897).

La Silice colloïdale qui possède des propriétés émulsionnantes connues depuis longtemps, a permis de nombreuses applications, tant dans la dispersion des hydrocarbures et des graisses, que dans l'industrie des textiles et de la tannerie (2).

Les nombreux usages des gels de Silice semblaient principalement découler de leurs caractéristiques physiques et leurs propriétés absorbantes qui ont permis depuis longtemps des les utiliser comme Agents deshydratant.

Ils constituent aussi d'excellents supports de catalyse se grâce à leur résistance mécanique, leur stabilité thermique et leur grande surface spécifique (3,4).

I.2. DEFINITION :

Le gel de Silice peut être décrit comme une cohérence rigide, qui a un réseau tridimensionnel de particules.

On désigne aussi sous le nom de gels à base de Silice l'ensemble des solides que l'on obtient directement ou indirectement par gélification puis déshydratation d'un sol de Silice.

Ces corps sont donc ~~ess~~entiellement composés de Silice plus ou moins hydratés et présentent un système poreux très développé(4).

I.3. SOLUTIONS DE SILICATE COMMERCIALISEES : ( 1.P.119)

Les solutions de Silicate soluble typique ( Américain) commercialisées sont données dans le tableau suivant :

.../...

.../...

	Rapport SiO <sub>2</sub> : M <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> %	M <sub>2</sub> O %	Densité lb/gal	Viscosité (Centipoise)
Sodium	3,75	25,3	6,75	11,0	220
	3,25	29,9	9,22	11,8	830
	3,25	28,4	8,7	11,6	160
	3,22	27,7	8,6	11,5	100
	2,87	32,0	11,1	12,4	1,250
	2,58	32,1	12,5	12,6	780
	2,50	26,5	10,6	11,7	60
	2,40	33,2	13,85	13,0	2,100
	2,20	29,2	13,3	12,5	--
	2,00	29,4	14,7	12,8	400
	2,00	36,0	18,0	14,1	70
	1,90	28,5	15,0	12,7	--
	1,80	24,1	13,4	12,0	60
	1,60	31,5	19,7	14,0	7
	2,50	20,8	8,3	10,5	40
	2,20	19,9	9,05	10,5	7
	2,10	26,3	12,5	11,5	1,05

1lb/gal =  
1,198 g/cm<sup>3</sup>

I.4. - LES CARACTERISTIQUES VARIABLES DANS LE CAS D'UNE SOLUTION DE SILICATE SONT LES SUIVANTS :

- a - Le type de métal alcalin;
- b - Le rapport entre Silice et oxyde alcalin (SiO<sub>2</sub> : M<sub>2</sub>O) présenté par leur rapport molaire ou rapport en poids.

Dans le cas de Silicate de Sodium, les deux rapport sont presque les mêmes.

c - CONCENTRATION :

Le Silicate de Sodium est préparé à l'état vitreux ayant un rapport ( SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O ) = 1,6 : 3,9.

Le silicate de potassium a un rapport molaire SiO<sub>2</sub> : K<sub>2</sub>O de 2,83 : 3,92 .

La concentration maximale en Silice dans les solutions de Silicate de Sodium est limitée par la viscosité de la solution obtenue.

.../...



I.5. - TYPES DE GEL DE SILICE :

Le gel de Silice est formé dans un milieu normalement aqueux, les termes alcogel et aquagel sont deux gels dans lesquels les pores sont occupés par le liquide correspondant tel que l'alcool ou l'eau.

Le xérogel est un gel duquel le milieu liquide à été enlevé. L'aérogel est un type spécial de xérogel à partir duquel le liquide a été déplacé tellement qu'il empêche effondrement dans la structure.

Spécifiquement l'alcogel est chauffé dans une autoclave pour que le liquide atteigne son point critique tel qu'il n'y aura pas d'interface liquide vapeur, et libéré ainsi cette dernière.

Le verre poreux est essentiellement une forme spécial de gel de Silice ( 1 P.462).

I.6. SOURCES DE GEL DE SILICE :

On peut obtenir le gel de Silice à partir de plusieurs sources tel que :

a) A PARTIR DE SILICATE ALCOOLIM SOLUBLE :

On mélange une solution de Silicate de Sodium avec un acide tel que l'acide chlorhydrique, sulfurique ..etc.

Pour obtenir un gel assez dur et résistant, celui-ci doit être formé dans un intervalle de PH ( 4 . 10) et à température ambiante ou basse ( 1 P.511).

b) A PARTIR DE SILICE COLLOIDALE :

La Silice colloïdale disponible est un sol concentré et stable, à base de particules de différentes dimensions.

Le gel préparé à partir de cette, à chaud en milieu moins alcoolim, contient moins d'eau et de micropores (1.P.511).

c) A PARTIR D'HYDROLYSE DE COMPOSES DE SILICIUM :

Le Silicagel peut être obtenu par hydrolyse du tétrachlorure de Silicium ( $\text{SiCl}_4$ ), du titraéthylate de Silicium  $\text{SI}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , ou d'un autre composé hydrolysable de Silicium(1P.515).

I.7. - FACTEURS DE GELIFICATION :a) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE :

La vitesse de gélification augmente avec la température.

L'énergie d'activation de gélification a été mesuré dans le cas de l'acide polysilique, mais il y'a peu de données sur la conversion en gels des sols ayant des particules de dimensions connues.

Au dessous de  $\text{PH} = 2$  où la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en ion  $\text{H}^+$  ( $\text{HF}$  catalysé).

L'énergie d'activation est auto un de  $9,5 \text{ Kcal mole}^{-1}$   
 À  $\text{pH} = 4,5$  où la réaction est catalysée par l'ion  $\text{OH}^-$ , elle est de l'ordre  $16,1 \text{ Kcal molé}^{-1}$  Selon PENNER.

Une forte valeur similaire de  $15,5 \text{ Kcal molé}^{-1}$  est mesurée par BRODE, BROWN et HOFF à  $\text{PH} = 5,5$ , à  $\text{PH} = 8,5$  ils ont trouvé une faible valeur de  $9,6$ ; alors qu'à  $\text{PH} = 10,5$  en présence de  $\text{KCl}$  c'était  $14,6 \text{ Kcal molé}^{-1}$ .

Il est donc évident que le coefficient de température de la vitesse de gélification doit dépendre aussi de la variation des constantes d'ionisation des chaînes des matériaux entraînés avec l'augmentation de température (1).

#### b) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION :

La relation entre temps de gélification et concentration de Silice n'est pas simple.

La vitesse de gélification est proportionnelle à l'aire de Silice présenté dans un volume donné de sol ( voir Fig 1.)

Comme la surface spécifique de Silice varie d'une manière inversement proportionnelle au diamètre des particules, les sols ayant le même rapport en concentration des diamètres de particules gèlent avec environ la même vitesse.

Ainsi dans des conditions équivalentes, un sol de 10 % ayant des particules de 10 mm doivent normalement gèler à la même vitesse qu'un sol de 20 % ayant des particules de 20 mm.

Le temps de gélification est assumé d'être inverse de la vitesse, de polymérisation ou formation de gel.

Dans l'intervalle de  $\text{PH}$ . 3- 5, le temps de gélification varie directement avec la concentration des ions  $\text{H}^+$ .

On peut noter à cause de la concentration des ions de Sodium qui est proportionnelle à la concentration de Silice, la plus rapide gélification est observé à  $\text{pH} = 7 - 8$  environ. Alors que en l'absence de sel, la gélification de Silice colloïdale est plus rapide à  $\text{PH} 5 - 6$  ( Voir fig 2.)

A une concentration de Silice ( $\text{SiO}_2$ ) fixé les sols d'acide silicique préparés à base de silicate de Sodium et à plus haut rapport  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  gèlent plus lentement probablement à cause de leur concentration en ions de Sodium qui est plus basse.

#### c- INFLUENCE DES ELECTROLYTES ET DES LIQUIDES ORGANIQUES :

Au dessous de  $\text{PH} = 3,5$ , les gels ont une faible influence sur la vitesse de gélification alors que les liquides organiques solubles dans l'eau comme l'alcool retardent la gélification.

Au dessus de  $\text{PH} = 3,5$  : l'addition de sel réduit l'effet de surplus net de répulsion, coagulation et la gélification sont fortement accélérées.

L'addition de sel à un sol dilué provoque une coagulation et une précipitation.

Les liquides organiques solubles dans l'eau ont quelque peu le même effet de destabilisation sur les sols d'alcalis ( 5).

#### d - INFLUENCE DU PH :

La vitesse de formation de gel à  $\text{PH}$  compris entre 3 et 4 augmente avec le  $\text{PH}$  et proportionnelle à la concentration en ion hydroxyle (au dessus de  $\text{PH} = 6$ ), ~~(la rareté des ions hydroxyles n'est~~ pour autant le facteur limitant la vitesse de gélification.

Le maximum de la vitesse de gélification se situe autour de  $\text{PH} = 5$  entre  $\text{PH} 8 \text{ à } 10$ , les sols sont généralement stables en l'absence de sels ( voir fig 2.)

Une fois les chaines siloxanes formées entre les particules, il y'a dépôt de Silice au point de contact dû au rayon négatif de courbure. ceci arrive rapidement au dessus de  $\text{PH} = 5$  et est lent à  $\text{PH} = 3,5(1)$ .

#### e - INFLUENCE DE LA FORCE D'UN ACIDE :

En utilisant deux acides  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  et  $\text{H}_2 \text{SO}_4$ , on constate une diminution nette du temps de gélification avec  $\text{H}_2 \text{SO}_4$  pour un pourcentage de  $\text{SiO}_2$  de 2 %, le temps de gélification passe de 100 mm à 3 mm ; quand on passe de  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  à  $\text{H}_2 \text{SO}_4$ .

Le type d'acide n'influe pas tellement sur la valeur du  $\text{PH}$ , ou sur la vitesse de gélification maximale (voir fig 3.)

# TEMPS DE GELIFICATION D'UN SOL DE SILICATE

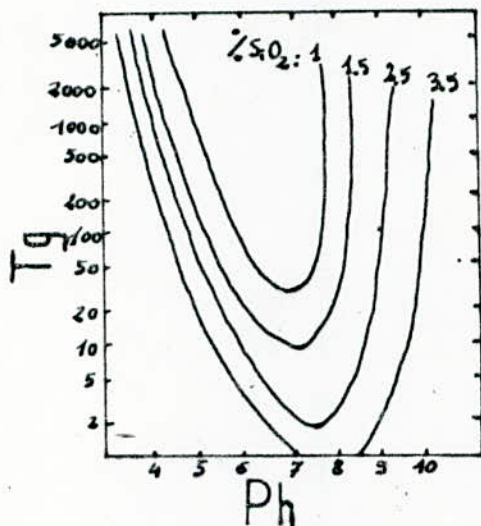


FIG:1

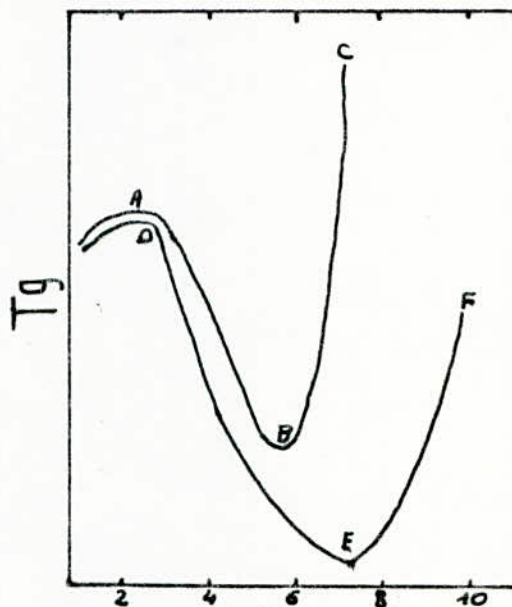


FIG:2 Ph  
 ABC: en absence  
 DEF: en presence de sel  
 de sodium

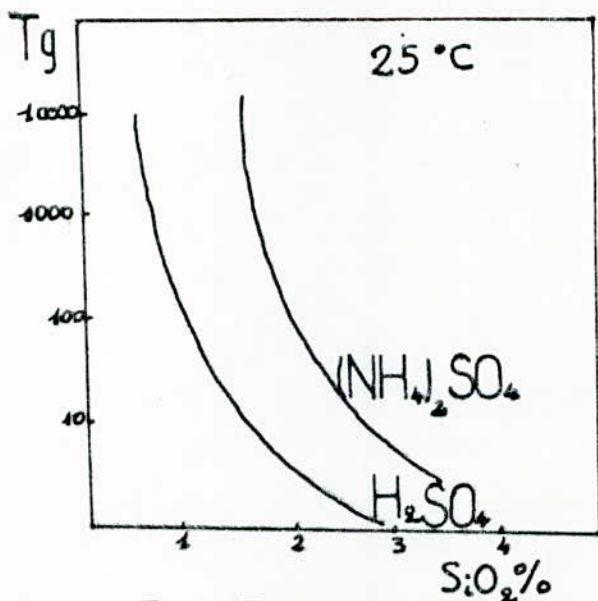


FIG:3

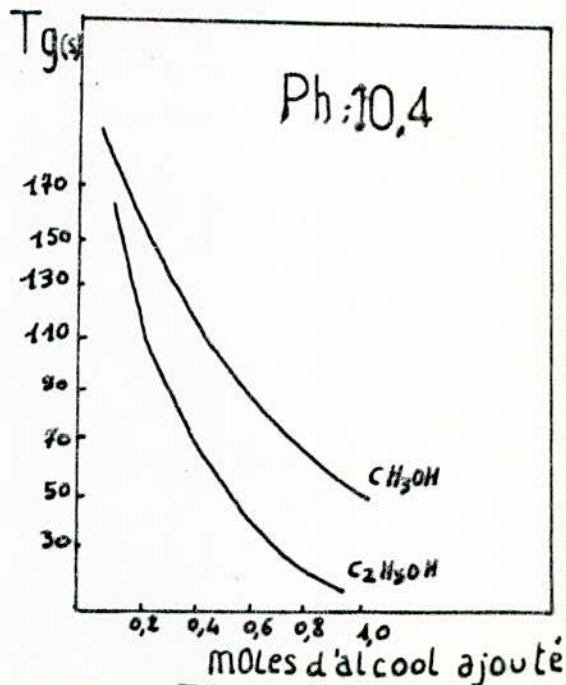


FIG:4

## II. PREPARATION DE GEL :

Les circonstances qui donnent naissance à une gelée sont très voisines de celles qui donnent naissance à des cristaux quand pour une raison quelconque une solution devient sursaturée, la substance dissoute se sépare au moins partiellement du solvant- suivant les cas la séparation suit des voies différentes :

- La cristallisation
- La floculation
- La gélification

La floculation est le signe de la diminution de l'attraction entre le solvant et la substance colloïdale (4).

### II.2 - METHODES DE PREPARATION DE GEL :

Il existe deux méthodes classiques de préparation de gel à base de Silice.

- La destabilisation d'un sol de Silice pour ou contenant d'autres ions métalliques sous forme de solution aqueuse de sels.
- Hydrolyse et polycondensation des composés organo- métalliques en présence d'une quantité limitée d'eau.

Les deux méthodes conduisent à des matériaux non cristallins contenant une substantielle quantité d'eau ou des résidus organiques qui peuvent être éliminés par un traitement convenable de séchage.

La vitesse de croissance des particules dans le gel dépend de la distribution des dimensions des particules.

Généralement la distribution des dimensions des particules suit la courbe de GAUSS.

Les dimensions moyens des particules, à une température donnée, augmente jusqu'à ce que la différence de la solubilité des petites par rapport aux grandes particules devient négligeable.

Les dimensions finales dépendent aussi de la température.

#### II.2.1 - DESTABILISATION D'UN SOL DE SILICE PUR OU CONTENANT D'AUTRES IONS METALLIQUES SOUS FORME DE SOLUTION AQUEUSE DE SEL :

On traite le Silicate de soude par un excès de Hcl et l'on dialyse pour **enlever** à la fois cet excès et le chlorure de sodium formé on obtient un liquide qui est au début parfaitement transparent mais qui subit une évolution assez rapide. Au **bout** d'un certain temps, il devient opalescent puis il se transforme en une gelée translucide.

Cette gelée séchée constitue un produit industriel connu sous le nom de Silice - gel (7).

### II.2.2. - HYDROLYSE ET POLYCONDENSATION DES ORGANO-METALLIQUES :

Exemple de préparation de certains gels du système  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$  par cette méthode.

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  et  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  sont utilisés comme produits de départ, lesquels sont mélangés en proportions fixées à un demi-volume d'alcool éthylique et laissés en agitation pendant 4 heures à  $60^\circ\text{C}$  pour assurer la copolymérisation la quantité d'eau théoriquement requise pour assurer l'hydrolyse était additionnée et l'agitation maintenue pendant 4 heures - la solution est ensuite éliminée de gel qui fait prise entre 6 à 36 heures selon la proportion de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (8).

### II.2.3. METHODES DE COPRECIPITATION ET DES REACTIONS TOPOCHIMIQUES :

#### a) METHODE DE COPRECIPITATION :

On mélange une solution aqueuse de  $\text{LiOH}$  ;  $(\text{LiOH} + \text{K}_2\text{CO}_3)$  avec du gel de Silice.

On attend la dissolution totale du gel ensuite lentement on ajoute cette solution alcoolique avec agitation dans la solution de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$  en rapport désiré.

#### b) METHODE DES REACTIONS TOPOCHIMIQUES :

On part de l'acide Silicique solide obtenu à partir de méthasilicate de sodium traité par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HNO}_3$  les solutions de  $\text{LiOH}$  et d'hydroxyle chlorure d'aluminium sont prises telles que  $(\text{OH}/\text{Al} = 1,5 \text{ à } 2,0)$ .

La présence de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$  dans la phase solide est réglée par le temps de contact, rapport solide, liquide, et concentration des solutions.

-o- C H A P I T R E III -o-

III. STRUCTURE DU GEL :

La structure d'une gelée n'est pas exactement connue au point où il est difficile d'affirmer qu'elle soit toujours la même.

Le gel de silice possède une structure amorphe, sa texture dépend énormément des conditions de préparation, lavage et de la température de traitement ( 3.P.480).

La structure est caractérisé par :

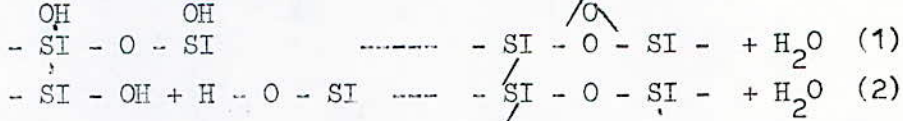
- 1 - Les dimensions et la forme des particules primaires.
- 2 - La distribution spatiale des particules, ordre et densité des particules du voisinage.
- 3 - Force de liaison entre les particules.

Les dimensions des particules la distribution spatiale déterminé les dimensions des pores ( voir fig 6)

III.1 - DESHYDRATATION DU GEL :

BOER, considéré qu'à 150 - 200 °C il ne subsiste qu'à la surface du gel que des groupements OH - SI-O- SI-OH.

Le mécanisme d'élimination est le suivant :



IMELIK estime au contraire qu'à 200°C la surface du gel est recouverte de molécules d'eau, le mécanisme sera le suivant :

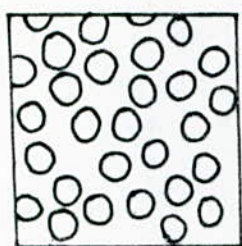


Par contre STOBER admet que chaque molécule d'eau est lié à deux hydroxyles par des ponts d'hydrogène, et suppose que des molécules d'eau existent même à des températures voisines de 800 °C. La deshydratation se fait en une seule étape avec libération de deux molécules d'eau.

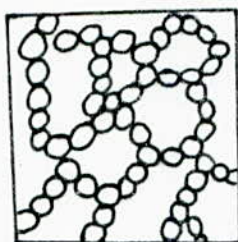


KISELEV propose le mécanisme suivant :

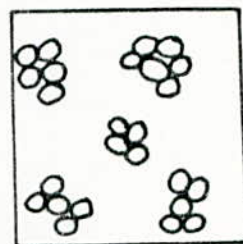




SOL



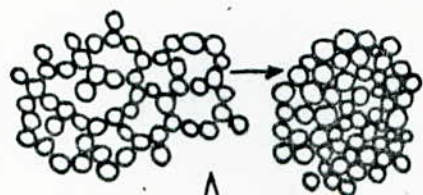
GEL



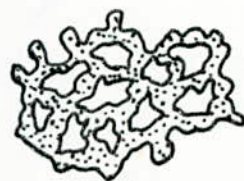
PRECIPITE

FIG: 5

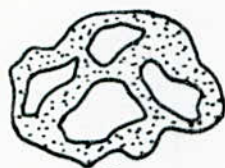
DIFFERENCE DANS LA STRUCTURE



A



B



C



D

FIG: 6

- A: gel formé et séché. puis contracté  
 B: petite contractions. le diamètre des pores est plus large que A  
 C: structure grossiere et rude. plus larges pores que B  
 D: desintegration irreguliere. en particules rondes

TRANSFORMATION DANS LA STRUCTURE  
 AU COURS D'UN SECHAGE D'UN GEL.



III.2. ETUDE DE LA STRUCTURE PAR INFRA- ROUGE :

La spectrométrie infra-rouge permet une étude de mode de fixation des molécules et les associations qu'elles mettent en oeuvre.

Cette méthode d'analyse a connu ces dernières années un grand développement sur la structure du gel de Silice, mais cependant il reste toujours pas possible à l'heure actuelle de se faire une idée bien précise sur la structure superficielle des gels de Silice ( 4P.3.).

Les gels de silice étant essentiellement constitués par de la silice plus ou moins hydratée on doit s'attendre à trouver un ensemble de bandes dont leurs spectres attribuables aux vibrations SI-O du squelette silicique.

L'examen des spectres de gel de silice montre que deux séries de bandes restent identiques au cours du traitement thermique de l'échantillon, les maximums sont situés à 1200, 1100, 800 et 1620 cm<sup>-1</sup>.

L'existence d'une certaine forme cristallène (4P.56,61).

D'après Z A R Z Y E K I et ses collaborateurs, les massifs d'absorption centrés autour de 1620 cm<sup>-1</sup> et 3600cm<sup>-1</sup> montrent la présence de l'eau sous formes diverses.

La bande à 3720 cm<sup>-1</sup> correspond aux liaisons SI-OH isolées.

Les bandes à 3640 et 3500 cm<sup>-1</sup> correspondent à des groupements hydroxyles plus ou moins associés par pont d'hydrogène.

La bande 1620 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de formation de l'eau moléculaire.

La bande 455 cm<sup>-1</sup> est attribuée à une vibration de déformation de la liaison SI - O - SI.

La bande située à 950 cm<sup>-1</sup> correspond aux groupements hydroxyles et elle disparaît à haute température puisque la polycondensation de ce groupement se produit et crée de nouveaux ponts siloxanes SI-O-SI ( 10,11).

Certains auteurs attribuent les bandes 1080,800 et 450 cm<sup>-1</sup> aux différents modes de vibration des liaisons SI-O-SI ou O-SI-O et la bande 940 cm<sup>-1</sup> à la vibration de liaison SI-O pour les verres contenant les oxygènes non portant dans les verres Silico-alcalines.

D'après ARMISTEAD et d'autres collaborateurs, on a les résultats suivants (1 P.634).

.../...

Type de groupe	Bande d'absorption identifiée (cm <sup>-1</sup> )
OH Isolé sur la surface	3750
OH groupés en paires sur la surface.	3540
OH associés par pont d'hydrogène.	3650
H <sub>2</sub> O moléculaire	3400 , 1627

Alors que d'autres auteurs montrent les pics d'absorption suivants (1 p 639).

type de OH groupe	pics (cm <sup>-1</sup> )
OH libre	3745 - 3750
Paires isolées SiOH adjacents et mutuellement liées par liaisons d'hydrogène.	
Paires adjacents de SiOH liée l'une à l'autre par un atome d'hydrogène.	3540 - 3550
Eau moléculaire absorbé.	3400 - 3500

Si les liaisons entre atomes d'hydrogènes des groupements hydroxyles sont fortes les pics d'absorption sont à 3520 cm<sup>-1</sup> (1 p 639).

Si les groupements OH sont liés par faibles liaisons d'hydrogène ils montrent une absorption de 3660 cm<sup>-1</sup>.

Les bandes d'absorption de SiOH isolé à 3750 cm<sup>-1</sup> restent jusqu'aux hautes températures (1 p. 640).

.../...

## -o- CHAPITRE IV -o-

IV.1 GELS DANS LE SYSTEME  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  :

IV.1 SOURCE DE  $\text{B}_2\text{O}_3$  : Acide borique et borax.  $\text{B}^{3+}$  est le deuxième formateur du verre. L'anhydride borique est presque toujours employé avec la Silice.

IV. 2 INFLUENCE DE  $\text{B}_2\text{O}_3$  SUR LA FORMATION DU GEL :

D'après RABINOVICA et autres le  $\text{B}_2\text{O}_3$  en quantité de 3 à 5 % dans le gel à base de Silice diminue la température de frittage du gel et aide à éviter la cristallisation du gel au cours du traitement thermique. Il peut être introduit sous forme d'une solution aqueuse d'acide borique au cours de formation de gel ou bien par imprégnation du gel séché par la solution de l'acide borique.

Souvent il est nécessaire d'ajouter HCl pour réduire le PH et pour avoir une gélification dans un temps convenable. Un gel contenant  $\text{B}_2\text{O}_3$  en absence de HCl peut être préparé à 85°C dans 2 heures mais à 50 °c la formation du gel est achevée dans 2 ou 3 jours.

Le même gel avec une addition de HCl peut être préparé à température 45 - 50 ° c pour 1,5 à 2 heures (14).

L'addition d'anhydride de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) réduit la tendance du gel à cristalliser (16).

IV. 3 HOMOGENEITE DES GELS ET DES VERRES DERIVES DE GELS

DU SYSTEME :  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  :

MOKHERJEE a étudié le rôle de facteurs physico - chimiques et nature du solvant sur l'homogénéité du gel au cours de sa formation dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ .

Le procédé sol-gel pour préparation du verre vitre céramique peut-être divisé en trois étapes :

1) PREPARATION DE GEL : En cette étape, le réactif réagit et polymérise, en présence du solvant, en formant des sols qui est transformé en gel.

2) POST-GELIFICATION : Cette étape commence lorsque le point de gélification est atteint et elle inclut tous les phénomènes qui peuvent avoir lieu.

Au cours du traitement thermique, et avant la transformation gel-verre le gel subit les phénomènes suivant ; vieillissement ; évaporation de et des substances volatils ; changement structurel et micro structural et la deshydratation.

3) FRITTAGE ET/OU FUSION : C'est la transformation du gel en verre par un frittage contrôlé ou par une fusion en température.

L'homogénéité du gel dépend surtout de la première étape = préparation du gel/.

Les paramètres qui influent sur l'homogénéité du gel pendant cette étape sont :

- Structure et réactivité chimique des produits de départ.
- L'ordre d'addition des réactifs.
- Nature du solvant et solubilité des réactifs dans le solvant.
- Quantité d'eau mise.
- PH du milieu de la réaction de gélification.
- Présence de catalyseur de gélification.
- Temps et température de gélification (13)

#### IV.4. CRISTALLISATION DES GELS ET DES VERRES A BASE DE $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ :

La cristallisation des gels contenant  $\text{B}_2\text{O}_3$  et des verres préparés à base de ces gels a été étudié par PALIPPOU, PRASSAS et ZARZYEKI l'addition d'anhydride de bore réduit la tendance du gel de cristalliser.

La cristallisation a été impossible pendant 2 heures de traitement l'anhydride de bore joue un rôle d'inhibiteur de la cristallisation.

La présence de  $\text{N}_2\text{O}$  dans le gel diminue l'effet de  $\text{B}_2\text{O}_3$  sur la cristallisation la première phase cristalline de silice a été le cristobalite.

Dans le cas des gels alcalinoborosilicate, il y'a une compétition entre l'effet de minéralisation de l'oxyde alcalin et l'effet d'inhibition de la cristallisation de l'anhydride de bore (16).

Quand la concentration de l'anhydride borique est supérieur à 10 % molaire le gel préparé cristallisé difficilement.

Deux gels de composition :  $1 \text{ Na}_2\text{O} - 11 \text{ B}_2\text{O}_3 - 88 \text{ SiO}_2$  et  $28 \text{ Na}_2\text{O} - 10,8 \text{ B}_2\text{O}_3 - 86,4 \text{ SiO}_2$  respectivement préparés de manière que le rapport  $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  supérieur à 0,1 reste constant, et traités à  $900^\circ\text{C}$  puis analysés par diffraction au rayon X montre que le gel contenant 1 % molaire de  $\text{Na}_2\text{O}$  cristallisé faiblement alors que ceux contenant plus cristallisent complètement (16).

#### IV.5. CONVERSION DES GELS A BASE DE $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ EN VERRE :

Les gels multi-composants et le verre à base de ces gels contenant  $\text{B}_2\text{O}_3$  ont été préparé par BRINKER, et MUKHERJEE. Le but de recherche a été de préparer un gel multi-composant à base de Silice avec une composition en poids :  $66 \text{ SiO}_2 - 18 \text{ B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 6 \text{ Na}_2\text{O} - 3 \text{ BaO}$ . et de convertir ces gels en verre monolithique à basse température sans fusion.

Au cours de la conversion du gel en verre, certaines transformations chimiques et structurales apparaissent et qui peuvent être englobées de façon suivante :

- 1) Désorption physique de l'eau des pores
- 2) Pyrolyse des groupes organiques résiduelles
- 3) Polymérisation de condensation
- 4) Formation des micropores
- 5) Frittage visqueux.

Cet étude a montré que la conversion des gels en verres peut être réalisé si les températures des différentes transformations sont respectés.

La même composition du verre à une température de fusion conventionnelle de 1600 °C.

Dans le cas du procédé de conversion du gel en verre de même composition, le verre est formé à une température de 710 °C environ (17).

Pour les gels monolithiques, ils ont été étudiés par WOGNIER, PAALIPPOU et ZARZYCKI, dans les systèmes  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$   $\text{P}_2\text{O}_5$  - et  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ .

Il a été vérifié que le temps de gélification varie avec le pourcentage de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et de la température. Les gels borosilicate sont transformés en verre à température de 800 - 950 °C. Cet intervalle de température correspond à une viscosité d'environ  $10^{9,5}$  à  $10^{15}$  poises.

L'évolution de la structure a été poursuivie à l'aide de la spectrométrie infra-rouge.

Pour éliminer le résidu organique, les gels ont été traités à une température de 600 °C et pendant 5 heures.

Les spectres infra-rouges finaux sont pareils à ceux du verre "Vycor" (sodium silice-bore).

La transformation des gels en verre peut-être réalisée à une température plus basse que la température nécessaire de préparer les mêmes compositions de verre par la technique de fusion conventionnelle (15).

Le succès de la conversion d'un gel en verre, dépend de la compétition entre les phénomènes qui conduisent à la vitrification et ceux qui provoquent la cristallisation (18).

**PARTIE**

**EXPERIMENTALE**

## I. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES :

TABLEAU n° 2

NOM	Formule Chimique	Poids Moleculaire	Densité	Pureté (concentration)
Silicate de Sodium	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	---	1,37	---
Acide Chlor hydrique	Hcl	36,45	1,19	37
Carbonate de Sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105,99	-	---
Nitrate d'argent	$\text{AgNO}_3$	169,87	-	---

Pour connaître la valeur exacte de la densité du silicate de sodium et de l'acide chlorhydrique, on a utilisé un pycnomètre.

On trouve : Densité du silicate de sodium = 1,3628  
 Densité de l'acide chlorhydrique = 1,1788  
 = 1,18

## PREPARATION DES SOLUTIONS :

TABLEAU n° 3

Solution	Nitrate d'argent	Acide Chlorhydrique	Carbonate de Sodium
Normalité	1 N	1 N	1 N

Calcul de la préparation de la solution d'Hcl : 1 N

La masse molaire de Hcl étant de 36,4 g.

100 g de solution ----- 37 g d'Hcl

1 éq ----- 1 mole ----- 36,4 g -----  $X = \frac{36,4 \cdot 100}{37} = 98,37 \text{ g}$

Ce qui correspond à un volume de :  $\frac{98,37}{1,18} = 83,4 \text{ ml}$

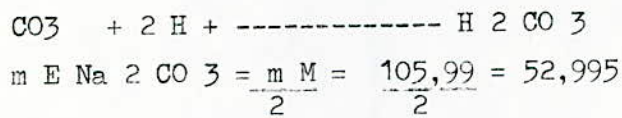
Qu'on complète à 1 litre pour obtenir une solution une fois normale.

Vérification de la normalité de l'acide chlorhydrique :

Pour pouvoir obtenir des résultats précis sur les analyses qui suivent, on a vu qu'il était nécessaire de vérifier cette normalité.

Pour cela, on a effectué le dosage du carbonate de sodium par l'acide chlorhydrique préalablement préparé.

On a séché à l'étude réglée à 250 - 300 °c une quantité de carbonate de sodium pendant environ 1 heure et cela pour obtenir une substance chimiquement pure on fait des calculs préalables pour savoir la quantité de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à peser, tenant compte du volume et de la concentration voulue.



Où mE étant la masse équivalente en gramme on a préparé 0,2 litre de solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( 1N), ce qui nous a fallu une masse de :

m = V.N. mF = 0,2l. 52,995 = 10,599 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pure.  
 20 ml de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> prise à l'aide d'une pipette sont mis dans un becher on situe à l'aide de Hcl jus qu'au virage de l'indicateur est assuré par un agitateur magnétique on arrête le titrage dès qu'on aperçoit le premier changement de couleur.  
 Trois essais ont été réalisés et à chaque fois on relève le volume d'acide chlorhydrique.

- 1er essai : V = 21,20 ml )
- 2eme essai: V 2 = 21,45 ml ) = V = 21,38 ml
- 3eme essai; V 3 = 21,50 ml )

Si N<sub>1</sub> : La normalité de N a 2 CO 3  
 N<sub>2</sub> : La normalité de Hcl  
 V<sub>1</sub> : Volume pris de Na 2 CO 3  
 V<sub>2</sub> : Volume d'Hcl nécessaire pour le titrage la loi d'oxyde - réduction nous donne :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \text{ ----- } N_2 = \frac{N_1 V_1}{V_2} = 1. \frac{20}{21,38} = 0,935 N.$$

II ANALYSE DU SILICATE DE SODIUM :

1.PRINCIPE : Il est fondé sur le titrage de la solution de silicate par l'acide chlorhydrique déjà préparé.

Les indicateurs utilisés sont le méthyl - orange ou la phénolphtaleine

L'acide chlorhydrique agit avec le silicate de sodium suivant cette réaction :



Le pourcentage de Na<sub>2</sub>O est déduit en connaissant le titre de l'acide chlorhydrique ainsi que le volume ayant servi à la titration

La détermination du pourcentage de SIO 2 se fait en plusieurs étapes :



- 1°) On élimine du NaCl formé après le dosage.
- 2°) On sèche à l'étuve.
- 3°) On porte l'échantillon dans un four à 900°C où seul le SiO<sub>2</sub> subsiste.

## 2. MODE OPERATOIRE :

A l'aide d'une pipette on met un volume déterminé d'une solution de silicate de sodium dans un becher qu'on place sur l'agitateur magnétique, puis on règle la vitesse d'agitation.

On titre par la solution d'acide chlorhydrique déjà préparé jusqu'au virage de l'indicateur coloré.

Méthyl = orange = du jaune orangé au rose.

Ph. Ph = du rose violet à l'encolore.

Après un certain moment, le gel se forme progressivement et durcit avec le temps.

Le précipité est mis dans un bain marie, l'évaporation se fait jusqu'à la disparition de l'odeur de HCl et en même temps l'acide silicique se transforme en une forme insoluble dans l'acide.

Pour enlever complètement Na<sub>2</sub>O, le gel est mouillé d'acide chlorhydrique concentré.

On effectue la filtration à vide tout en lavant d'abord avec de l'eau distillé chaude acidulé avec HCl.

Le précipité sur le filtre est lavé ensuite par l'eau distillé chaude jusqu'à la disparition de réaction des ions chlorure (Cl<sup>-</sup>) avec le nitrate d'argent (Ag NO<sub>3</sub>).

Ensuite le filtre avec le précipité est transmis dans un creuset en porcelaine préalablement pesé puis porté au four réglé à 900 - 1000 °C jusqu'au poids constant.

Il est mis dans un dessiccateur puis pesé à la balance analytique, d'où on détermine le pourcentage de silice dans la solution de silicate.

## 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS .

### A. INDICATEUR : LA PHENOLPHTALEINE :

n° d'essai	Volume de silicate de sodium	masse de silicate de sodium	volume de HCl (ml)	masse de Na <sub>2</sub> O.	masse de SiO <sub>2</sub>	% de Na <sub>2</sub> O	% de SiO <sub>2</sub>
1	7	9,541	22,60	0,700	2,445	7,33	25,62
2	8	10,90	27,15	0,841	2,565	7,71	23,52
3	9	12,26	30,70	0,951	3,323	7,34	27,08
4	10	13,63	32,60	1,010	3,198	7,41	23,46

Calculs 1234

CALCULS : Prenoms l'essai n°1

Etant donné que la densité de la solution de silicate de sodium est de : 1,363 et titre de Hcl = 36,453 la masse de 7 ml de silicate de sodium est de :  $7 \times 1,363 = 9,54$  g.

La masse d'Hcl est de :  $\frac{36,453 \times 22,60}{1000} = 0,824$

Et d'après l'équation de la réaction :

72,93 g d'Hcl ----- 61,99 g de Na 2 O  
d'où 0,8 24 g ----- X = 0,700 g X étant la masse de Na2O contenu dans la solution de silicate de sodium :

d'où le pourcentage de Na 2O est de :

$0,700 \times 100 = 7,33 \%$   
9,541

La masse du produit, à la sortie du four étant 2,445 d'où le % de Si O2 est de :  $\frac{2,445 \times 100}{9,954} = 25,62 \%$

On remarque que le pourcentage de SiO2 varie d'un essai à un autre et ceci est certainement dû aux pertes qu'on a pas pû éviter au cours de la manipulation et des conditions de lavage qui n'ont pas été exactement les mêmes.

Une autre série d'expériences a été affectué pour but de déterminer le pourcentage de Na2O avec précision.

Tableau n° 5

Volume de silicate de sodium	Volume de Hcl.	Pourcentage de Na2O
0,5	1,80	7,60
1	3,55	7,50
1,5	5,40	7,61
2	7,10	7,50
2,5	8,50	7,18

Le pourcentage reste toujours variable.

Toujours la phenolphtaleine comme indicateur coloré, mais en prenant une solution très dilué de silicate de sodium ( 5ml complétés 500 ml) et on a pris 100 ml ce qui revient à prendre 1 ml de silicate de sodium pour chaque essai.

Trois essais ont été effectués, les pourcentages trouvés sont :

Tableau n° 6

n° d'essai	% de Na2O.
1	7,34
2	7,23
3	7,45

Lors de la manipulation, on a constaté que le virage de la phénolphtaleine du rose à l'incolore se fait très progressivement, ce qui nous a été difficile de relever le volume exacte de Hcl nécessaire à la neutralisation, et c'est pour cette raison que le % Na2O varie d'un essai à un autre.

Vu ce problème, un autre indicateur a été utilisé : le méthyl - orange.

B. Indicateur coloré : le méthyl orange.

Tableau n° 7

Volume de sil de sodium dilué ds 100 ml d'H2O	Volume de Hcl	Pourcentage de Na2O
2	7,65	8,09
3	11,95	8,41
4	15,65	8,26
5	19,15	8,10
6	22,55	7,94

Deux autres séries d'expériences ont été effectués avec du silicate de sodium beaucoup plus dilué :

1 - 10 ml de silicate de sodium complétés à 500 ml dans une fiole jaugée et pour chaque essai en dose 50 ml de cette fiole.

n° d'essai	Volume de Hcl	Pourcentage de Na2O
1	3,95	8,254
2	3,95	8,254
3	3,90	8,149
4	3,90	8,149
5	3,90	8,149
6	3,90	8,149

Tableau n° 8

2 - 5 ml de silicate de sodium complète à 500 ml et pour chaque essai on prend aussi 50 ml pour le;litrage.

n° d'essai	Volume de Hcl	% de Na2 O
1	1,95	8,149
2	1,95	8,149
3	1,95	8,149
4	1,95	8,149

Tableau n° 9

Cette fois -ci le passage de la couleur jaune au rouge orange de l'indicateur méthyl - orange est net.

Nous avons adopté comme résultat final :

- ( % Na 2 o = 8,15 %
- ( % SIO 2 = 26,13 %
- ( ( SI 0.2/ Na2 O) = 3,2

Ces résultats sont considérés dans la suite de nos travaux.

CONCLUSION :

Pour effectuer cette analyse, il est préférable d'utiliser le méthyl orange comme indicateur coloré et arrêter le titrage dès que le premier changement de couleur apparaît.

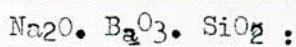
On a constaté lors de certaines expériences que le gel se forme avant le virage de l'indicateur coloré pour cela on a intérêt à analyser des solutions dilués pour la détermination du % de Na2O.

Tandis que le pourcentage de SIO2 est plus difficile à déterminer avec précision pour cela il faut que le lavage se fasse très soigneusement pour éviter les pertes.

Aussi, il est important de s'assurer de la stabilité de la masse du creuset avant d'y mettre le gel pour le séchage.

Enfin la normalité de l'acide chlorhydrique doit être déterminer avec haute précision.

III. COMPOSITION DES GELS DANS LE SYSTEME



En sachant que dans notre solution disponible de silicate de sodium : % Na<sub>2</sub>O = 8,15

% SiO<sub>2</sub> = 26,13

Et pour but d'obtenir des gels contenant différents pourcentages de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons dressé le tableau suivant :

N°	Na <sub>2</sub> O (g)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	SiO <sub>2</sub> (g)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O	% Na <sub>2</sub> O	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SiO <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (ml) 5%
1	1,12	0,224	3,58	0,2	22,75	4,55	72,70	7,95
2	1,12	0,448	3,58	0,4	21,76	8,70	69,54	15,90
3	1,12	0,672	3,58	0,6	20,85	12,51	66,64	23,85
4	1,12	0,896	3,58	0,8	20,01	16,01	63,97	31,80
5	1,12	1,12	3,58	1,0	19,24	19,24	61,52	39,8
6	1,12	1,68	3,58	1,5	17,55	26,33	56,58	59,70
7	1,12	2,24	3,58	2,0	16,14	32,28	51,58	79,60
8	1,12	2,80	3,58	2,5	14,93	37,33	47,73	99,40
9	1,12	3,36	3,58	3,0	13,90	41,69	44,42	119,3
10	1,12	3,92	3,58	3,5	13,00	45,48	41,53	140,6
11	1,12	4,48	3,58	4,0	12,20	48,80	39,00	159,1
12	1,12	5,04	3,58	4,5	11,50	51,74	36,76	179,0

Tableau n° 10

Pour chasue essai, le volume de silicate de sodium pris est 10 ml.

#### IV - ETUDE DES FACTEURS DE GELIFICATION :

Nous nous sommes intéressés aux facteurs suivants :

- Nature du solvant d'acide borique.
- Température de gelification.
- Concentration initiale de silicate de sodium
- Concentration en acide borique.
- Type d'acide.

#### Principe de mesure du temps de gelification :

Le temps de gelification est déterminé par les méthodes suivantes :

##### Méthode 1 :

Elle consiste à définir la fin de la prise comme étant le moment où le gel permet de maintenir une fine baguette de verre qu'on y a enfoncée obliquement de façon à lui faire un angle d'environ 20° avec la verticale (19)

##### Méthode 2 :

Elle rattache la prise du gel à la viscosité du système, qui est définie par l'espacement dans le temps des gouttes du sol qui s'écoulent par un tube capillaire calibré sous une charge de liquide d'une dizaine de centimètre. Des dispositifs très ingénieux pour l'époque permettaient d'enregistrer l'accoissement de la viscosité et le moment où la prise de gel arrêtait l'écoulement (19)

##### Méthode 3 :

Elle ne considère que l'aspect du gel. Avant la fin complète de gelification, le gel se déforme sous une inclinaison du moule. Le temps de prise sera défini quand le gel ne présentera aucune déformation sous la même inclinaison.

##### Méthode 4 :

C'est une méthode suédoise qui ressemble à celle de la pénétrabilité, seulement la pénétration dans le gel se mesure en millimètres et est rapportée sur un tableau qui convertit les millimètres en unité de pression ( $t/m^2$ ).

Pour nos expérience nous avons adopté une méthode nouvelle qui consiste à noter le temps à l'aide d'un chronomètre depuis la fin du titrage jusqu'à la disparition du tourbillon crée par le barreau magnétique. Et nous avons gardé constants les paramètres suivants :

- Dimensions du barreau magnétique.
- Dimensions des bēchers.
- Vitesse d'agitation du barreau.
- Vitesse d'écoulement de l'acide dans la solution du silicate.

IV-1. EFFET DE LA NATURE DU SOLVANT :

Deux solvant pour l'acide borique ont été utilisé :

- L'eau distillé.
- Méthanol pur.

a) Solvant : eau distillé

Pour avoir une idée sur la concentration de silicate de sodium pour un temps de gélification raisonnable, nous avons choisi une concentration de 12 % pour chaque numéro d'essai du tableau n°2

Les solution :

- n° 4,6 et 7 ont été geler le 1er jour.
- n° 4 et 9 : le 2ème jour.
- n° 3,10, 11 et 12 : le 4ème jour.
- n° 2 : plusieurs jours après.
- n° 1 : ne s'est pas geler.

Les gels ont été formé à une température ambiante qui été formé à température ambiante qui était de 20° C environ.

Des mesures de PH ont été faites.

N°	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PH	11,5	10,5	10	9,5	9	8,5	8	7,5	7	6,5	6

Tableau n° 11

b) Solvant, : Méthanol :

Pour la même concentration de 12 % en poids les résultats de gélification sont les suivants :

- n° 2 : Apparition d'un précipité au bout de la 10è mn.
- n° 6 : Le gel c'était formé avant d'avoir versé entièrement l'acide borique.

CONCLUSION :

La nature du solvant joue un rôle important sur le temps de gélification.

La concentration de 12 % de silicate de sodium n'est pas convenable dans les deux cas de solvants, car pour l'eau distillé, le temps de gélification est trop long et pour le méthanol, le temps de gélification est trop court pour avoir un gel homogène.

Aussi, on a constaté que la vitesse d'écoulement de l'acide borique dans la solution de silicate de sodium influe sur la vitesse de gélification. Dans le cas des deux solvant au temps de gélification minimum correspond à un rapport de  $B_2O_3$  de 1,5 ; un pourcentage en  $B_2O_3$  de 26,3 et un PH situé dans l'intervalle 8,5 - 9,5.

IV-2. INFLUENCE DE LA TEMP2RATURE :

a) Eau distillé comme solvant :

Les paramètres gardés constants sont :

- Vitesse d'agitation du barreau magnétique : 70 tours/mn.
- Rapport  $B_2O_3 / Na_2O = 1$ , volume de  $B_2O_3 = 39,8$  ml.
- Volume de silicate de sodium = 10 ml.
- Concentration de silicate de sodium = 12 %.

Principe de mesure :

La solution de silicate de sodium est mis dans un bain marie placé sur l'agitateur magnétique.



A l'aide d'un thermomètre, on règle la température voulue et on attend jusqu'à ce qu'elle se stabilise puis on verse la quantité d'acide borique mise au pare-vent dans une burette graduée.

On déclenche le chronomètre et on note le temps à l'instant où le tourbillon crée par le barreau disparaît complètement.

Tableau des résultats :

t(°C)	34	42	56	66	70	78	80	81	88
Tg(mm)	104,1	83,3	44,7	29,4	28,4	11,4	8,92	8,97	1,5

Tableau n° 12

L'allure de la courbe n° 1 nous montre que le temps de gélification est long à basses températures, alors que le gel est obtenu quelques minutes après le titrage à hautes températures mais ces gels durcissent quelques instants après leur formation sans avoir le temps d'être homogènes.

b) Solvant : Méthanol :

Les paramètres gardés constants sont :

- Concentration de silicote de sodium = 8 %
- Vitesse d'agitation = 70 t/mn.
- $B_2O_3 / Na_2O = 1$                        $VH_3 EO_3 = 39,8$
- Volume de silicote de sodium = 10 ml.

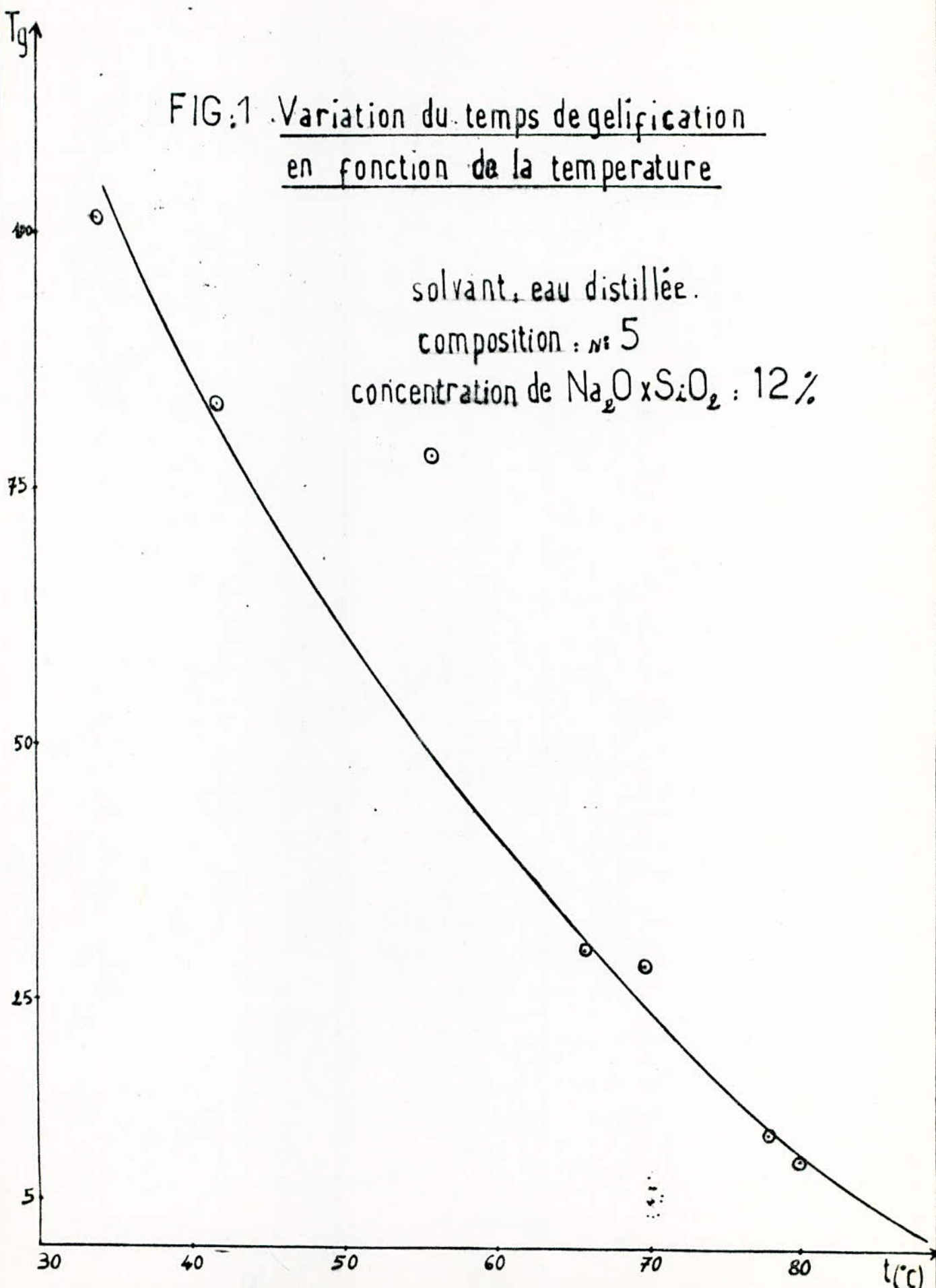
Le principe de mesure est le même que le précédent

Le tableau des résultats est le suivant :

t -(°C)	21	25,5	32	37	44	46	52	54
Tg (mm)	24,7	21,8	16,5	14,9	10,7	8,7	15,6	4,6

Tableau n° 13

FIG.1 Variation du temps de gelification  
en fonction de la temperature



Variation du temps de gelification  
en fonction de la temperature

solvant : methanol  
composition :  $n = 5$   
concentration de  $\text{Na}_2\text{O} \times \text{SiO}_2 : 8\%$

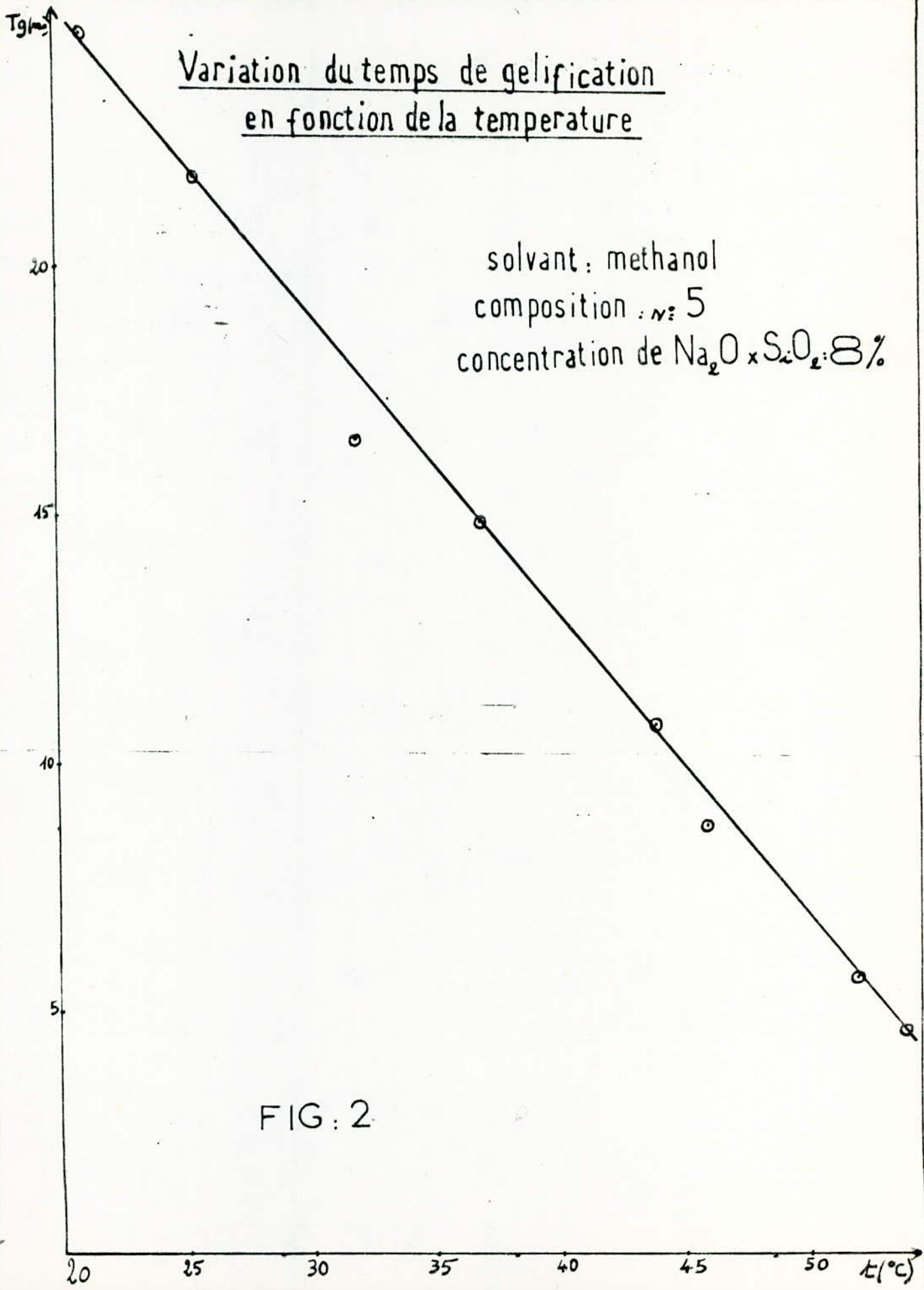


FIG : 2

Sachant que la température d'ébullition du méthanol est de 64°C, on ne peut dépasser cette température.

D'après la courbe n° 2, on voit que le temps de gélification varie linéairement dans l'intervalle 20 - 60° C de température.

CONCLUSION :

Pour une même température, la vitesse de gélification en employant le méthanol comme solvant est nettement plus grande que celle en utilisant l'eau distillé - d'où on arrive à conclure que l'utilisation du méthanol accélère la gélification.

IV-3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE SILICOTE DE SODIUM :

a) Solvant : eau distillé :

Les expériences précédents nous ont montré qu'à une température ambiante et à de faibles concentrations, le temps mis pour la gélification est trop long. Pour cela, on a choisi une température convenable de 40° C environ

Paramètres constants :

- Température = 40° C
- Rapport  $B_2O_3 / Na_2O = 2,0$
- Volume de silicote de sodium = 10 ml

Tableau de résultats :

CONC	8	10	12	15	17	20
Tg (mn)	265,9	94,2	44,9	19,6	13,6	6,3

Tableau n° 14

La courbe n°3 nous indique que dans l'intervalle de concentration 8 - 12%, le temps de gélification décroît rapidement pour être presque constant à des concentrations supérieurs à 15 % Cm silicote de sodium.

b) Solvant : Méthanol :

La même température est conservé ainsi que les autres paramètres.

Les résultats sont les suivants :

Tableau n° 15

CONC %	4	4,5	5	7,5	8
Tg (min)	2 Jours	300,5	96,9	1,3	0,6

L'allure est la même que la précédente, la vitesse de gélification croit rapidement dans l'intervalle de concentration 5 - 8 %.

La même expérience a été réalisé à 20°C

Le tableau n° 16 des résultats est :

CONC %	5	6,5	7	7,5	8
Tg (mn)	218	37,4	14,7	6,4	2,1

Toujours la même allure mais la courbe un peu plus décalée que celle faite à 40° C.

CONCLUSION :

Les courbes n° 3 nous montrent que le choix du solvant est nettement plus important que celui de la température dans l'influence de la vitesse de gélification.

Prenons le cas de la concentration de 8 % en silicate de sodium.

tg (eau, 40° C) = 265,9 mn.

tg (méth, 20° C) = 0,6 mn.

tg (méth, 20° C) = 2,1 mn.

T<sub>g</sub> (min)

Variation du temps de gellification en fonction de la concentration de  $\text{Na}_2\text{O}_x\text{S}_2\text{O}_2$

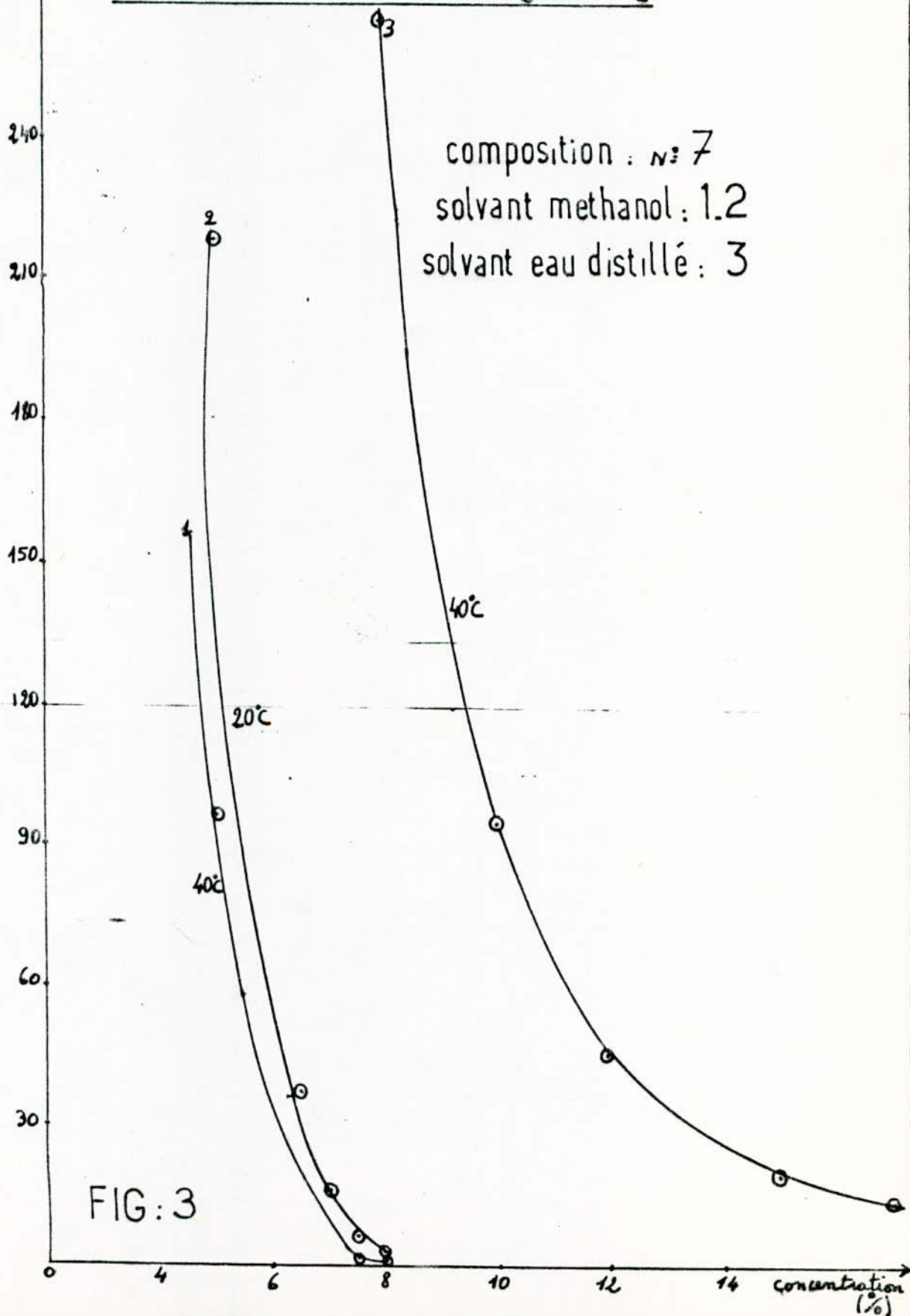


FIG: 3

IV-4. INFLUENCE DE L'ACIDE BORIQUE :

N°	5	6	7	8	9	10	11	12
$\text{CH}_3\text{BO}_3$	9,6	13,0	16,1	18,6	20,7	22,6	24,3	25,8
Tg (mn)	25,0	3,7	1,8	1,3	4,0	7,4	17,2	32

Nous avons manipulé à température constante qui était de 18°C et nous avons gardé constants les paramètres suivants :

- Vitesse d'agitation = 90 t / mn.
- Volume de silicate de sodium = 10 ml.

La courbe n° 4 nous montre que la vitesse de gélification est maximale pour un rapport  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 2,0$  - La gélification est plus lente au fur et à mesure qu'on s'éloigne de cette valeur de rapport.

Toujours le méthanol comme solvant mais un autre paramètre gardé constant Le volume final de la solution à 300 ml (complété à l'eau distillée).

Les résultats sont les suivants:

	6	7	8	9	10	11
$\text{VH}_3\text{BO}_3$ (ml)	59,7	79,6	99,4	119,3	140,1	159,1
CONC $\text{H}_3\text{BO}_3$ (g/l)	9,9	13,2	16,5	19,8	23,3	26,5
Tg (mn)	174,1	83,4	52,1	26,1	3,2	0,5

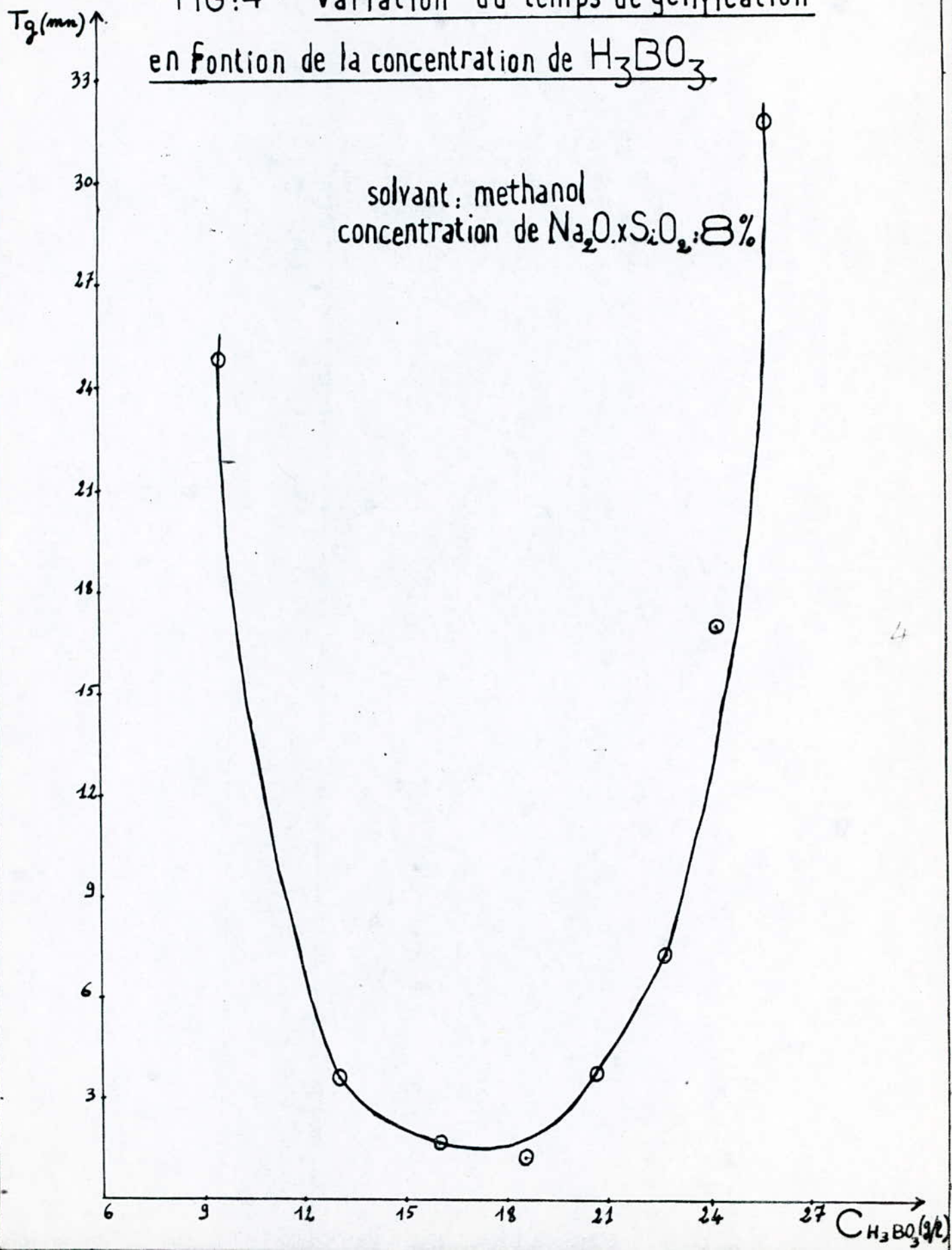
Tableau n° 17

Le temps de gélification décroît rapidement en augmentant la concentration en acide borique.

Le gel est obtenu quelques secondes après à partir d'une concentration de 25 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ /l de solution environ.

FIG:4 Variation du temps de gelification  
en fonction de la concentration de  $H_3BO_3$

solvant: methanol  
concentration de  $Na_2O.xSi_2O_2$ : 8%





IV-5. INFLUENCE DU TYPE D'ACIDE :Principe de mesure :

On met une goutte de phénolphtaleine dans la solution de silicate de sodium, puis elle est mise sur l'agitateur magnétique. Après avoir réglé la position du becher et vitesse d'agitation, on verse à l'aide d'une burette l'acide borique jusqu'à l'instant du virage de l'endicateur. On déclenche le chronomètre et on note le temps de gélification après disparition du tourbillon.

La normalité des acides étant maintenue à 1 N. et la concentration à 12%.

Les résultats sont les suivants :

ACIDE	Tg (mn)
Hcl	3' 18"
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3' 00"
HNO <sub>3</sub>	3' 15"

Tableau n° 18

On conclût que le type d'acide n'influe pas sur le temps de gélification si on maintient le même PH.

Influence des ions fluorure :

Lorsqu'une solution de silicate de sodium est ajoutée une quantité assez importante d'acide jusqu'à un P H vois de 4. Le gel ne s'étant pas formé, on a pris dans un autre becher une quantité de cette solution qu'on lui a ajoutée une petite quantité de bifluoride d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ \cdot \text{HF}$ ), le gel s'étant alors formé quelques minutes plus tard.

Conclusion :

Nous avons constaté d'après les expériences précédentes que le domaine de P H pour un temps de gélification raisonnable était 6 - 9. Les ions fluorures provoquent alors la gélification dans un milieu même très acide (P H = 4) et dans un temps court.

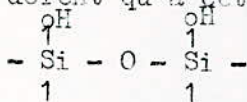
## V - ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU GEL DE SILICE :

### V.1 Introduction :

Vu la diversité des théories et des résultats, le problème de la deshydratation des Gels est encore loin d'être résolu.

Pour cela nous avons effectué l'évaluation en mesurant les quantités d'eau que libère le Gel à mesure que l'on élève la température.

Certains auteurs considèrent que jusqu'à 200°C, le dégagement est dû à la désorption de l'eau physiquement absorbée, alors que d'autres considèrent qu'à cette température, il ne subsiste que des groupement



La deshydratation qui s'opère à plus hautes température résulterait alors de la condensation des hydroxyles avec formation de ponts silaxanes.

### V.2 Mode opératoire :

Les températures sont mesurées à l'aide d'un thermocouple qui est lié à un voltmètre.

On tourne le bouton de réglage de la température et on attend que le voyant lumineux s'éteigne.

On refait la même chose, jusqu'à ce qu'on atteigne la température voulue et on attend qu'elle se stabilise. On introduit le Gel déjà pesé et mis dans un creuset en porcelaine dans le four 2 heures après, l'échantillon est retiré du four et est mis dans un dessiccateur. Après refroidissement, on pèse et on le met dans un tube à essai pour traitements ultérieures.

L'échantillon qui a été traité est celui de la composition n° 8.

### V.3 Résultats et calculs :

#### a) Composition n° 8

Solvant de l'acide borique : eau distillée

Concentration silicate de Sodium = 12 %

t/°c	mi (g)	mf (g)	m = mi - mf (g)	% H <sub>2</sub> O = $\frac{m}{mi} \cdot 100$
170	0,145	0,141	0,004	2,75
270	0,396	0,353	0,043	10,86
400	0,245	0,194	0,023	13,03
500	0,257	0,218	0,039	15,17
600	0,221	0,175	0,019	14,35

b) Composition n° 8

Concentration initiale de silicate de sodium = 6,7 %.

t (°c)	mi (g)	mf (g)	m (g)	% H <sub>2</sub> O (g)
170	0,247	0,235	0,012	4,86
270	0,541	0,501	0,040	7,39
400	0,277	0,250	0,027	9,75
500	0,224	0,199	0,025	11,16
600	0,254	0,226	0,028	11,25

c) Composition n° 8

Solvant : Methanol/

Concentration initiale de silicate de sodium = 8 %

t (°c)	mi	mf	m	% H <sub>2</sub> O
170	0,242	0,230	0,12	4,95
270	0,487	0,446	0,041	8,42
400	0,264	0,234	0,030	11,36
500	0,194	0,172	0,022	11,76

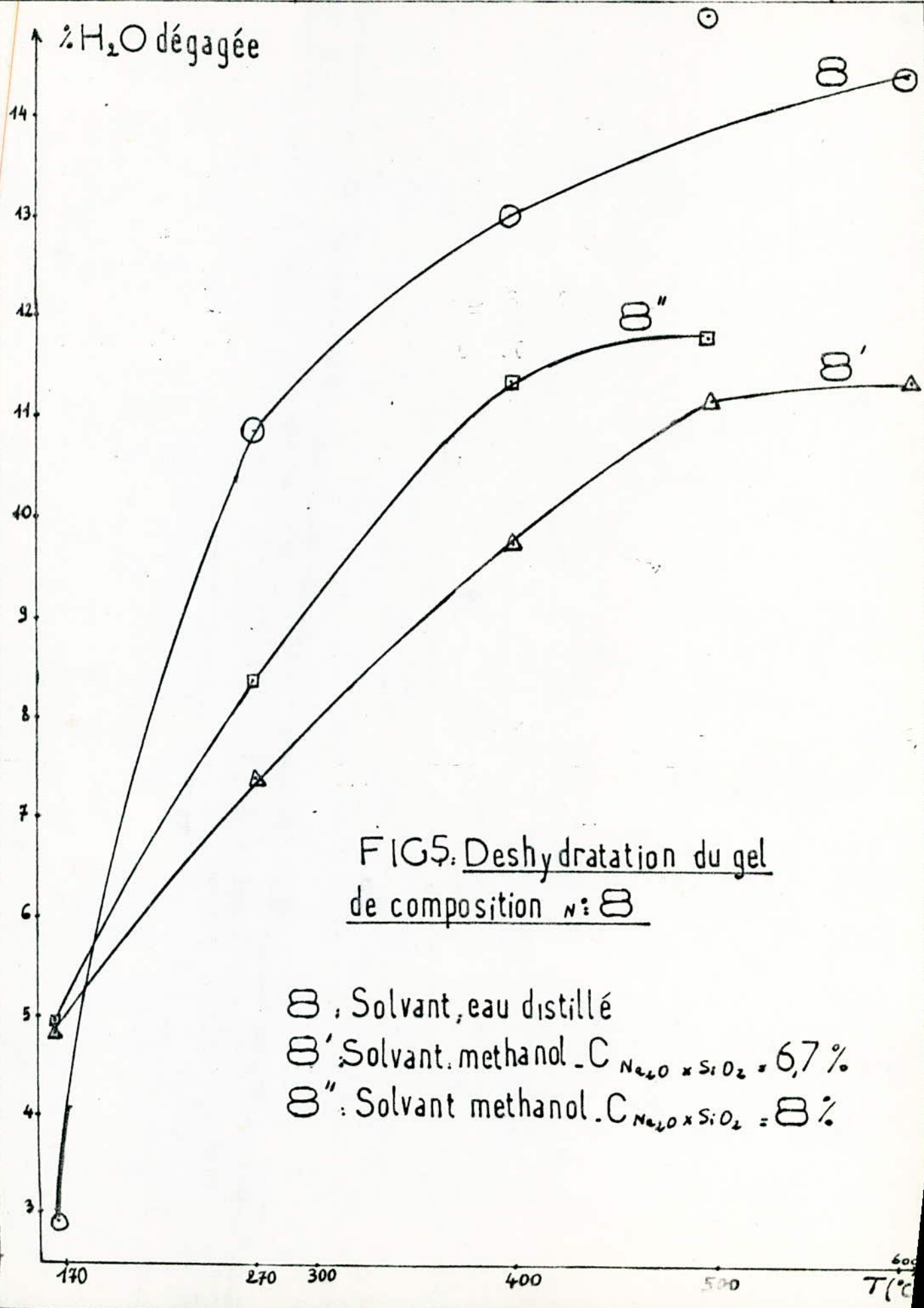


FIG5: Deshydratation du gel  
de composition N:8

- 8 : Solvant, eau distillé
- 8' : Solvant, methanol -  $C_{N_{2+O} \times SiO_2} = 6,7\%$
- 8'' : Solvant methanol -  $C_{N_{2+O} \times SiO_2} = 8\%$

#### V.4- Interprétations et conclusions:

Les trois courbes de la figure n° 5 ont la même allure. Elle sont composés de deux zones.

La première zone : La perte d'eau est de plus en plus importante qu'on élève la température.

La deuxième zone : la température ne produit aucun effet sur la perte d'eau.

Les deux zones des courbes de la figure n° 5 se situent dans des intervalles différents de températures.

La stabilisation du poids du Gel 8 n'est pas obtenu alors qu'elle est obtenu pour les gels 8" et 8' à partir des températures consécutives de 450° c et 500° c ce qui est normal car plus la quantité d'eau est importante et plus la température nécessaire pour son élimination est grande.

Nous avons observé un durcissement et un début de frittage de ces gels à partir de la température de 600° c et une coloration des gels contenant l'alcool méthylique. D'où une autre expérience a été faite par la suite pour bien expliquer ce phénomène de changement de couleur. Enfin l'étude du phénomène de déshydratation doit être faite très soigneusement pour éviter les pertes surtout à hautes températures lorsque les particules ont tendance à être entraînés hors des creusets.

#### VI - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE :

L'analyse thermique différentielle (A T D ), fut d'abord utilisée par les chimistes connue méthode d'identification. Elle se révélait particulièrement utile pour l'étude des argiles et des minéraux siliceux, que les similarités de structure rendaient difficile à différencier en diffraction des rayons X (22 P 227).

##### VI.1. Principe de l'analyse thermique différentielle :

Le principe de l'ATD consiste à chauffer (ou à refroidir) progressivement et de façon aussi identique que possible, un échantillon du produit à étudier et un échantillon d'une substance de référence (substance thermiquement inactive dans le domaine de température exp-

loré). Observe de façon continue la différence grâce à deux thermocouples montés en opposition. Les variations de T permettent de détecter les changements d'état correspondant à une libération ou une absorption de chaleur dans l'échantillon étudié, ou ceux qui correspondent seulement à un changement brutal de sa chaleur spécifique. Les premiers de ces changements se traduisent sur la courbe d'ATD par pic, les seconds par une inflexion de la ligne de base.

Par rapport à la courbe de réchauffement ou de refroidissement, l'ATD permet de détecter les effets thermiques plus faibles, et de repérer de façon plus précise les températures aux quelles ils se produisent (22 - P 177).

En ce qui concerne l'ATG, c'est une méthode thermogravimétrique donnant le changement de perte de poids de l'échantillon en fonction de la température.

VI.2. Technique utilisée :

L'analyse thermique différentielle ATD a été réalisée à l'aide d'un appareil "THERMO SYSTEME PAULIK" (Hongrie). Cet instrument mesure et enregistre simultanément en fonction du temps des courbes :

- De température (T)
- D'analyse thermique différentielle (ATD)
- D'analyse thermogravimétrique (ATG) ou gravimétrie thermique différentielle (GTD).

L'échantillon finement broyé est introduit dans un creuset thermo-céramique. Dans un autre creuset identique, est placé l'échantillon témoin qui est l'alumine.

La substance de référence est naturellement choisie de manière à ne présenter aucune modification physique ou chimique dans l'intervalle de température considérés.

VI.3. Résultats expérimentaux et interprétation :

Les courbes ATD et ATG pour les trois compositions des gels 4, 6 et 9 sont représentés sur les figures 6,7 et 8.

EXO  
↑  
↓  
ENDO

Masse: 0,547 g  
Perte: 0,200 g  
Vitesse de chauffage: 10°C/mn

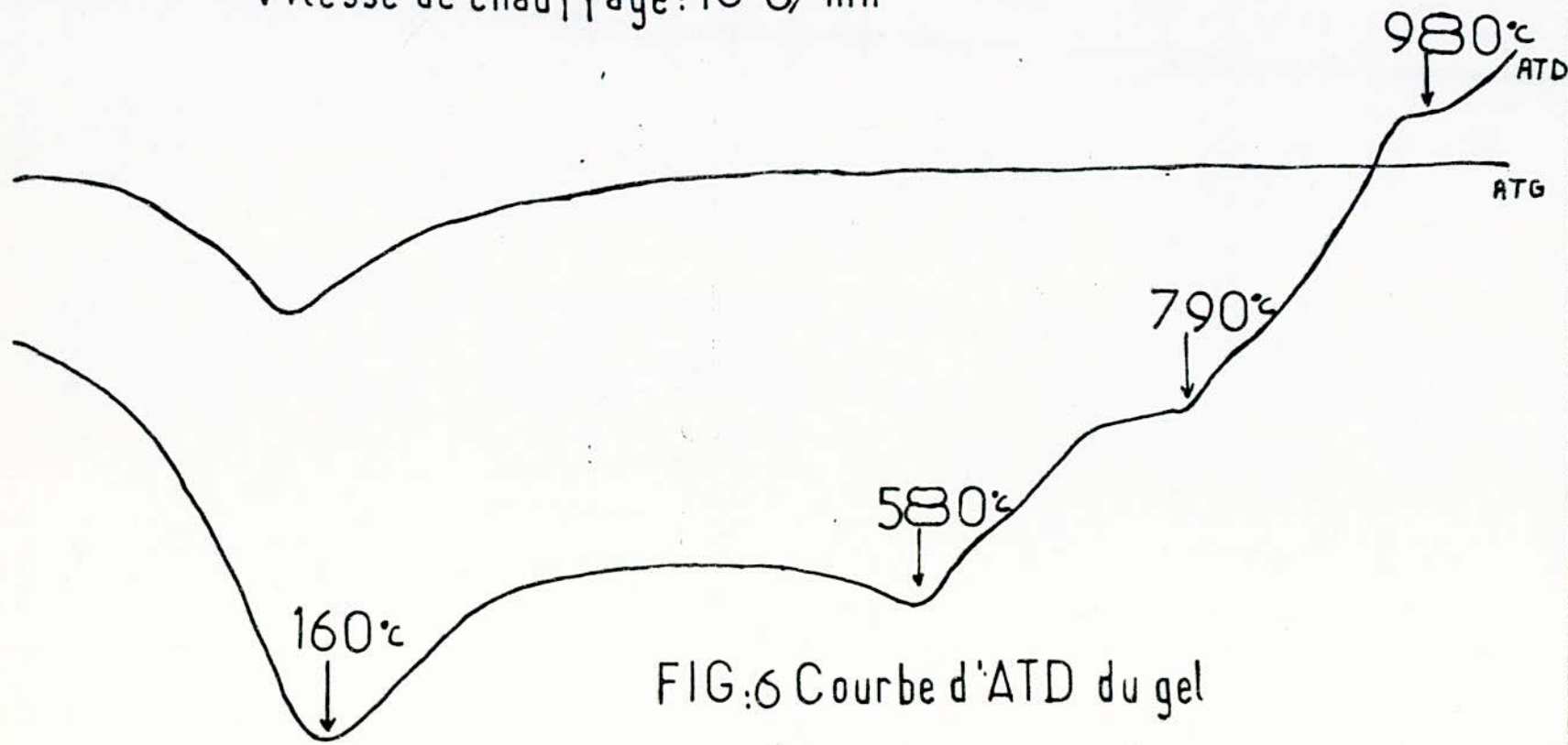


FIG.6 Courbe d'ATD du gel  
de composition n°4



Masse: 0,547 g  
Perte: 0,200 g  
Vitesse de chauffage : 10 °C/mn

EXO  
↑  
ENDO  
↓

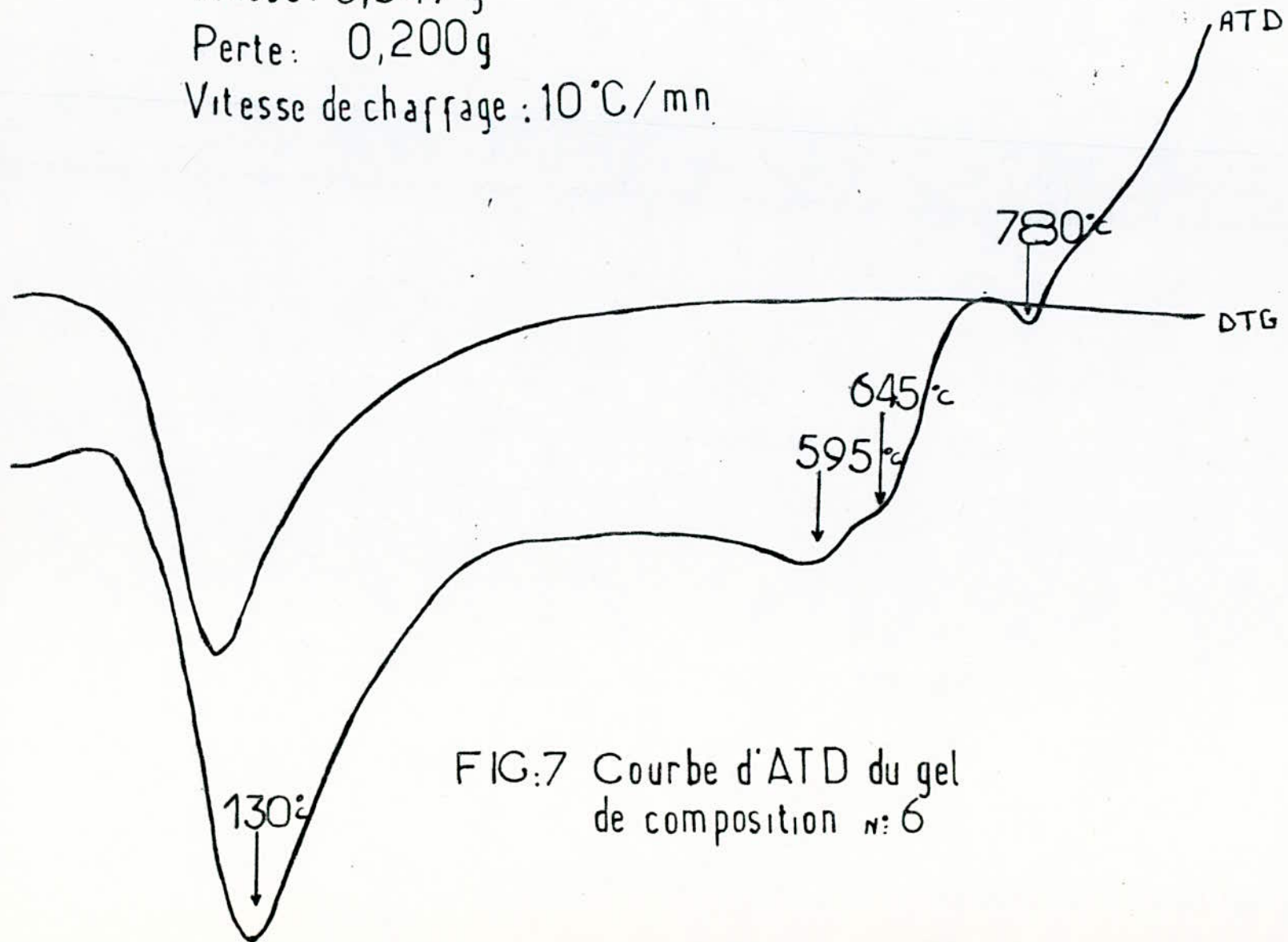
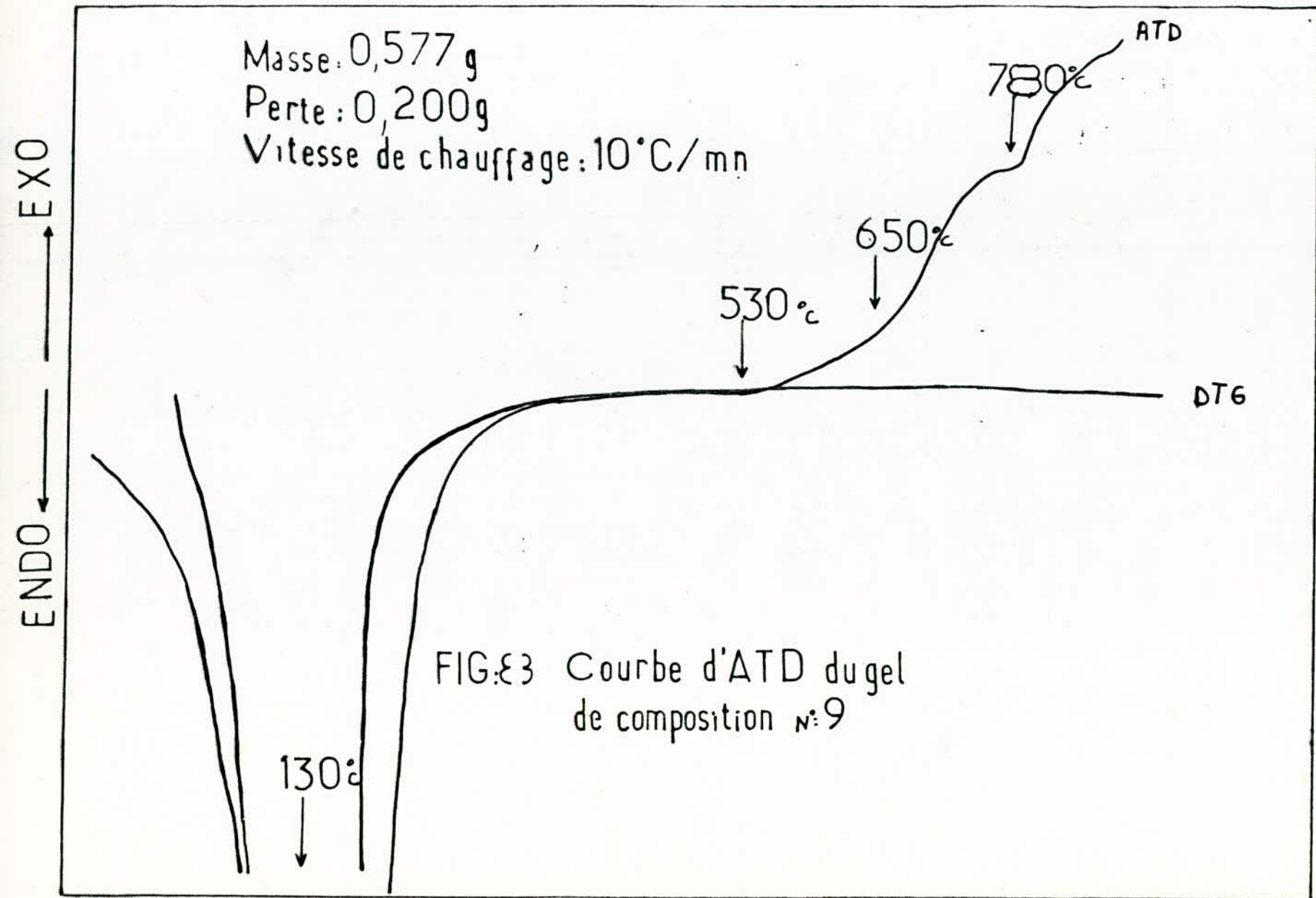


FIG:7 Courbe d'ATD du gel  
de composition n:6



Sur les trois courbes existe un pic endothermique situé à :  $130 - 160^{\circ}\text{C}$  lié avec la deshydratation du gel. On peut noter une certaine différence dans ce pic endothermique.

Dans le cas du gel n° 4 (fig 6), le pic est plus large par rapport aux deux autres.

Les effets endo sont à environ  $500^{\circ}\text{C}$  et  $600^{\circ}\text{C}$  et sont probablement dus à la décomposition de l'acide borique et le début de formation de borate de Sodium.

Les effets à température  $780 - 800^{\circ}\text{C}$  montrent le début de fusion superficielle partielle des gels. Au delà de cette température, en même temps commence la cristallisation partielle des gels.

Il existe une concurrence entre l'Oxyde de Sodium qui étant minéralisateur favorise la dévitrification et l'Oxyde de bore qui est un inhibiteur dans la cristallisation.

Le rapport entre ces deux composants dans les trois gels étudiés influence sur le comportement du gel pendant sa transition en verre.

## VII - ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

Le domaine spectral de l'infrarouge s'étend de  $10^4$  à  $1,5 \cdot 10^5$  angströms :

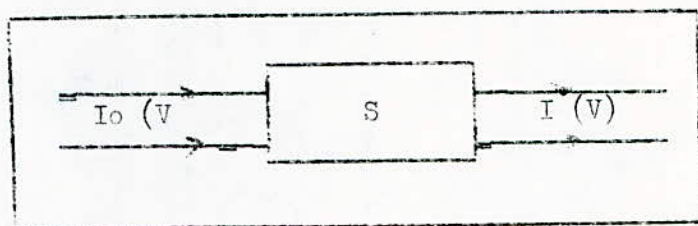
( $\text{\AA}$ )	$4 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	$10^4$	$1,5 \cdot 10^5$	$10^7$
U.V	Visible	Proche Infrarouge	Infrarouge	infrarouge lointain	Micro - ondes.

### VII.1. Principe du Spectromètre :

Les appareils, appelés spectromètres, donnent le spectre d'absorption de la substance S étudiée.

Si  $I_0$  est l'intensité de la radiation incidente de fréquence  $\nu$ ,  $I$  l'intensité de la lumière transmise, le rapport  $T = I/I_0$  s'appelle le facteur de transmission.

Pour une substance donnée, ce rapport varie avec la fréquence.



Le facteur de transmission ou transmission est inférieur ou égal à l'Unité. Plus il est faible, plus la substance est absorbante pour la radiation considérée.

Si la transmission est égale à l'Unité, la substance est transparente. Le graphe  $T = f (V)$  est le spectre d'absorption. On peut d'ailleurs remplacer la fréquence  $V (cm^{-1})$  par le nombre d'onde  $\sigma$  ou la longueur d'onde  $\lambda$  (mm ou  $\text{\AA}$ ) la figure donne le schéma de spectromètre infra-rouge .

L'absorbance est mesurée comme transmittance  $T \%$  (0- 100 %) ou absorbance (0 - 2). Le faisceau de lumière infra-rouge traverse un échantillon de la substance S à étudier. La lumière transmise par la cellule C, qui contient l'échantillon, est dispersée par un prisme ou un réseau, élément essentiel du monochromateur. Un détecteur transforme le rayonnement en un signal électrique proportionnel à l'intensité du rayonnement. On utilise souvent des détecteurs thermiques tels que des thermocouples ou des bolomètres. Le signal est amplifié électriquement. Enfin un dispositif permet d'enregistrer le spectre d'absorption sur un papier qui se déroule. Le déroulement du papier est synchronisé avec le changement de longueurs d'onde à la sortie du monochromateur.

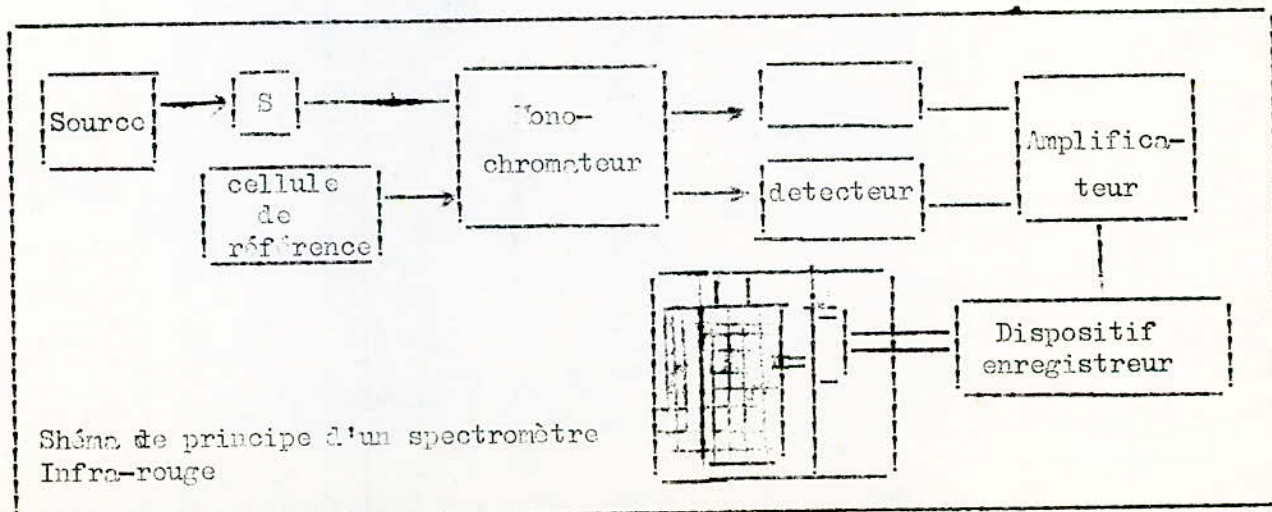


Schéma de principe d'un spectromètre Infra-rouge

Dans les spectromètres les plus précis, le faisceau de lumière issu de la source est séparé en deux parties.

Une partie passe à travers l'échantillon ; une autre traverse, une cellule de référence. Si  $T$  et  $T_R$  désignent les transmissions par la cellule qui contient l'échantillon et par la cellule de référence respectivement, le spectromètre à double faisceau mesure le rapport  $T/T_R$  qui est appelé transmittance. Si la substance  $S$  est en solution, la cellule de référence contiendra le solvant pur. Les cuves (ou cellules), de même que le prisme du monochromateur, sont en chlorure de sodium, car celui-ci, contrairement au verre, n'absorbe pas les radiations infra-rouge.

L'énergie totale d'une molécule en mouvement apparaît comme la somme de quatre termes. L'un est dû aux électrons de la molécule et les autres sont dus aux mouvements de translation, de rotation et de vibration.

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{translation}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}}$$

La somme des trois derniers représente l'énergie cinétique totale. Les énergies de vibration, de rotation et l'énergie électronique sont quantifiées/ Elles vont nous permettre d'interpréter les spectres optiques des molécules.

L'énergie de translation, par contre, n'est pas quantifiée et n'intervient pas en spectroscopie.

Bande et pics d'absorption : à la transition  $V = 0 \rightarrow V = 1$  correspond une bande d'absorption. Cette bande est constituée de plusieurs pics d'absorption dus aux transitions entre les niveaux rotationnels qui accompagnent la transition entre les niveaux de vibration.

Intensité des pics d'absorption : L'intensité d'un pic d'absorption augmente avec le nombre de molécules.

VII-2. Mode opératoire :

Nous avons utilisé un appareil de marque PERKIN -ELMER type 983, du bromure de potassium pur a été séché pendant plusieurs heures à température de 250°C environ. Il est ensuite bien broyé et gardé à 100°C le rapport gel /KBr maintenue pendant lors de toutes les analyses au minimum 1/10.

Le mélange est broyé et à l'aide d'une presse il est mis sous forme d'une pastille très mince.

Nous avons comprimé le mélange sous pression de 10 t/cm<sup>2</sup> pendant environ 3 mn.

La pastille est fixée ensuite sur un support, et placée sur le faisceau échantillon.

Les paramètres de travauille de l'appareil sont les suivants :

Résolution 3,0

Ordinate mode % T

Range 4000 cm<sup>-1</sup> 180 cm<sup>-1</sup>

Les spectres ont été enregistrés dans la région 4000 - 200 cm<sup>-1</sup> ne pouvant représenter les spectres sur papier 21 x 27. On a fait des diminutions de ces spectres à l'aide d'un appareil photocopieuse, ce qui nous a permis de comparer avec précision certains pics.

### VII-3. Résultats :

#### VII-3.1. Etude du spectre de KBr pur utilisé :

Le spectre présente des bandes d'absorption d'eau sous forme diverse :  $3500 \text{ cm}^{-1}$  et  $1620 \text{ cm}^{-1}$ . Et ceci malgré qu'il était séché à toutes températures.

Pour cela, des précautions spéciales ont été prise par la suite pour garder le KBr sec.

#### VII-3.2. Etude du spectre du méthanol pur :

Il présente les pics suivants :

$3976 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3862 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3005 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2533 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2227 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2044 \text{ cm}^{-1}$  et  $1386 \text{ cm}^{-1}$ .

#### VII-3.3. Etude du spectre du méthanol + $\text{H}_3\text{BO}_3$ (5 %) :

Il présente des bandes d'absorptions aux régions suivantes :

$3862 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3152 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2523 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2227 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2046$  et  $420 \text{ cm}^{-1}$ .

#### VII-4. Etude des deux spectres du gel n° 12 :

Solvant = Méthanol.

Dans certains gels riches en  $\text{B}_2\text{O}_3$ , après séchage, on peut distinguer deux formes de gels secs : l'un est transparent l'autre est blanc. Au cours de la formation du gel, cette différence n'était pas aperçut mais c'est après le séchage qu'on a aperçut cela d'où il y'a eu un changement d'homogénéité dans l'ensemble du gel.

Donc au cours de maturation et séchage du gel il y'a eu une séparation partielle dans la structure du gel, l'une des phases est plus riche en silice, l'autre plus riche en  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Cette interprétation est confirmé par la différence dans les spectres des deux sortes de gels (voir FIG 11).

Le spectre de gel blanc est en tout cas plus proche du spectre de gel de silice.

FIG 9

FIG: Spectre IR de  $\text{KBr}$

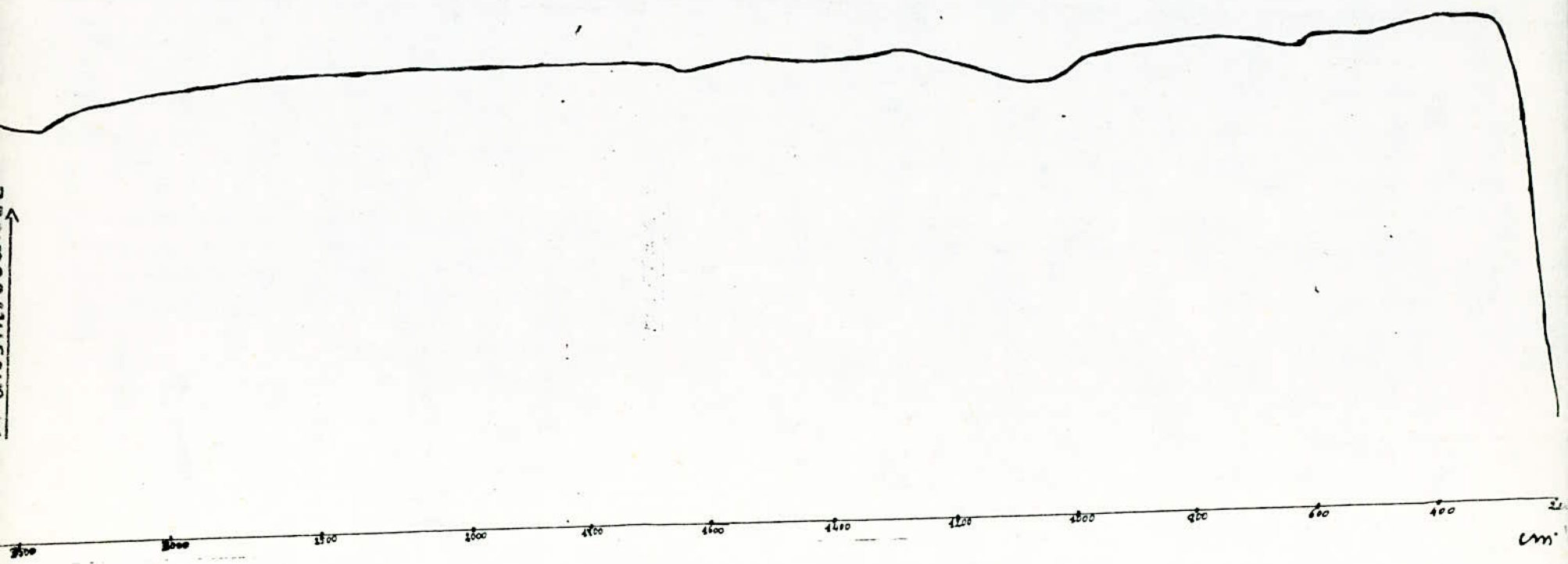




FIG 10

↑  
Transmittance

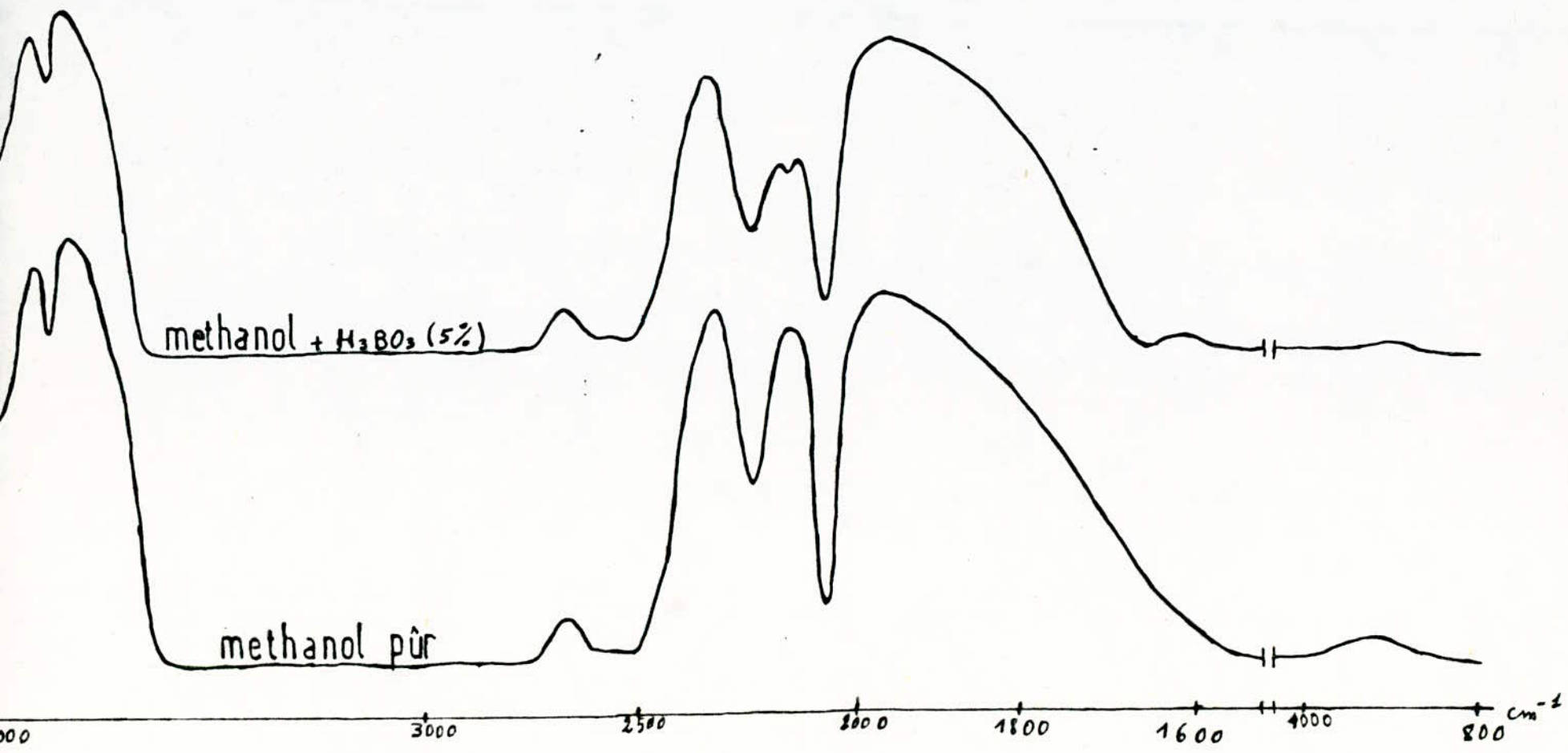
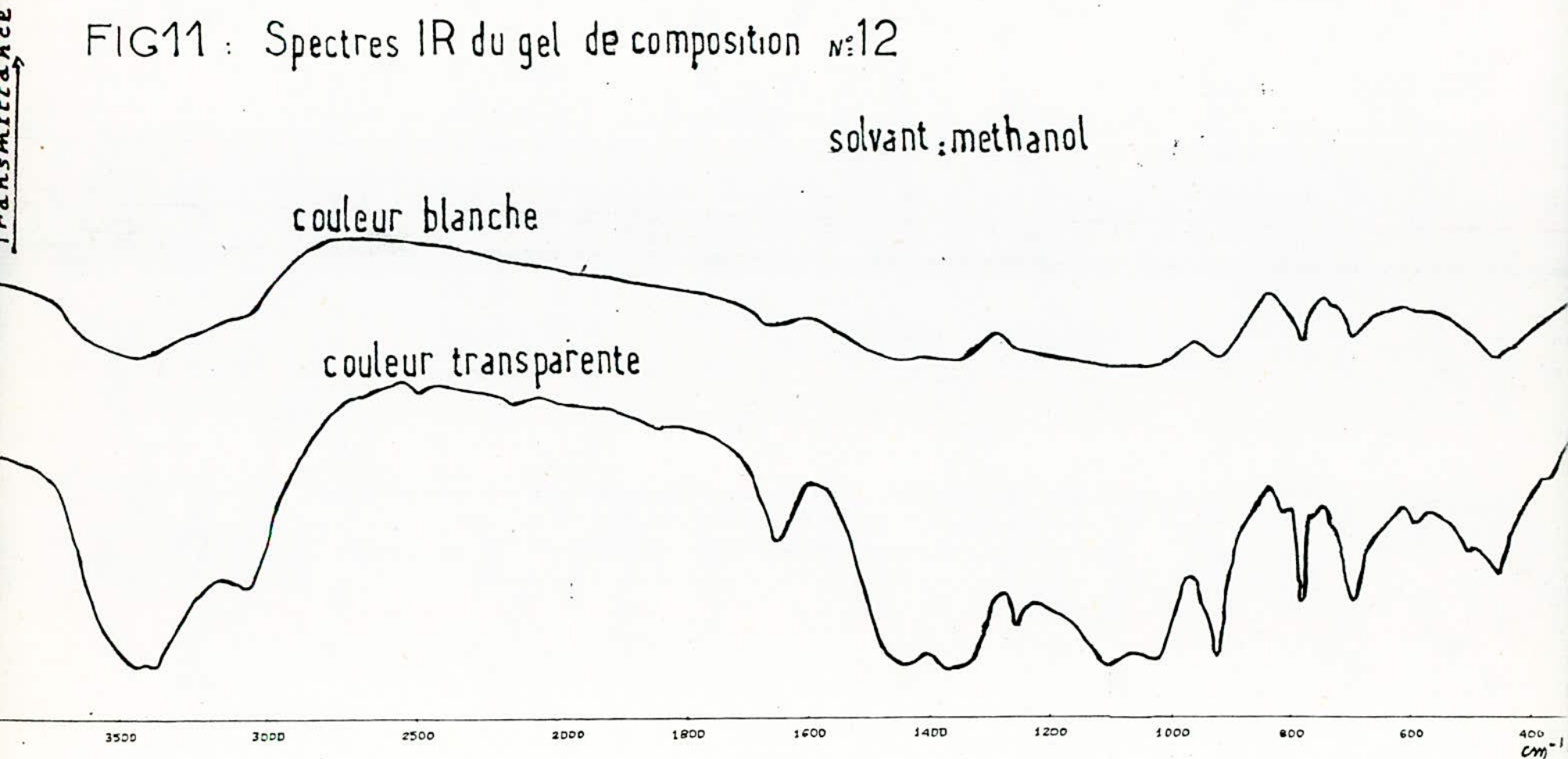


FIG11 : Spectres IR du gel de composition n°12

solvant : methanol



Au contraire le spectre de phase transparente est plus compliqué avec la présence de plusieurs bandes étrangères.

Cette séparation dans la structure du gel peut être dû à la précipitation partielle du gel au milieu riche en acide borique ou à la restructuration au cours du vieillissement et séchage du gel à partir d'une certaine concentration en acide borique.. À cause de cela les spectres d'absorption sont assez différents.

E. YLDAS (20) a observé le même phénomène de transparente dans certains cas de gels contenant  $B(OCH_3)_3$  et  $Si(OC_2H_5)_4$  quand le  $Si(OC_2H_5)_4$  est préalablement hydrolysé et ensuite le méthylate de bore est ajouté il obtient des gels transparents. Dans le cas contraire quand le méthylate de bore est préalablement hydrolysé et ensuite l'méthylate de silicium est ajouté le gel est non transparent.

Dans les deux cas les sols et les gels ont été transparents et la différence apparait au cours de séchage.

Cette différence dans la structure des gels n° 12 a été observé dans le cas où le méthanol était le solvant de l'acide borique - ça n'exclut pas la formation des méthylates de bore dans notre cas qui ensuite peuvent être responsables de cela.

La formation de méthylate de bore à la suite de la réaction de l'acide borique dissous dans le méthanol est confirmé par d'autres auteurs comme S. UKHERJEE

#### VII-5 . Etude des spectres de gels des différentes composition du tableau n° 10 :

Le solvant de l'acide borique étant l'eau distillé les spectres de ces compositions de gel séché à 60° c représentent les bandes d'absorption caractéristiques pour les gels de silice et ce sont  $1080 \text{ Cm}^{-1}$  -  $800 \text{ Cm}^{-1}$  et  $455 \text{ Cm}^{-1}$ .

La bande à  $455 \text{ Cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation de la liaison  $Si - O - Si$ , avec diminution du contenu de silice, elle s'élargit.

La bande à  $800 \text{ Cm}^{-1}$  est reliés à la structure en anneaux des tétraèdres  $SiO_4$ , certains auteurs préfèrent l'assigner à un mode de déformation de liaison  $Si - O - Si$  avec diminution de silice l'intensité de cette bande diminue et enfin disparaît.

Transmittance

FIG12 Spectres IR des gels des des differentes compositions

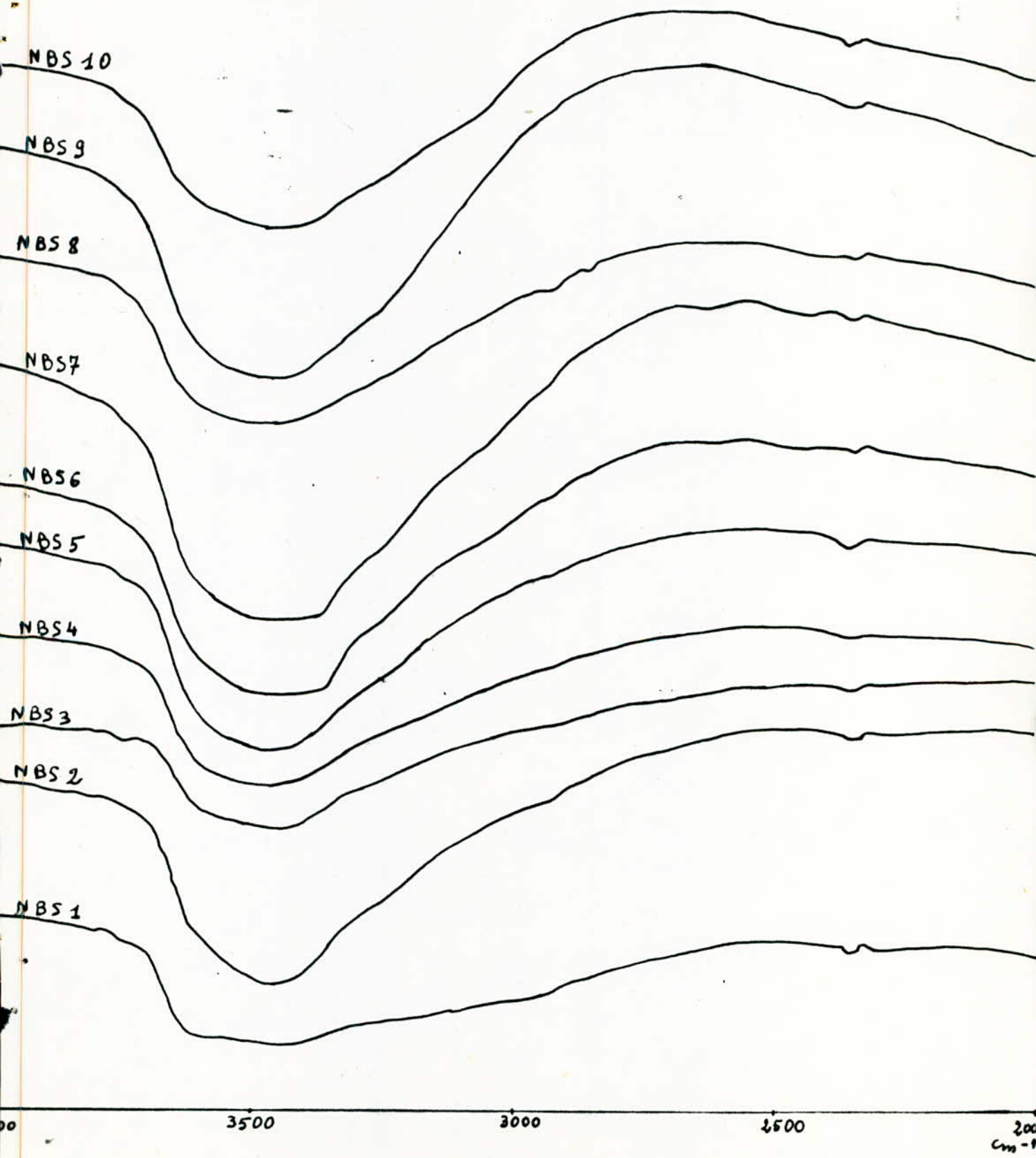
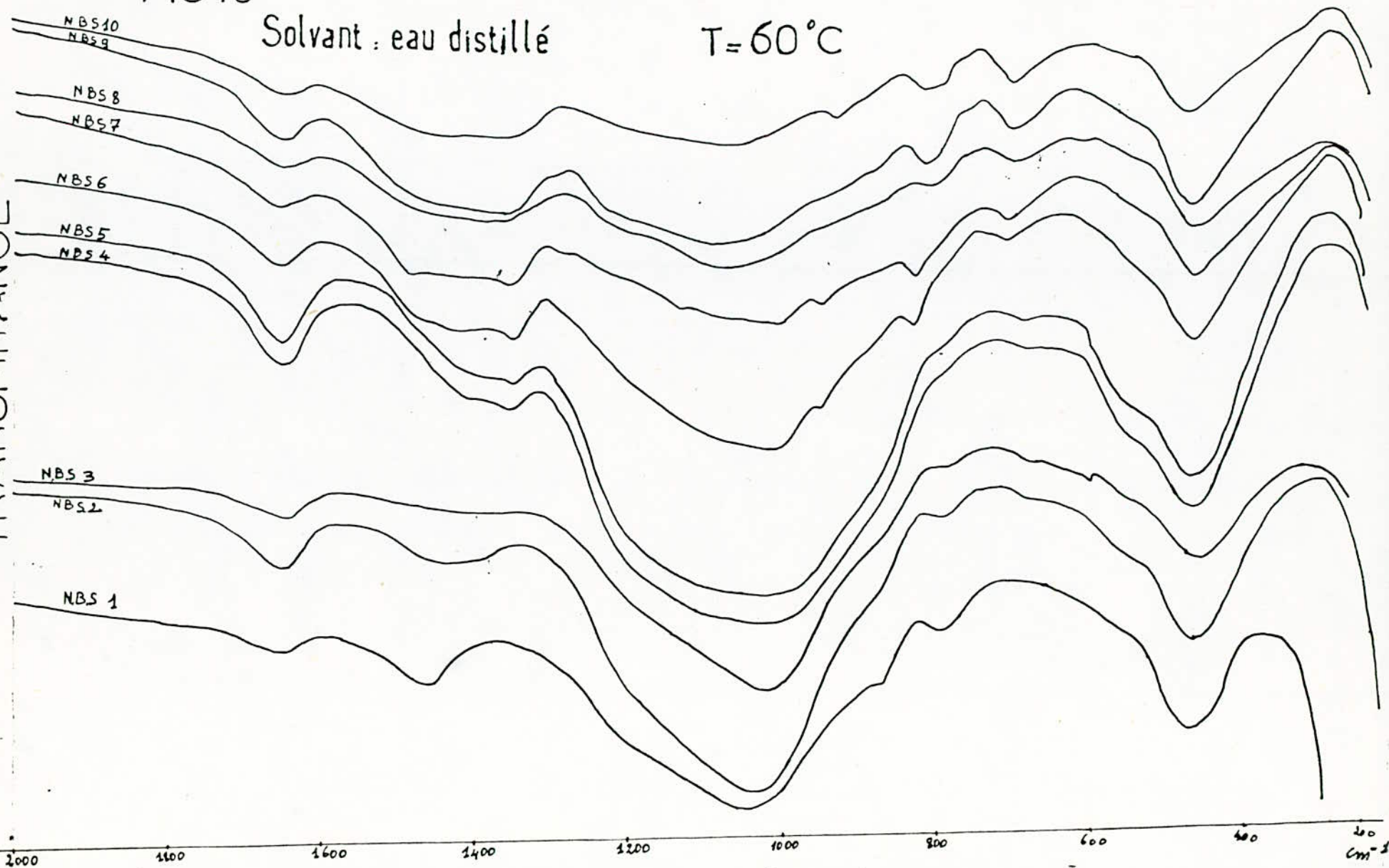


FIG13

Solvant : eau distillé

T = 60°C

TRANSMITTANCE



La bande à 1080  $\text{cm}^{-1}$  est dû à la vibration d'allongement assymétrique des liaisons Si - O - Si - avec diminution du contenu de silice, elle se déplace vers les courtes fréquences, et au contraire si le déplacement est vers les plus hautes fréquences, les liaisons SiO dans le tétraèdre sont renforcées.

Dans les compositions des gels avec de faibles quantités de silice à la place de la bande 800  $\text{cm}^{-1}$  apparaît la bande d'absorption à 950  $\text{cm}^{-1}$  qui est liée à la présence d'oxygène non pontant dans le tétraèdre  $\text{SiO}_4$ .

On a constaté aussi la naissance d'une autre bande à 700  $\text{cm}^{-1}$  environ dans les gels plus pauvres en silice et  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

L'intensité de la bande à 1620  $\text{cm}^{-1}$  dû à la vibration de déformation de l'eau moléculaire varie avec la composition du gel.

VII-6. Etude des spectres des gels 5 et 8 traités à différentes températures :

Avant d'étudier l'évolution dans la structure par I R pour différentes températures, jusqu'à 500° c où commence le ramolissement du gel.

Les compositions choisi du tableau n° 10 sont 5 et 8 et cela nous permet de comparer l'influence du bore sur la structure.

Les spectres sont présentés sur F IG 14 et F IG 15, la bande 1620  $\text{cm}^{-1}$  dû à la vibration de l'eau moléculaire diminue d'intensité avec l'augmentation de la température de traitement. Ceci est mieux constaté dans le cas du gel n° 8.

La bande 455  $\text{cm}^{-1}$  attribué à la vibration de déformation de la liaison Si - O - Si apparait mieux avec l'augmentation de température, en même temps elle se déplace vers les plus hautes fréquences, ce qui peut être expliquer par le renforcement de liaison. Ceci est mieux marqué dans le cas du gel n° 5 qui est plus riche en silice.

Une bande à 700  $\text{cm}^{-1}$  environ a été remarqué et augmente d'intensité avec la température de traitement, elle peut être dû à la présence du bore car elle apparait dans le gel de composition n° 8 qui est plus riche en  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

FIG 14 spectres IR du gel de la composition n° 5 traité à différentes températures

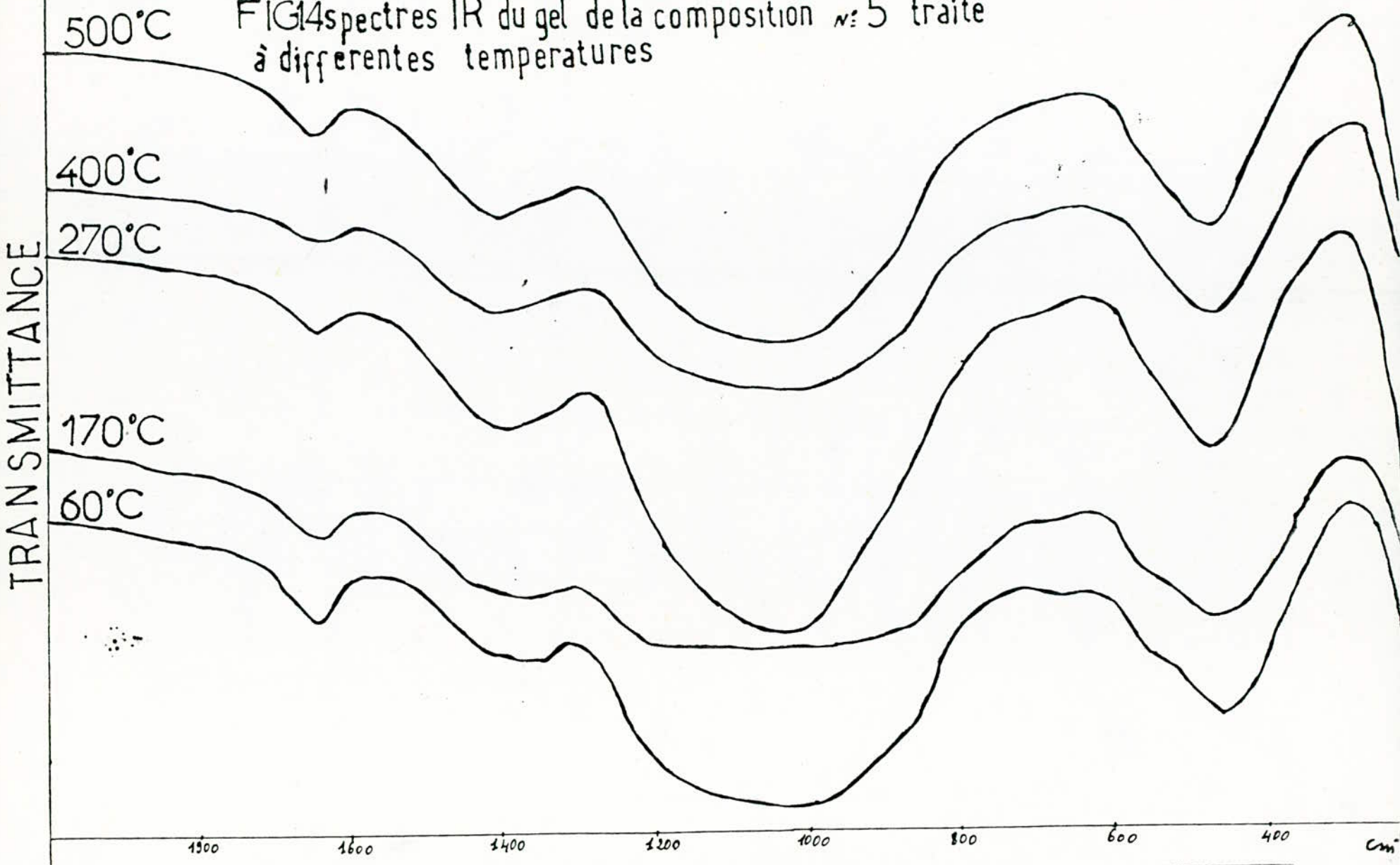
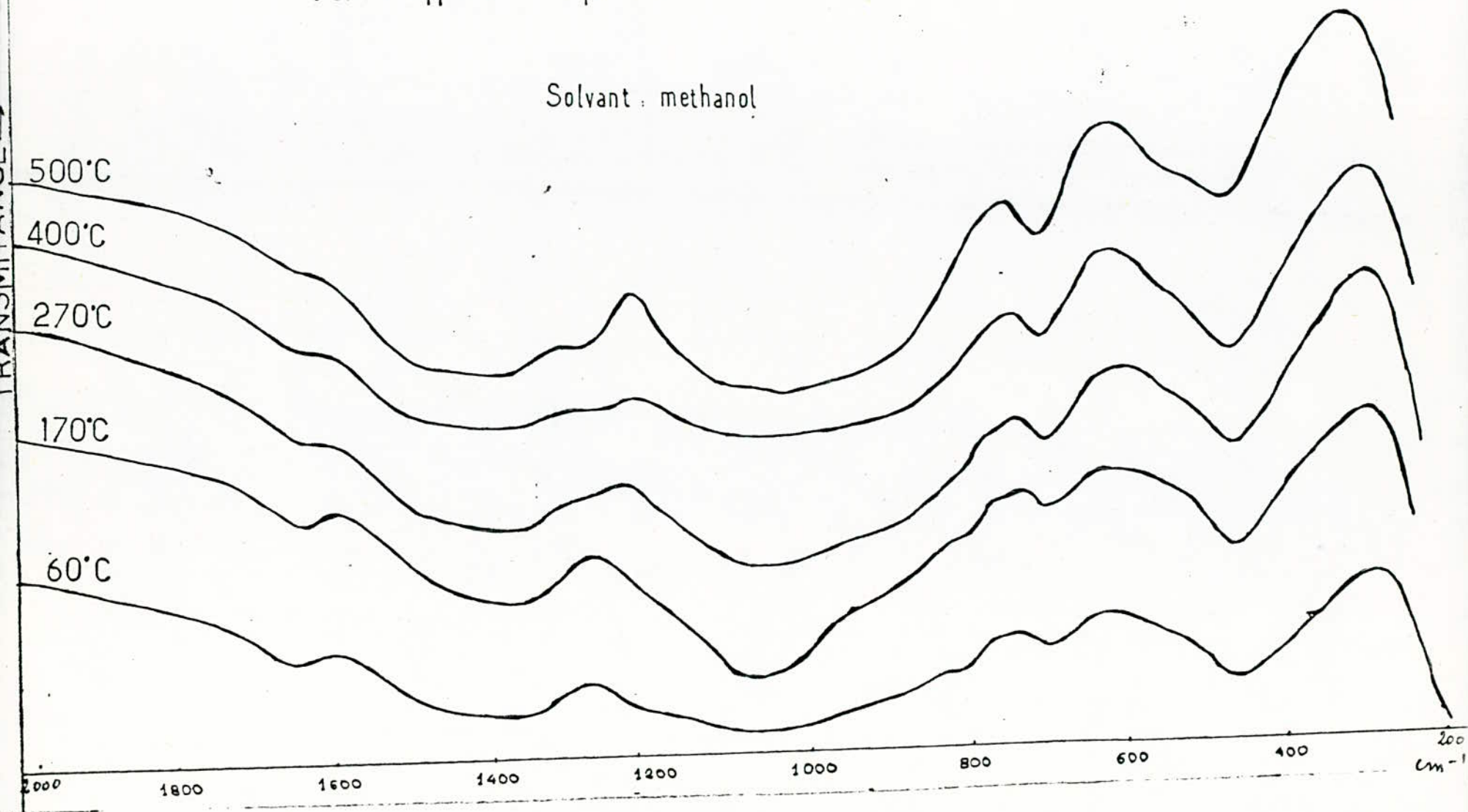


FIG 15 Spectres IR du gel de la composition n° 8  
traité à différentes températures

Solvant : methanol





VII-7. Etude des spectres du gel de la composition n°12 traité à différentes températures :

Les spectres des gels de composition n°12 avec solvant d'eau pour l'acide borique à différentes températures sont représentés à la figure n° 16.

Pour le spectre de ce gel traité à 60°c, les bandes d'absorption à 3300  $\text{cm}^{-1}$  et 3600  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques pour les gels riches en bore sont attribuées aux groupements B-OH. Au cours du traitement thermique, ces bandes disparaissent et dans le spectre à 350° c ne reste qu'une bande d'absorption large centrée à 3500  $\text{cm}^{-1}$  environ dû à la présence des groupements Si-O-H, donc au cours du séchage du gel, se sont les groupements OH liés avec le bore qui disparaissent les premiers.

La bande à 950  $\text{cm}^{-1}$  diminue d'intensité avec la température de traitement et elle n'existe plus à la température 350° c. Cette bande est liée avec la présence d'oxygène non pontant.

La bande à 800  $\text{cm}^{-1}$  environ diminue d'intensité aussi au cours du traitement thermique et disparaît à 350° c, elle est liée à la structure en anneaux du tétraèdre  $\text{SiO}_4$ .

La présence des oxygènes non pontant est lié avec la participation de l'eau et des produits instables dans le gel, c'est pourquoi au cours de la deshydratation disparaissent.

En conclusion, ces différences dans les spectres, au cours du traitement thermique montrent qu'au cours de la deshydratation des gels il y'a un changement dans la structure. Et ces gels deviennent plus compact avec disparition des oxygènes non pontant et des anneaux isolés donc il y'a eu un arrangement entre les formateurs de réseaux des gels (bore et silicium).

VII-8. Etude des IR spectres des composition n°1,5,8,12 fondu à 950° c - 1000°c :

Entre les douze compositions des gels étudiés, quatre ont été choisis qui sont de n°1,5,8 et 12 (voir tableau n°10).

Transmittance ↑

FIG 16 spectres IR du gel de composition n° 12 traité à différentes températures  
solvant : eau distillé

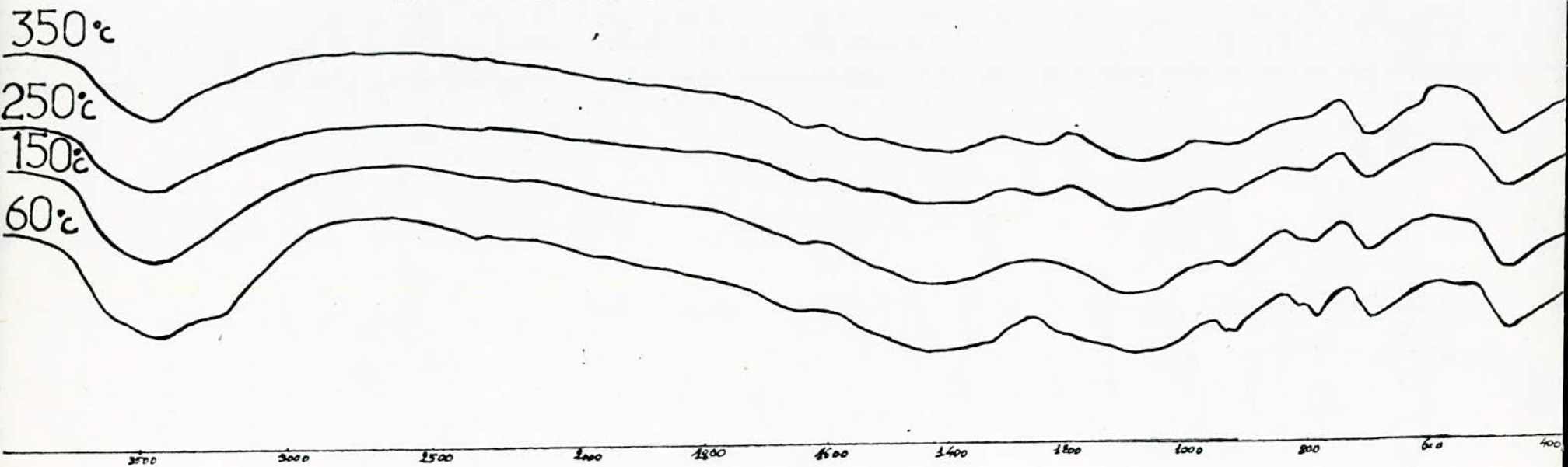


FIG: 17

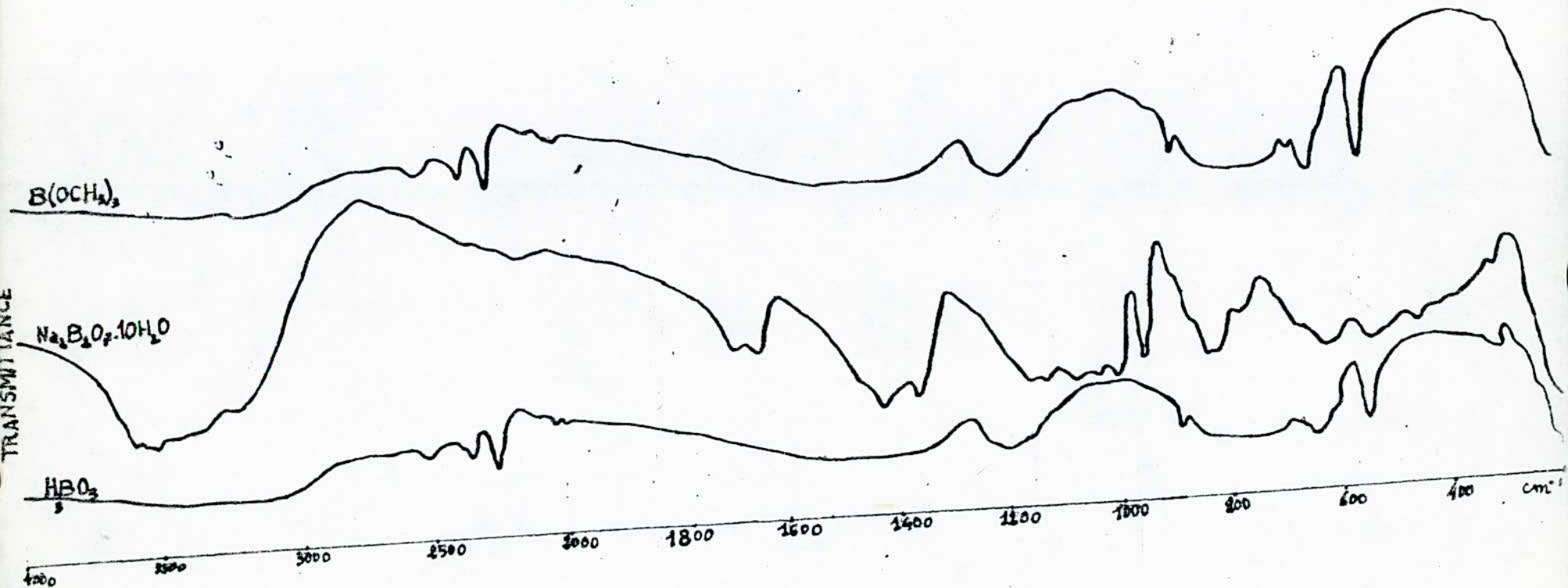
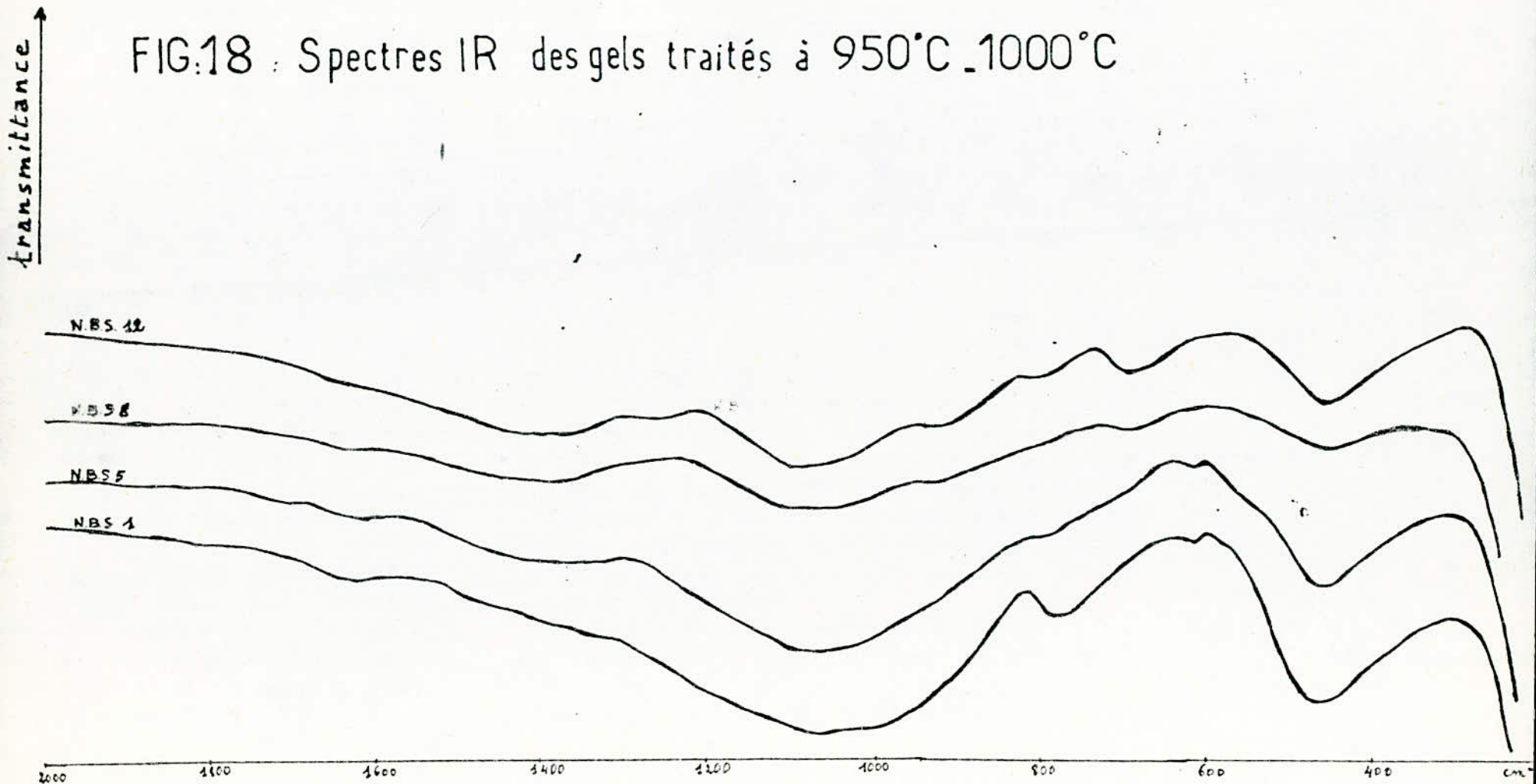


FIG.18 : Spectres IR des gels traités à 950°C - 1000°C



Ces quatre compositions parmi lesquels 1 et 12 sont les extrêmes et présentent différents rapports entre les composants. Ces quatre composants ont été fondus à  $950^{\circ}\text{C}$  -  $1000^{\circ}\text{C}$ . Cette température maximale choisie était largement suffisante pour la fusion parfaite du gel n°12 et les autres ont subi différents états de fusion mais en tout cas tous ont été fondus. Les IR spectres de ces différentes compositions sont représentés à la figure n° 18.

Le spectre de composition n° 1 est plus proche de celui de Silice avec les bandes caractéristiques situées à  $1080\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $460\text{ cm}^{-1}$ . Dans les autres compositions 5, 8 et 12 où la quantité de silice diminue au fur et à mesure, l'intensité de ces bandes diminue aussi; même la bande  $800\text{ cm}^{-1}$  liée avec la structure en anneaux des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  isolés disparaît.

La bande à  $1400\text{ cm}^{-1}$  commence à apparaître à partir de la composition n° 5 pour être mieux représentée dans le spectre n° 12, elle est attribuée à la présence de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans le gel.

À partir de la composition n° 8, une bande à  $700\text{ cm}^{-1}$  a pris naissance et augmente d'intensité à la composition n° 12. Dans cette composition on constate une apparition d'absorption à  $950\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à l'oxygène non pontant. Cette présence peut être expliquée par la grande quantité de  $\text{B}_2\text{O}_3$  qui se présente sous deux formes de coordination :  $\text{B O}_4$  qui rentre dans le réseau de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{B O}_3$  qui reste en dehors en formant l'oxygène non pontant.

#### VIII - CONVERSION DES GELS EN VIERRE :

La température de conversion des gels pour les différentes compositions varie entre  $800 - 1100^{\circ}\text{C}$ . Cette température de fusion diminue avec l'augmentation du pourcentage d'oxyde de bore. La deshomogénéisation des gels observés précédemment au cours du traitement thermique, c'est à dire la deshydratation influe aussi sur la fusion des gels. Cela provoque une séparation au cours de la fusion. La phase riche en oxyde de bore se présente dans le gel sec sous forme d'une fraction plus désintégrée. Au contraire la phase plus riche en silice se présente sous forme de morceaux compacts et plus durs.

FIG:19 Spectres IR du gel n:12 traité à 750 °C

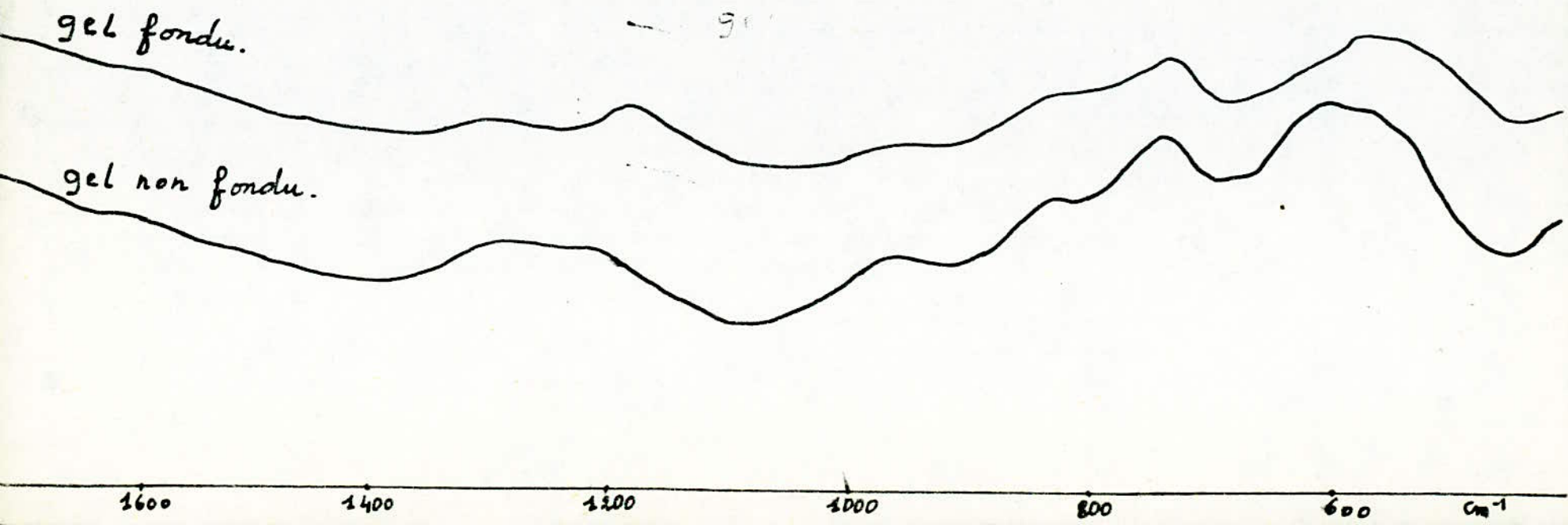
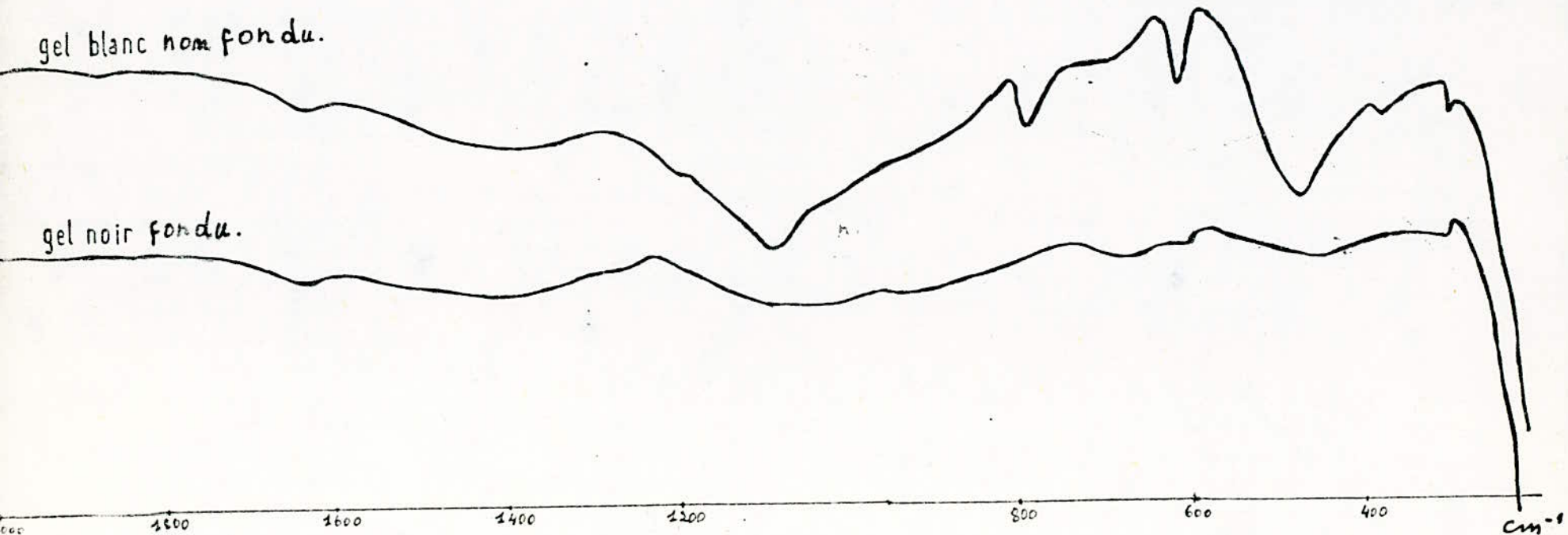


FIG:20 Spectre IR du gel n:8 traité à 750°C.



Quand le gel contenant les deux phases est soumis à la fusion, la fraction riche en oxyde de bore est fondue alors que les morceaux de gel riches en silice subissent une fusion superficielle partielle probablement liée à la dévitrification.

Le mélange des deux phases du gel n° 8 mis dans un creuset a été traité à une température de 750° c qui est le début de la fusion.

La phase désintégrée a été complètement fondue et colorée en gris foncé mais la phase en morceaux compacts de gel a subi une fusion superficielle et ils sont devenus blanc non transparent.

Les IR spectres de ces deux phases du gel n° 8 traité à 750°C sont représentés à la figure n° 20. On constate que les deux spectres sont complètement différents. Le spectre de gel n° 8 non fondu est tout proche d'un spectre d'un gel de silice ou verre de silice. Les bandes d'absorption à 1080  $\text{cm}^{-1}$ , 800  $\text{cm}^{-1}$  et 460  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de liaisons Si - O sont nettement représentées dans le spectre de gel non fondu, ce qui nous fait penser à ce que la phase non fondu est plus riche en silice. C'est pourquoi cette phase ne s'était pas fondue.

Par contre le spectre du même gel n° 8 fondu présente un motif de bandes caractéristique de silice (1080  $\text{cm}^{-1}$  et 460  $\text{cm}^{-1}$ ). Mais il présente une large bande d'absorption à 1400  $\text{cm}^{-1}$  environ qui peut être attribuée à la présence du bore et c'est une bande caractéristique dans le spectre de borax (voir fig n° 17).



### Conclusion :

Les gels monolithiques dans le système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ont été préparés à partir d'une solution de silicote de sodium additionnée d'acide borique.

Pour préparer des compositions bien connues en pourcentages de poids de ses constituants une analyse profonde du silicote de sodium a été réalisée. L'acide borique utilisé a été mis en solution grâce à deux solvants : l'eau distillée et le méthanol pur. La composition des gels a varié dans l'intervalle suivant de pourcentage en poids :

$$\% \text{Na}_2\text{O} = 22,75 \text{ --- } 11,50 \text{ --- } \% \text{B}_2\text{O}_3 = 4,55 \text{ --- } 51,74 \text{ --- } \% \text{SiO}_2 = 72,70 \text{ --- } 36,76$$

Pour déterminer les conditions optimums de préparations de ces gels, il a fallu connaître l'influence de certains paramètres sur le temps de gélification qui sont :

- La concentration en silicote de sodium
- La température de traitement
- LE P H
- Le type de solvant de l'acide borique
- La présence d'ions fluorure.

Et il a été constaté que le domaine de PH correspondant à une gélification relativement rapide est 8,5 - 9,5.

A température ambiante de 20° c, les gels obtenus sont d'une grande homogénéité mais l'inconvénient est qu'il se forment en un temps qui n'est pas intéressant, surtout à l'échelle industriel.


Pour cela, pour la réalisation des gels monolithiques en un temps raisonnable, il est plus économique d'incorporer de faibles quantités d'ions de fluor que d'élever la température de traitement. En même temps ça permet d'avoir des gels au milieu acide (PH < 4).

L'analyse thermique différentielle a permis de supposer certains phénomènes au cours de l'augmentation progressive de la température tel que la déshydratation à 130 c environ et la décomposition d'acide borique avec formation de borate de sodium à 500°c environ.

Aussi des pics ont été enregistrés à 780°C environ et qui peuvent être attribués au début de la fusion des gels. A cette même température le mélange de deux phases d'un même gel a été traité, l'une sous forme de morceaux compacts a subi une fusion superficielle sans toutefois être fondu. L'autre phase présentée en petits grains désintégrés a été complètement fondu.

L'analyse infra rouge de leurs spectres montre une nette différence dans la structure. Le spectre du gel non fondu est très proche de celui d'un gel ou verre de silice, avec des bandes caractéristiques de silice à 1080  $\text{cm}^{-1}$ , 800  $\text{cm}^{-1}$  et 460  $\text{cm}^{-1}$ . Alors que celui du gel fondu présente en plus une bande située à 1400  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la présence du bore et qui a été enregistré sur le spectre de borax.

Ce même phénomène de séparation a été observé même après séchage à 60°C d'un gel initialement monolithique et riche en bore. L'analyse par spectrométrie infra rouge a montré la différence dans la structure des deux phases. La solution proposée pour éviter cette séparation et de garder l'homogénéisation au cours de la conversion en verre ou pour autres produits. Il est souhaitable que la densification se fasse très progressivement.

- -  REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -

- 1 - RALPH. K. ILLER, The Chemistry of Silica, John Wiley et sons, New York, 1979.
- 2 - ROBERT DUFFANT. Contribution à l'étude d'hydrolyse des Corps gras (Action catalytique de la Silice Hydratée). Thèse Université de Bordeaux. Imprimerie Bière 153. P 16-18.
- 3 - K. WINNSCKER, L. AUCHLER -- Technologie Minérale, Tome IV, Eyrolles, Paris 1965.
- 4 - H. BAVAREZ. Contribution à l'Etude de groupements superficiels de Gel de Silice, Thèse, 1966. Université de Nancy.
- 5 - D. PRARTLOW and B. E. YOLDAS.  
Colloidol versus polymer Gel and monolithic transformation in glass forming systems - Journal of non - crystalline Solids. 46 (1981). 153-161.
- 6 - J. ZARZYCKI. "Gel - glasstransformation, Journal of non Crystalline Solids, 48 (1982) 105 - 116.
- 7 - DUCLAUX.  
Colloides et Gels, thèse (Université de Lyon 1968).
- 8 - M. DECOTTIGNIES, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI. Synthesis of glasses by hot - pressing of Gels (Journal of Materials Science 13 (1978) 2605 - 2618.
- 9 - M. PRESSAS, J. PHALIPPOU et J. ZARZYCKI.  
"Glostechische Berichte, 55 K (1983) Bd 1 XIII Internationaler Glaskongre B. 4 - bis, 9 Juillet 1983 Hamburg, P 542 - 547.
- 10 - F. PANCAZZI, J. PHALIPPOU, F. SONNENTINO, and J. ZARZYCKI.  
"Journal of non - crystalline Solids, Volume 63, 1984, P 81 - 92.

- 11 - R. JABRA, J. PHALIPPOU, M. PRASSAS, J. ZARZYCKI.  
 "Journal de Chimie Physique 78, 1981, n°10, P 777 - 780.
- 12 - ZHUCONGSHEN, HOULISONG, GANFUXI, JIANG ZHONGHONG.  
 "Lowtemperature Synthesis of  $Zr_2O_2 - TiO_2 - SiO_2$  glasses by the sol - Gel méthode, II International Workshop".  
 "Glasses and glass ceramics from Gels". Wurtzburg, REA Juillet 1983.  
 (Journal of non - crystalline Solids), 63 (1984, n° 1 - 2. 105 - 115.
- 13 - S. MUKHERJEE.- Homogeneity of Gels and Gel - derived glasses, Journal of non - Crystalline Solids, 63 (1984), 35 - 43
- 14 - E.M. RABINOVICH, D.W. JOHSON, J.R, J.B. MACCHESNEY, B.M. VOGEL,  
 préparation for sintering and properties of Sintered glasses, journal of the American ceramic Society, Vol 66, n° 10, 1983, PP 673 - 746
- 15 - T.WOGNIER, J. PHALIPPOU and J.ZARZYCKI, Monolithic aerogels in the systèmes  $SiO_2 - B_2O_3$ ,  $SiO_2 - P_2O_5$ ,  $SiO_2 - B_2O_3 - P_2O_5$ , Journal of non - crystalline Solids 63 (1984) 117 - 130.
- 16 - J. PHALIPPOU, M.PRASSAS and J. ZARZYCKI, Crystallization of Gels and Glasses made from Hot - Pressed Gels, Journal of non - crystalline Solids 48 (1982) 17 - 30.
- 17 - G. J. BRINKER, S. P. MUKHERJEE, Conversion of Monolithic Gels to Glasses in a multiocomponent Silocote glass system, Journal of Matérials Science, 16 (1981) 1980 - 1988.
- 18 - J. ZARZYCKI, M.PRASSAS, J.PAALIPPOU.  
 "Synthesis of glasses from Gels = The problème of monolithic Gels",  
 Journal of matériels Sciences, 17 (1982) 3371 - 3379.

- 19 - R. SABA, J. PHALIPPOU, M. PRASSAS, J. ZARZYCKI.  
Mise en évidence des liaisons mixtes dans les Gels et les Verres des  
systèmes  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ , 76, 1981, 10.
- 20 - BULENT. E. YOLDAS, Modification of Polymer - Gel structures, Journal of  
non - crystalline Solids 63 (1984) 145 - 154.
- 21 - R. OUAHES et B. DEVALLEZ. CHIMIE générale, 282 - 283.
- 22 - G - LUIDEN - "Principes des techniques d'analyse, Volume 2".
- 23 - R.G.J. MILLER, B.C. STACE,  
LABORATORY methods in infrared Spectroscopy,  
Heyden son LTD, LONDON, 1972.



