



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département De Génie Chimique

Mémoire de Magister

Contribution à l'élaboration d'une silice amorphe à base de diatomites d'Algérie par amorphisation du quartz à l'aide du procédé de broyage dans un broyeur à boulets en céramique

Présenté par :

Amina BAGHOUS née KHALI,
Ingénieur en Génie Chimique E.N.P

Soutenu publiquement le 07 Mars 2006 devant le Jury composé de :

Monsieur M.H. GUERMOUCHE	Professeur USTHB	Président
Monsieur O. HADJADJ-AOUL	Professeur ENP	Directeur
Monsieur A. ADDOUN	Professeur USTHB	Examineur
Monsieur A. DAHMANI	Professeur USTHB	Examineur
Monsieur T. AHMED-ZAID	Maître de Conférences ENP	Examineur

A ma petite princesse RANIA

« On finit toujours par trouver,
il suffit de se mettre en mouvement,
des fois on prend un chemin, ce n'est peut-être pas le bon,
mais c'est un chemin »

Jacques HIGELIN

Remerciements

Que Monsieur O. HADJADJ-AOUL, qui m'a proposé le sujet de ce mémoire de Magister et m'a encouragé durant toutes ces années de travail, trouve ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude. Je le remercie pour m'avoir communiqué son enthousiasme contagieux envers la recherche, pour m'avoir initié à la recherche avec un sujet passionnant et pour avoir aidé à développer mon raisonnement par ses conseils judicieux.

Je tiens à remercier Monsieur M.H. GUERMOUCHE, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de présider mon jury de Mémoire.

Comme je tiens à remercier tous les membres du Jury qui ont bien voulu accepter de juger ce travail:

- Monsieur A. ADDOUN, Professeur à l'USTHB
- Monsieur A. DAHMANI, Professeur à l'USTHB
- Monsieur T. AHMED-ZAID, Maître de conférences à l'E.N.P

C'est avec un très grand plaisir que j'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur A. DJAFFAR, responsable au Laboratoire de Traitement et Valorisation de l'ORGM de Boumerdès, qui m'a accueilli au laboratoire et m'a fait partager sa grande connaissance de traitement des minerais. Ses conseils, ses suggestions et son aide ont été déterminants dans la mise au point du procédé utilisé.

Toute ma reconnaissance à l'ensemble du personnel CRD-Sonatrach de Boumerdès, en particulier à Messieurs M.BELKADI et R. TALAMALI du Laboratoire R-X, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur B. HEMICI du département Génie Electrique de l'ENP et Monsieur M. MAHFOUD du Laboratoire de Rhéologie de l'USTHB.

Je tiens à remercier Madame C. FRANCES, Chargée de Recherche CNRS au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, pour m'avoir accueillie au Laboratoire et pour avoir suivi et dirigé mes travaux durant le stage. Je lui suis redevable de nombreuses heures de discussions qui m'ont permis de mieux préciser ma pensée.

Je suis particulièrement redevable à Monsieur J.L. TROMPETTE, Maître de conférences à l'ENSIACET de Toulouse, pour ces critiques très constructives et pour tous le temps qu'il a consacré à m'initier dans le domaine de la rhéologie.

J'exprime ma gratitude et mes remerciements à Madame C. ROUCH, Madame M. AURIOL et Madame M.L. SOLAN, Techniciennes au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, qui m'ont formée aux appareils de mesure et ont réalisé des analyses sur mes échantillons.

J'adresse mes plus profonds remerciements à ma très chère mère, qui n'a cessé de m'encourager et de me soutenir dans les moments les plus difficiles. Qu'elle trouve dans ce travail le témoignage de mon affection.

Je tiens enfin à remercier mon époux pour sa patience, ses encouragements et son acceptation de nombreux week-end mornes pendant la longue période de rédaction de ce mémoire.

سنة عينات من معدن المشطورات درست خواصها و عولجت عن طريق السحق، عينتين أصلها من مناجم تحلايت بسيق و أربعة أخرى من منجم ويلييس بمستغانم. المرحلة الأولى شملت دراسة أولية لتعيين مدة سحق اللباب الصودي اللازمة لتحويل الكوارتز مكون المشطورات إلى سليس عديم الشكل، ثم سحق مجموع عينات المشطورات لمدة 200 ساعة و تم على إثرها فصل عن طريق الرشح محلول سيليكات الصوديوم و بقية المشطورات المسحوقة التي غسلت تكرارا بحمض الكلور قبل تحويلها إلى سيليكات الصوديوم. أخيرا توصلنا إلى إستنتاج نوعين مختلفين من هلام السليس بطريقة محلول- هلام. مختلف الطرق المستعملة لتمييز خواص المنتوجات المتحصل عليها، هي قياس حبيبات بأشعة الليزر، إنكسار أشعة X و الإشعاع المتفلور X ، مجهر المسح الإلكتروني، تحليل السطح بطريقة B.E.T و تحليل سيلان المحاليل و المساحيق.

الكلمات الأساسية: سليس عديم الشكل، المشطورات، سحق دقيق رطب، مسحاق ذو الكرويات

Résumé

Six échantillons bruts de diatomites algériennes sont caractérisés et traités par broyage. Deux échantillons proviennent du gisement de Tallait (Sig) et quatre autres sont du gisement de Ouillis (Mostaganem). Dans une première étape, il a été procédé à des essais préliminaires d'amorphisation du quartz contenu dans ces diatomites par voie humide en milieu sodique par broyage dans un broyeur à boulets en céramique. Ensuite, chacune des diatomites a été broyée pendant 200 heures. Les silicates de sodium et les résidus de diatomites broyés ont été séparés par filtration et caractérisés. De plus, les résidus de diatomites broyés ont été lessivés à l'acide et dissous par attaque alcaline à chaud. Les silicates de sodium et les résidus de diatomites insolubles ont été séparés par filtration. Tous les produits ont été caractérisés par différentes techniques analytiques. Enfin, deux gels de silice différents ont été préparés à base de silicates de sodium issus du broyage et de la dissolution des gâteaux par le procédé sol gel et ont été caractérisés.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées sont la granulométrie laser, la diffraction-RX, la fluorescence-X, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse de surface par B.E.T, la rhéologie des solutions et des poudres.

Mots clés: Silice amorphe, Diatomite, Broyage fin humide, Broyeur à boulets.

Absract

Six samples of raw Algerian diatomite had been processed and characterized. Two of them were extracted from Tallait (Sig) mining and four from Ouillis quarry (Mostaganem). First, preliminary tests of amorphisation of quartz contained in these diatomites were conducted by wet method in a soda background by grinding with ceramic balls mill. Each one of these samples had been grinded for 200hours. Sodium silicate and tailings of grinded diatomite were separated by filtration then characterized. In addition, tailings of grinded diatomite were washed with acid and dissolved by alkaline leaching. The insoluble sodium silicate and tailings of grinded diatomite were separated by filtration. All the products were characterized by different methods of analysis.

Finally, two different silica gels were prepared from the sodium silicate obtained by grinding and dissolution of the filter cakes by "sol gel" process and had been characterized by laser granulometry, RX diffraction, RX fluorescence, scanning electron microscopy (SEM), the BET method analysis of surface area and rheology of solutions and powders.

Key words: Amorphous silica, Diatomaceous earth, Fine wet grinding, Ball mill.

Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre Premier : Les silices

I.1-Structure de la silice.....	5
I.2- Surface de la silice.....	8
I.3- Propriétés chimiques des silices.....	9
I.3.1- Adsorption et désorption d'eau.....	9
I.3.2-Solubilité.....	10
I.3.3-Propriétés acide-base.....	11
I.4- Caractérisation physico-chimique d'une silice pulvérulente.....	11
I.4.1- Granulométrie.....	11
I.4.2-Surface spécifique.....	11
I.4.3- Porosité.....	12
I.5- Obtention des silices amorphes.....	12
I.5.1- Les diatomites.....	12
I.5.2-Les silices précipitées.....	13
I.5.3- Les silices pyrogénées.....	14
I.6-Conclusion.....	15

Chapitre Deuxième : Localisation, préparation et caractérisation des diatomites d'Algérie

II.1- Gisement de Tallaït près de Sig.....	18
II.2-Gisement de Ouillis près de Ouillis.....	18
II.3-Nature et préparation des échantillons de diatomites étudiées.....	18
II.3.1-Nature des échantillons de diatomite.....	19
II.3.2-Préparation des échantillons de diatomite.....	19
II.4-Caractérisation des échantillons de diatomite étudiés.....	20
II.4.1-Analyse granulométrique.....	20
II.4.1.1-Protocole opératoire.....	21
II.4.1.2-Résultats et discussion.....	21
II.4.2-Analyse par diffraction –RX.....	25
II.4.2.1-Protocole opératoire.....	25
II.4.2.2-Résultats et discussion.....	25
II.4.3-Analyse par microscopie électronique à balayage.....	29
II.4.3.1-Protocole opératoire.....	29
II.4.3.2-Résultats et discussion.....	33
II.4.4-Analyse par fluorescence X.....	33
II.4.4.1-Protocole opératoire.....	33
II.4.4.2-Résultats et discussion.....	33
II.4.5-Analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (modèle B.E.T).....	35
II.4.5.1-Protocole opératoire.....	35

II.4.5.2-Résultats et discussion.....	35
II.4.6- Comportement rhéologique des échantillons de diatomite étudiés.....	36
II.4.6.1- Protocole opératoire.....	37
II.4.6.2- Résultats et discussion.....	40
II.5- Résultats et conclusion de la caractérisation des échantillons de diatomites étudiés.....	40
II.6- Conclusions.....	40

Chapitre Troisième : Broyage des échantillons de diatomites étudiées

III.1- Les broyeurs à boulets.....	43
III.1.1-Principe de fonctionnement.....	43
III.1.2-Paramètres de broyage.....	43
III.1.2.1-Vitesse de rotation.....	44
III.1.2.2- Effet de la variation de la charge des boulets.....	45
III.1.2.3-Additif de broyage.....	45
III.1.2.4- Effet de la variation de la dilution.....	45
III.2- Essais d’amorphisation des trois différentes formes de quartz du contenu des diatomites étudiées par le procédé de broyage.....	46
III.2.1- Essais préliminaires de broyage dans un broyeur à boulets en céramique.....	46
III.2.1.1- Protocole opératoire.....	46
III.2.1.2- Résultats et discussion.....	47
III.3- Broyage des pulpes sodiques de diatomites dans un broyeur à boulets en céramique... 50	50
III.3.1- Protocole opératoire.....	50
III.3.2- Résultats et discussion.....	50
III.3.3- Caractérisation des résidus secs de diatomites broyées.....	52
III.3.3.1- Analyse granulométrique.....	52
III.3.3.1.1- Résultats et discussions.....	52
III.3.3.2- Analyse par diffraction- RX.....	55
III.3.3.2.1- Résultats et discussions.....	55
III.3.3.3- Analyse par microscopie électronique à balayage.....	59
III.3.3.3.1- Résultats et discussions.....	59
III.3.3.4- Analyse par fluorescence X.....	62
III.3.3.4.1- Résultats et discussions.....	62
III.3.3.4- Analyse des isothermes d’adsorption-désorption d’azote.....	63
III.3.3.4.1- Résultats et discussions.....	63
III.3.3.5- comportement rhéologique des solutions de silicate de sodium issues du broyage... 64	64
III.3.3.5.1- Protocole opératoire.....	64
III.3.3.5.2- Résultats et discussions.....	64
III.4- Lessivage et caractérisation des résidus secs des diatomites broyées.....	69
III.4.1- Protocole opératoire du lessivage à l’acide chlorhydrique.....	69
III.4.2- Caractérisation des résidus secs lessivés et lavés de diatomites broyées.....	69
III.4.2.1- Analyse granulométrique.....	71
III.4.2.2- Analyse par diffraction –RX.....	74
III.4.2.3- Analyse par microscopie électronique à balayage.....	77
III.4.2.4- Analyse par fluorescence X.....	79
III.4.2.5- Analyse des isothermes d’adsorption-désorption d’azote.....	80
III.5- Conclusions.....	80

Chapitre Quatrième : Elaboration des gels de silice à base des diatomites étudiées

IV.1-Elaboration des solutions de silicates de sodium à base des résidus lessivés de diatomites broyées et leur caractérisation.....	83
IV.1.1-Protocole de préparation des silicates de sodium.....	85
IV.1.2-Résultats et discussion.....	85
IV.1.3-Caractérisation rhéologique des solutions de silicates de sodium obtenues.....	85
IV.2 –Essais d’élaboration de gels de silice.....	90
IV.2.1-Procédure expérimentale.....	90
IV.2.2-Résultats et discussion.....	91
IV.3-Caractérisation des xérogels de silice obtenus.....	93
IV.3.1-Cractérisation des xérogels de silice à base de filtrat de broyage.....	93
IV.3.1.1- Analyse granulométrique.....	93
IV.3.1.1.1- Résultats et discussions.....	93
IV.3.1.2- Analyse par diffraction- RX.....	97
IV.3.1.2.1- Résultats et discussions.....	100
IV.3.1.3- Analyse par microscopie électronique à balayage.....	100
IV.3.1.3.1- Résultats et discussions.....	100
IV.3.1.4- Analyse par fluorescence X.....	104
IV.3.1.4.1- Résultats et discussions.....	104
IV.3.1.5- Analyse des isothermes d’adsorption-désorption d’azote.....	105
IV.3.1.5.1- Résultats et discussions.....	105
IV.3.1.6- Propriétés rhéologiques des gels de silice à base de filtrat de broyage.....	106
IV.3.1.6.1- Résultats et discussion.....	107
IV.3.1.6.2- Rhéologie des poudres de xérogels de silice à base de filtrat de broyage.....	115
IV.3.1.6.2.1- Protocole opératoire.....	115
IV.3.1.6.2.2- Résultats et discussion.....	115
IV.3.2-Cractérisation des xérogels de silice obtenus par dissolution des résidus secs.....	116
IV.3.2.1- Analyse granulométrique.....	116
IV.3.2.1.1- Résultats et discussions.....	119
IV.3.2.2- Analyse par diffraction- RX.....	119
IV.3.2.2.1- Résultats et discussions.....	122
IV.3.2.3- Analyse par microscopie électronique à balayage.....	123
IV.3.2.3.1- Résultats et discussions.....	125
IV.3.2.4- Analyse par fluorescence X.....	126
IV.3.2.4.1- Résultats et discussions.....	126
IV.3.2.5- Analyse des isothermes d’adsorption-désorption d’azote.....	127
IV.3.2.5.1- Résultats et discussions.....	127
IV.3.2.6- Propriétés rhéologiques des gels de silice de dissolution des résidus lessivés.....	127
IV.3.2.6.1- Résultats et discussion.....	127
IV.3.2.6.2- Rhéologie des poudres de xérogels de silice de dissolution des résidus lessivés...	136
IV.3.1.6.2.1- Résultats et discussion.....	136
IV.4-Conclusions.....	136
Conclusions.....	138

Références bibliographiques

Liste des symboles et abréviations utilisés

- C** : concentration des solutions de Na_2SiO_3 (g/L)
- D** : diamètre intérieur de la jarre (m)
- d_b** : diamètre des boulets (m)
- D_p** : volume de pore (cm^3/g)
- d_p** : diamètre de particules (μm)
- d_{pore}** : diamètre de pore (nm)
- d(0,1)** : fines particules (μm)
- d(0,5)** : diamètre médian (μm)
- d(0,9)** : grosses particules (μm)
- d(4,3)** : diamètre moyen (μm)
- G*** : module complexe (Pa)
- G'** : module élastique (Pa)
- G''** : module visqueux (Pa)
- Grand** : grossissement
- GS_A, GS_B** : échantillons bruts de diatomites de Sig
- (GS_A)_{br.}, (GS_B)_{br.}, (OMK-I)_{br.}, (OMK-II)_{br.}, (OGS)_{br.}, (OBK)_{br.}** : échantillons de diatomites broyées
- (GS_A)_{les.}, (GS_B)_{les.}, (OMK-I)_{les.}, (OMK-II)_{les.}, (OGS)_{les.}, (OBK)_{les.}** : échantillons de diatomites broyées, lessivées et lavées
- M₁** : masse initiale des pulpes sodiques de diatomites introduites dans le broyeur (g)
- M₂** : masse récupérée des résidus secs de diatomites broyés (g)
- M₃** : masse récupérée de silicates de sodium issus du broyage (g)
- N_p** : nombre de particules par gramme (g^{-1})
- OBK** : échantillon brut de diatomite de la carrière Boukhalfa (Ouillis)
- OGS** : échantillon brut de diatomite de la carrière Georges Sène (Ouillis)
- OMK-I, OMK-II** : échantillons bruts de diatomites de la carrière Mékhalif (Ouillis)
- P₁, P₂, P₃, P₄ et P₅** : particules de silice observées au microscope électronique à balayage
- Q** : pertes massiques de la charge traitée (g)
- Q_g** : Quantité de silice précipitée (g)
- Re** : rendement massique des silices reprecipitées (%)
- S** : surface spécifique obtenue de la bibliographie (m^2/g)
- S_{B.E.T.}** : surface spécifique mesurée par analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (modèle B.E.T) (m^2/g)
- S_c** : surface spécifique calculée (m^2/g)
- V** : vitesse pratique du broyeur (tr.min^{-1})
- V_C** : vitesse critique de rotation du broyeur (tr.min^{-1})
- V_{HCl}** : volume d'HCl nécessaire pour l'obtention du gel (mL)
- V_{Na2SiO3}** : volume de Na_2SiO_3 séparé par filtration (L)
- X** : fois l'unité
- Xg(GS_A)d, Xg(GS_B)d, Xg(OMK-I)d, Xg(OMK-II)d, Xg(OGS)d, Xg(OBK)d** : Xérogels de silice des solutions Na_2SiO_3 obtenues par attaque alcaline des résidus secs de diatomites broyées
- Xg (GS_A)f, Xg (GS_B)f, Xg (OMK-I)f, Xg (OMK-II)f, Xg (OGS)f, Xg (OBK)f** : Xérogels de silice des solutions Na_2SiO_3 issues du filtrat de broyage
- τ** : contrainte (Pa.s)

Introduction

Les silices pulvérulentes amorphes trouvent des applications dans nombre de domaines industriels, notamment, en pharmacie et en cosmétologie. La silice amorphe peut être utilisée comme substance auxiliaire pharmaceutique. Elle peut avoir un rôle thérapeutique ou utilisée comme excipient. Elle provient de trois sources, l'une naturelle et qui fait l'objet de la présente étude, les deux autres synthétiques [1].

Les différentes formes de silice actuellement utilisées comme excipient, sont pour la plupart des silices dites colloïdales auxquelles on donne encore le nom de gels de silice et de silices précipitées [2]. Ces silices sont le plus souvent sous forme très pure, poreuse et amorphe. Il existe nombre de formes commerciales. Elles sont différentes, plus ou moins entre elles, par leurs propriétés physiques. Mais leur intérêt principal réside toujours dans leur pouvoir absorbant très élevé. Les silices colloïdales sont utilisées en pharmacie, notamment dans le domaine des poudres dermatologiques. Elle servent comme désintégrant ou lubrifiant dans les solutions aqueuses et dans celles des comprimés. Elles sont également employées dans la formulation des suppositoires pour augmenter la viscosité. En outre, elles servent dans les émulsions et suspensions comme agents stabilisants. Ainsi dans la formulation des pommades, elles sont recherchées pour leur propriété de donner des gels de consistance molle, non seulement avec de l'eau mais aussi avec des alcools, des huiles ou des essences [2]. Enfin, le procédé de W. A. Patrick, établi en 1919, reste le procédé industriel de préparation de gel de silice le plus rentable. Il consiste à l'ajout d'acide chlorhydrique à 10% dans un volume de silicate de sodium [3].

La silice SiO_2 est l'un des oxydes le plus répandu sur la croûte terrestre. Elle existe sous plusieurs formes cristallines (tel le quartz, la tridymite, la cristobalite) et aussi sous une autre forme amorphe (le verre de silice) [4]. Au début des années 70, nombre de travaux ont été consacrés aux propriétés particulières de ce solide et notamment sa réactivité en milieu aqueux. Iler fut le premier à publier un ouvrage traitant de problèmes liés à la solubilité, la polymérisation, les propriétés de surface de la silice mais essentiellement pour des pH relativement acides. Peu de travaux sont rapportés dans la littérature concernant la précipitation ou gélification de la silice en milieu basique [5]. Les formes de silices utilisées dans l'industrie pharmaceutique sont toutes des silices amorphes, c'est-à-dire qu'elles ne présentent pas de réseau cristallin et ne produisent pas de spectres de rayons X [1,6]. Ainsi, la silice est utilisée en pharmacie pour la transformation de liquide en poudres, la modification de la viscosité des liquides (formation de gels), la modification des propriétés de surface et enfin la conservation des poudres [7,8].

De ce fait, la valorisation en substances auxiliaires pharmaceutique des diatomites d'Algérie nous paraît intéressante. Il faut noter que l'usage de ces dernières dans l'industrie pharmaceutique implique la connaissance précise de la nature des impuretés qu'elles recèlent, de leur distribution granulométrique et de leur comportement rhéologique [9].

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'un projet national de recherche en santé (PNRS), agréé par l'Agence National de Développement de Recherche en Santé (ANDRS) et figure parmi les préoccupations d'un projet mixte de coopération Algéro-Française (CMEP) en partenariat avec le laboratoire de génie Chimique de l'ENSIACET de Toulouse.

Dans cette étude, six échantillons de diatomites algériennes ont été caractérisés et broyés. Deux échantillons proviennent du gisement de Tallait (Sig) et les quatre autres sont du gisement de Ouillis (Mostaganem). Dans une première étape et après caractérisation de ces diatomites, il a été entrepris des essais préliminaires de broyage continu à durées limitées par voie humide dans un broyeur à boulets en céramique. Ensuite, l'identification et l'optimisation des paramètres d'amorphisation du quartz de ces diatomites en silice amorphe ont été entreprises. A l'issue de 200 heures de broyage de la pulpe sodique de diatomite de Sig, contrôlé par granulométrie laser et par diffraction-RX, la conversion de l' α -quartz, en silice amorphe a été obtenue. Ensuite, chaque pulpe sodique de chacune des diatomites a été broyée dans les mêmes conditions durant 200 heures. Les silicates de sodium et le résidu broyé ont été séparés par filtration et caractérisés. De plus, chaque résidu a été lessivé à l'acide et attaqué à la soude à chaud. Les silicates de sodium et le reste en résidu insoluble ainsi obtenus ont été séparés par filtration. Enfin, pour chaque échantillon de diatomite deux différents gels de silice ont été préparés par le procédé sol gel et ont été caractérisés. Rappelons que ces gels ont été obtenus par reprecipitation à partir des solutions de silicates de sodium issus du broyage et de dissolution du résidu de broyage. Tous les produits obtenus ont été caractérisés par différentes techniques analytiques. Ces différentes techniques de caractérisation utilisées sont la granulométrie laser, la diffraction-RX, la fluorescence X, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse de surface par B.E.T et la rhéologie des solutions et des poudres.

Chapitre premier

Les silices

Les silices

Classée comme substance auxiliaire pharmaceutique et utilisée comme excipient dans de nombreuses formes galéniques, la silice est très importante pour l'industrie pharmaceutique et cosmétique [7]. Les silices utilisées en pharmacie et en cosmétologie sont des silices pulvérulentes amorphes. Elles ne présentent pas de réseau cristallin [1]. Contrairement aux silices cristallines comme le quartz, la tridymite ou la cristobalite, qui elles sont constituées par un réseau cristallin [10]. La silice cristalline peut être à l'origine de la pathologie de la silicose [11]. Parmi les silices amorphes, on distingue les silices précipitées, les gels de silice, les silices colloïdales appelées aussi sols de silice, les silices de pyrohydrolyse et les silices à l'arc [5, 10,12].

Enfin, il faut signaler que dans le règne minéral, le silicium occupe une place aussi importante que le carbone dans les règnes végétal et animal. Il est le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène. Il se retrouve à l'état de combinaison et n'existe pas à l'état libre dans la nature. Le minéral le plus abondant est la silice ou le dioxyde de silicium (SiO_2) [1,13].

I.1- Structure de la silice

Dans la nature, la silice se trouve soit sous forme cristalline (quartz, cristobalite et tridymite), cryptocristalline (calcédoine) ou amorphe (opale). Sa densité et son point de fusion varient selon la nature de sa forme (cristalline, cryptocristalline, amorphe) [14]. La silice cristalline est l'élément le plus commun de tous les minéraux. Elle est présente dans la plupart des roches. Le sable que l'on trouve sur les plages du monde entier constitue sa forme la plus répandue. Le grès, roche sédimentaire, est formé de grains de quartz agglomérés avec diverses argiles [14]. Les trois variétés cristallines fondamentales de la silice sont réversibles selon la température et la pression de transformation comme le montre la **Figure I.1**.

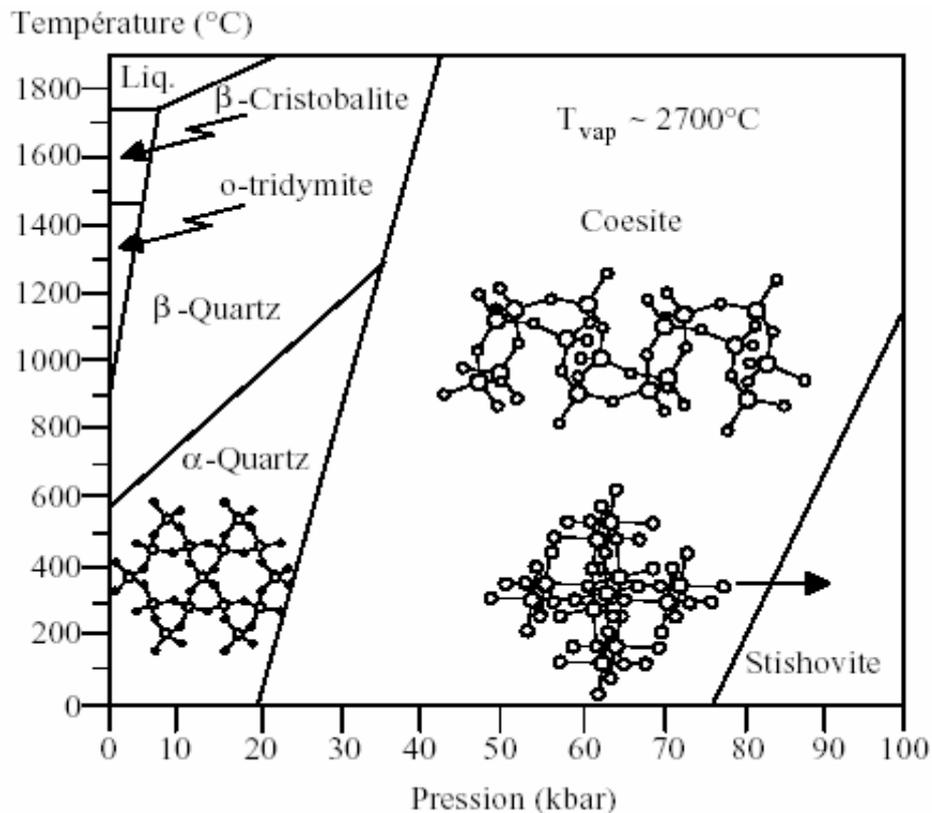


Figure I.1 : Diagrammes de phase de la silice SiO_2 [15]

Chacune des trois principales formes de silice cristalline (quartz, tridymite et cristobalite) correspond à des conditions d'équilibre bien définies. Les domaines de stabilité thermodynamique de la silice ont été déterminés par C. N. Fenner en 1913 [15]. Ainsi et à la température ordinaire, le quartz qui est stable, la tridymite et la cristobalite, qui sont métastables, sont des formes de basse température (dites B.T. ou a). Elles subissent, quand on les chauffe, des transformations en formes de haute température (H.T. ou b). Ces transformations réversibles sont appelées *paramorphiques* ou *de déplacement*. En effet, elles comportent de faibles déplacements des atomes et de légères modifications des propriétés physiques. Quant aux transformations mutuelles, dites *non paramorphiques* ou *reconstructives*, de ces trois formes de silice, dont les structures atomiques et les propriétés physiques diffèrent profondément, sont lentes, difficiles et nécessitent le plus souvent l'action d'un minéralisateur qui en augmente considérablement la vitesse. L'influence de la pression sur les transformations paramorphiques et non paramorphiques de la silice a été étudiée, en particulier, par H. S. Yoder (1950), O. F. Tuttle et N. L. Bowen (1958). Le diagramme température-pression (voir **Figure I.1**) montre que la tridymite et la cristobalite ne peuvent se former respectivement

au-dessus de 30 et de 40 kbar ce qui pourrait expliquer leur extrême rareté dans les roches plutoniques [15].

Dans le cas de la silice cristalline, les atomes de silicium et d'oxygène sont ordonnés en un système régulier dans tout le crystal. Les faces caractéristiques des cristaux de la forme cristalline de la silice sont l'expression extérieure de cette ordonnance régulière des atomes. Ainsi, le quartz cristallise dans le système hexagonal, la cristobalite dans le système cubique ou tetragonal et la tridymite dans le système orthorhombique. Dans sa forme pure, le quartz est incolore et transparent. Les couleurs que présente parfois le quartz naturel sont dues à des impuretés minérales [1,14].

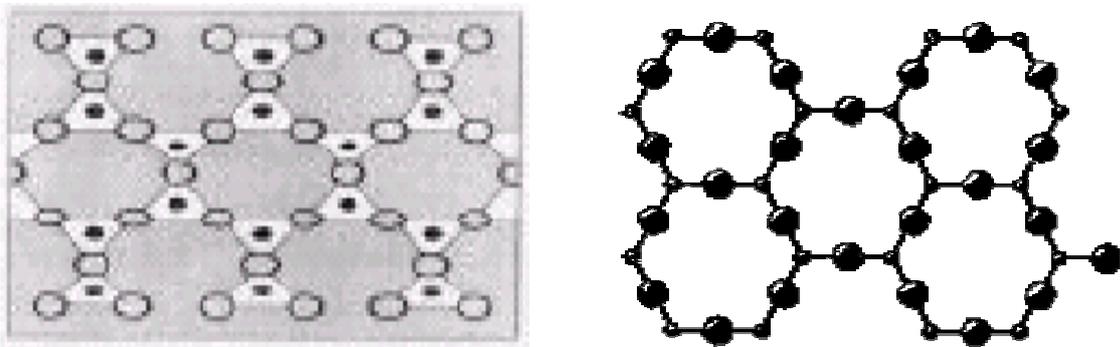


Figure I.2 : Structure régulière du réseau de la silice cristalline [14]

Dans la silice amorphe, les molécules occupent dans l'espace, des positions quelconques les unes par rapport aux autres. Il y a une absence d'ordonnement régulier des molécules voisines. Cette absence de disposition régulière, répétée à l'infini, caractérise les matières amorphes [1,14].

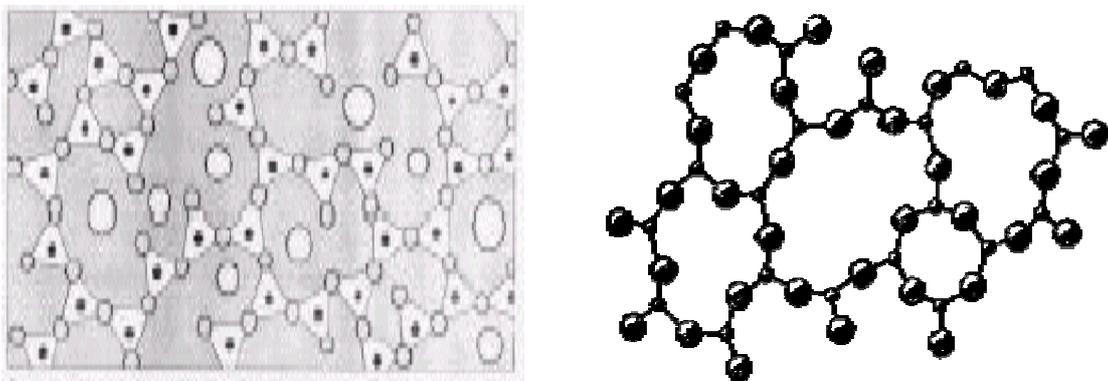
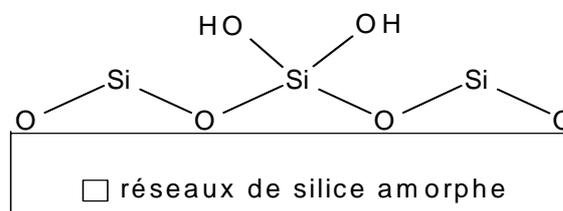


Figure I.3 : Structure irrégulière du réseau de la silice amorphe [14]

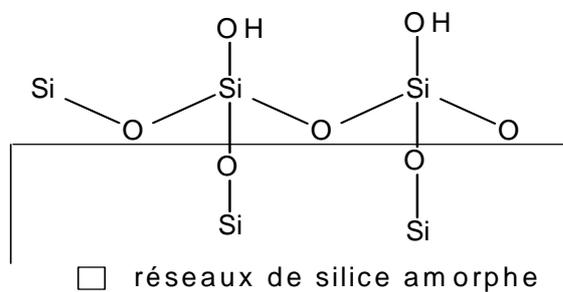
Enfin, la silice cryptocristalline se situe à mi-chemin entre la silice cristalline et la silice amorphe. Elle est composée de minuscules cristaux ou cristallites de silice. Ces mêmes cristaux sont disposés sans orientation régulière les uns par rapport aux autres [14].

I.2- Surface de la silice

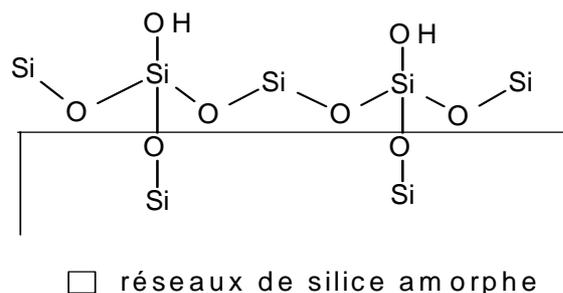
La surface de la plupart des formes de silice est généralement recouverte de groupements silanols Si-OH. Ils jouent un rôle important dans les propriétés d'adsorption de silice. On en distingue trois types de silanols [1,16]. Il s'agit de groupements silanols géminaux, vicinaux et isolés. Les groupements silanols géminaux où deux groupes silanols sont liés à un même atome de silicium comme le souligne le schéma suivant:



Les groupements silanols vicinaux sont portés par deux atomes de silicium voisins comme le montre le schéma suivant:



Enfin, les groupements silanols isolés où l'atome de silicium est relié par trois liaisons avec la masse. Quant au quatrième silanol, il porte un groupe hydroxyl isolé qui ne peut interagir avec un autre groupement silanol voisin comme le résume le schéma suivant.



Il faut noter que ces groupements silanols sont responsables du caractère hydrophile de la surface de silice. En effet, ils peuvent interagir avec l'eau par liaison hydrogène. Nombre de groupements silanols peut produire une surface soit très hydrophile ou inversement. Par conséquent, il est très important de connaître le taux de silanols de surface pour une silice donnée [5].

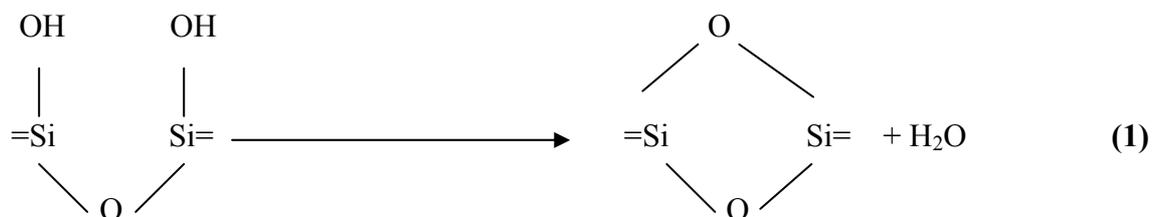
I.3- Propriétés chimiques des silices

Ce sont les groupements silanols de surface qui peuvent entrer en réaction chimique avec d'autres composés. Chaque variété de silice a un taux de silanols différent. Raison pour laquelle on ne peut pas invoquer les propriétés chimiques de la silice mais plutôt les propriétés chimiques des silices [1,17].

I.3.1- Adsorption et désorption d'eau

Les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène très fortes avec les silanols. En surface, l'eau a la possibilité d'établir des ponts siloxane Si-O-Si pour être transformé en deux silanols Si-OH. Cette eau est dite adsorbée à la surface de la silice. En outre, une silice complètement anhydre est capable d'adsorber en quelques secondes la vapeur d'eau de l'atmosphère [1].

Sur la monocouche de molécules d'eau adsorbées, d'autres molécules d'eau peuvent se fixer. Dans ce cas, les liaisons hydrogène sont moins fortes et se rapprochent plus des liaisons hydrogène au sein de l'eau liquide et non celle de l'atmosphère. On parle alors d'absorption. Par ailleurs, il faut relever que la quantité d'eau absorbée par une silice donnée dépend de façon réversible de l'humidité de l'air ambiant. Lorsque cette quantité d'eau est chauffée à 100°C sous vide, il est possible d'éliminer les couches d'eau adsorbées. Il s'agit bien des couches d'eau adsorbées non liées aux silanols de surface. La déshydratation complète de la silice n'aura lieu qu'au delà du chauffage à 150°C et sous vide de cette quantité d'eau. La réaction de déshydroxylation suivante se produit à 200°C :



Si le chauffage est poursuivi jusqu'à une température de 1200°C, les groupements silanols vont disparaître. Il faut noter que de tels traitements thermiques occasionnent la déshydratation complète de la silice. Aussi, ils provoquent des changements de phase cristalline. Quelle que soit la forme de la silice de départ, cristalline ou amorphe, elle se transforme en cristobalite par chauffage au delà de 1200°C [1].

I.3.2- Solubilité

La solubilité de la silice dans l'eau est extrêmement dépendante de la forme cristalline ou amorphe de départ et du pH, mais aussi de la température, de la pression et de la taille des particules de silice [1]. Il est bien établi que la silice se dissout dans l'eau sous la forme moléculaire $Si(OH)_4$, acide monosilicique, selon la réaction de dépolymérisation suivante:



La teneur en $Si(OH)_4$ de la solution croît en fonction du temps, pour atteindre une valeur limite. Cette valeur correspond au taux de saturation. Les vitesses de dissolution sont beaucoup plus faibles pour les formes cristallisées que pour la silice amorphe. En outre, elles dépendent de la granulométrie du matériau. La solubilité, qui est de 0,140 g/l (140 ppm) à 25 °C, dépend peu du pH tant que celui-ci demeure inférieur à 9. Au-dessus de cette valeur, la molécule $Si(OH)_4$ se dissocie en ions tels que $[SiO(OH)_3]^-$, $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ et H^+ . L'équilibre de dépolymérisation est fortement déplacé et la solubilité s'accroît de façon exponentielle. Lorsque le titre pondéral en silice monomoléculaire dépasse la saturation pour un pH donné, la solution devient instable. Il se forme alors des composés condensés (sols, gels, polymères solides), jusqu'à ce que la teneur en $Si(OH)_4$ retombe à 140 ppm. Cette évolution est réversible. Par dilution du liquide, ou par relèvement de son pH, on provoque l'hydrolyse des composés condensés avec retour à l'état monosilicique [18,19].

A température et pression ambiantes, et à pH égales ou inférieures à 7, la solubilité du quartz, des autres formes de silice cristalline et le verre de silice est très faible. La présence de cations alcalins, alcalino-terreux et surtout métalliques diminue beaucoup cette solubilité. Les silices amorphes poreuses (non vitreuses) ont une solubilité dans l'eau beaucoup plus élevée, de l'ordre de 100 à 120 ppm. De plus, il faut noter que la solubilité de SiO_2 augmente linéairement avec la température et la pression. Pour le quartz, elle atteint 440 ppm à 100 °C, 700 ppm à 330 °C, pour décroître ensuite brusquement [1].

I.3.3- Propriétés acide-base

La solubilité de SiO_2 est extrêmement dépendante du pH, car l'hydrogène de la fonction silanol SiOH est mobile. Il faut noter que la silice dissoute sous forme d'acide monosilicique se transforme en ion silicate en milieu alcalin. L'acide monosilicique est un acide très faible. A une valeur de pH égale à 11,7, toutes les fonctions silanols s'ionisent simultanément et toutes les formes de silice se dissolvent plus ou moins rapidement en silicates [1].

Par ailleurs, la silice a également plusieurs autres caractéristiques. Elle transmet, entre autre, la lumière visible et ultraviolette. Elle possède un faible coefficient d'expansion thermique et elle est inerte envers la plupart des réactifs. Aussi, elle est bien appréciée en laboratoire puisqu'elle résiste à de fortes variations de température. Par contre, elle se dissout dans les solutions de HF pour former des ions fluorosilicates complexes, SiF_6^- . Aussi, elle se dissout dans les solutions basiques pour donner divers ions silicates. Le verre est un silicate important dérivé du SiO_2 . Il se fabrique par fusion de SiO_2 avec des substances basiques, comme CaO et Na_2CO_3 . Le pyrex, verre spécial, contient d'autres oxydes acides (B_2O_3) substitués en partie à SiO_2 . Semblable à la silice, le verre se dissout dans les solutions de HF et les solutions basiques l'attaquent lentement [17].

I.4- Caractérisation physico-chimique d'une silice pulvérulente

Les trois caractéristiques physico-chimiques principales d'une silice pulvérulente sont sa granulométrie, sa surface spécifique et sa porosité [1].

I.4.1- Granulométrie

La granulométrie est une caractéristique fondamentale d'un produit pulvérulent. Elle est en rapport direct avec toutes les opérations unitaires de broyage, séparation, mélange et transfert. Aussi, la granulométrie est en relation avec les phénomènes d'échange et de réactivité, qu'ils soient physiques ou chimiques. La granulométrie étudie la taille des particules [1].

I.4.2- Surface spécifique

La surface spécifique d'une silice pulvérulente correspond à l'aire de la surface de l'interface solide-air. Si la silice est poreuse, la surface interne des pores est prise en compte. La méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est la plus couramment utilisée pour déterminer les surfaces spécifiques de n'importe quel solide [1].

I.4.3- Porosité

La porosité d'une silice est définie par deux paramètres : le volume poreux et le diamètre moyen des pores. Les silices précipitées sont formées par l'agglomération de microparticules. Elles ont toutes une structure très poreuse. Aussi, la porosité et la surface spécifique d'une silice sont très liées. A granulométrie égale, une silice très poreuse aura une surface spécifique beaucoup plus élevée qu'une silice non poreuse [1].

I.5- Obtention des silices amorphes

Les silices pulvérulentes amorphes proviennent de trois sources, l'une naturelle c'est la terre de diatomées et les deux autres synthétiques [1].

I.5.1- Les diatomites

La diatomite ou terre à diatomées est une roche sédimentaire siliceuse biogénique. Elle est constituée entièrement ou essentiellement de squelettes, ou frustules, de diatomées fossilisés. La terre à diatomées est un matériau volumineux, doux, formé à partir des squelettes de plantes unicellulaires aquatiques microscopiques préhistoriques de la famille des algues. Ces algues sont développées dans des eaux douces, saumâtres et salées. Au fur et à mesure que la substance végétale de l'algue se décompose, les carapaces siliceuses s'accumulent au cours des âges et constituent des gisements [20]. On reconnaît deux grands types de gisements: les gisements marins et les gisements continentaux, essentiellement lacustres et situés dans des contextes volcaniques. La plupart des gisements d'intérêt économique sont d'âge du miocène et d'origine lacustre [21]. Il faut noter que certains gisements contiennent jusqu'à 90% de silice amorphe libre. De forme géométrique complexe, le minéral se présente sous l'aspect de blocs, de briques ou de poudres légèrement colorés. La terre à diatomées absorbe 1,5 à 4 fois son poids d'eau et possède une capacité élevée d'absorption pour l'huile [22]. Les squelettes des diatomites sont essentiellement constitués de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou silices hydratées associées à des impuretés d'oxyde minéraux [23,24]. Leur surface est siliceuse à 90% et formé d'oxyde de silicium SiO_2 [23]. Les diatomites sont des matériaux qui trouvent des applications multiples dans nombre de domaines divers. Grâce à leur pouvoir adsorbant, les diatomites sont employées comme adsorbants industriels dans la purification des solvants et la clarification de l'eau. Egalement, les diatomites sont très utilisées en tant que supports de chromatographie en phase gazeuse, pour leur faible surface spécifique, leur grande ouverture de pores et leur facilité

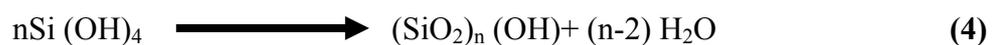
de désactiver leur surface chimique. En outre et grâce à l'activité des sites actifs superficiels et sa résistance thermique, la diatomite est employée comme supports de catalyseurs. L'usage de ces supports est particulièrement recommandé dans le cas des réactions pouvant avoir lieu dans des conditions sévères de température et de pression. En pharmacie, la diatomite peut être valorisée en substances auxiliaires pharmaceutiques [21,25,26]. Enfin, il faut signaler que la production mondiale de la diatomite est de plus de quelques centaines millions de tonnes [10]. Les Etats-Unis sont le principal producteur, consommateur et pourvoyeur du marché mondial de la diatomite. En outre, la production de l'union européenne a atteint plus de 500.000 tonnes [27]. L'Algérie se distingue par des ressources potentielles importantes en diatomite. En effet, il en existe de grands gisements de diatomites près de Sig et Mostaganem. Actuellement, ces gisements sont exploités à faible capacité de production.

I.5.2- Les silices précipitées

Les silices précipitées représentent 80% de la production mondiale des silices amorphes[1]. Elles sont obtenues par interaction d'un acide, principalement H₂SO₄ ou CO₂ ou encore HCl, sur une solution de silicates de sodium. La réaction se passe généralement à pH>7. Cette réaction peut être schématisée de la façon suivante [1,10]



Quand à l'acide silicique formé, il se polymérise plus ou moins rapidement selon la réaction.



Un très grand nombre de paramètres interviennent dans l'étape de polymérisation. Nous pouvons citer le pH, la température, les concentrations, la force ionique et la durée de la réaction. Selon la manière dont l'acide silicique se déshydrate en silice, on peut obtenir principalement des gels de silice de consistance et dureté variables ou bien des silices pulvérulentes à particules sphériques de granulométrie et de porosité de surfaces variables [1,10]. La **Figure I.4** représente l'effet du pH et de la force ionique sur le produit final obtenu [1].

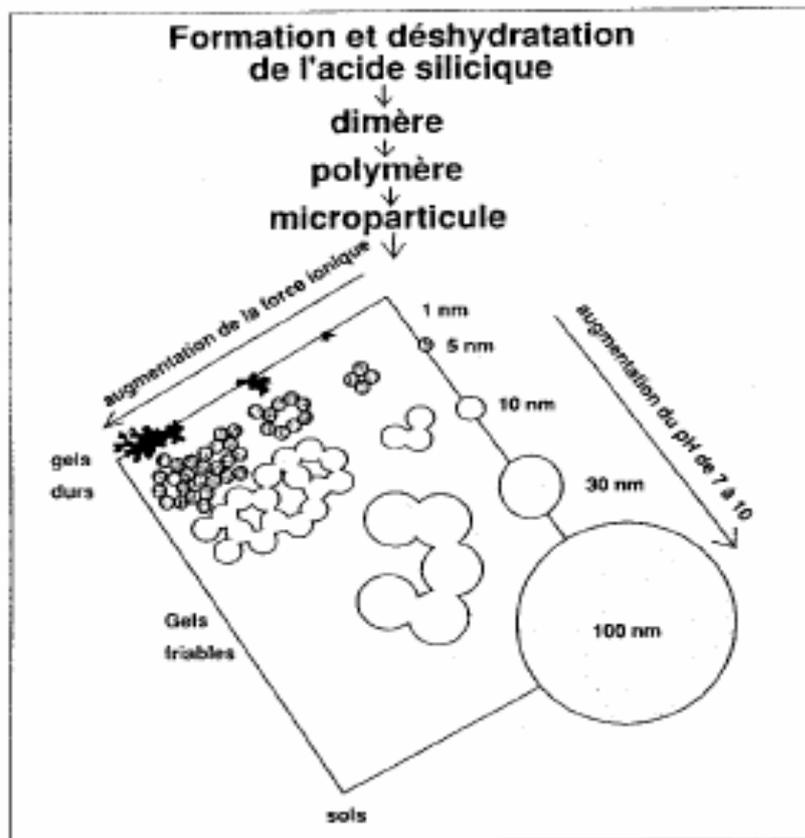


Figure I.4 : Effet du pH de précipitation et de la force ionique sur la taille des particules de base d'une silice pulvérulente [1]

Lorsque le pH de la solution de silicate est brutalement diminué jusqu'à des valeurs acides ($\text{pH} < 7$), des microparticules de silice de 1 nm s'agglomèrent en un réseau dense ; on forme un gel de silice dur. Si le pH est très progressivement réduit à des valeurs comprises entre 7 et 10, de plus grosses particules de silice se forment (diamètre entre 10 et 100 nm).

I.5.3- Les silices pyrogénées

D'autres modes de préparation de silice très pure permettent d'obtenir des tailles de particules extrêmement petites. Ces procédés utilisent la précipitation de l'oxyde de silicium à haute température et en phase gazeuse [1]. En outre, il faut signaler que les silices pyrogénées ne sont pas poreuses. Elles ont une granulométrie de l'ordre de quelques nanomètres. De plus, leur surface spécifique est inversement proportionnelle au diamètre des particules [1].

I.6- Conclusion

Pour ces qualités chimiques et physico-chimiques, la silice pulvérulente amorphe est utilisée comme excipient dans l'industrie pharmaceutique. Cette forme de silice provient aussi bien des sources synthétiques que naturelles. La diatomite est une silice naturelle provenant de la décomposition des algues marines ou d'eaux douces fossilisées il y a quelques millions d'années. Pour ses caractéristiques particulières, la terre de diatomées est une source naturelle de silice pulvérulente. La valorisation en substances auxiliaires pharmaceutique de la diatomite d'Algérie des gisements de Sig dans la wilaya de Mascara et de Ouillis dans la wilaya de Mostaganem nous paraît intéressante.

Chapitre deuxième

Localisation, préparation et caractérisation des diatomites d'Algérie

Localisation, préparation et caractérisation des diatomites d'Algérie

Le bassin du Chélif, composé de formations datées du Miocène, Pliocène et Quaternaire, susceptible de contenir des gisements de diatomites se situe dans le Nord-Ouest et principalement dans la région de Sig et de Mostaganem [27]. Ce bassin, s'étend sur une longueur de 200 kilomètres et une largeur de 50 à 70 kilomètres, en bordure de la Méditerranée à l'Ouest du méridien du Chélif. Le gisement de diatomite de Tallaït, anciennement dénommé Grimez, est situé à 10 kilomètres au sud-est de la ville de Sig. Le second gisement, celui de Ouillis est situé à 9 kilomètres au Nord de Sidi Abelkader M'Zara et à 30 kilomètres de la ville de Mostaganem [27].

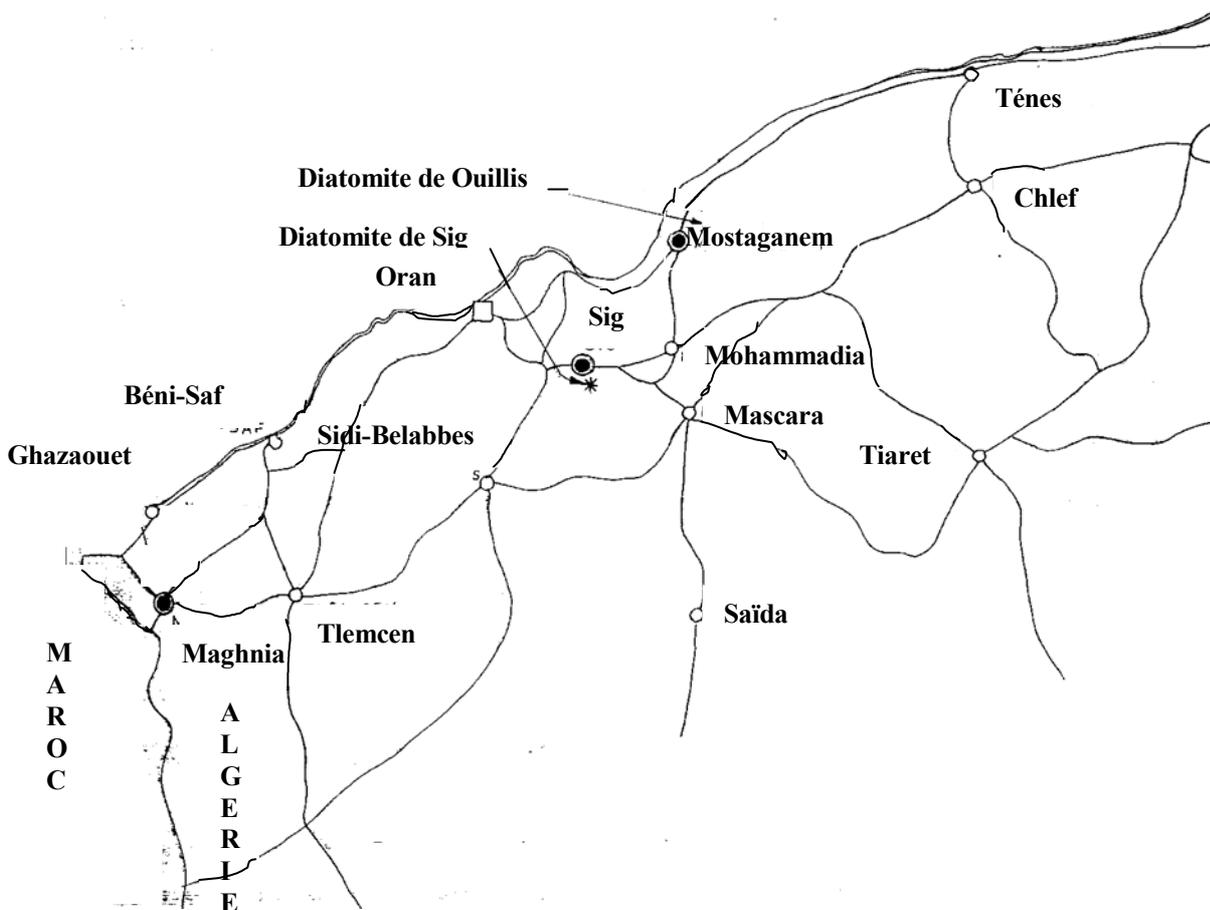


Figure II.1 : Localisation géographique des gisements de diatomites étudiés [27]

II.1-Gisement de Tallaït près de Sig

La structure géologique du gisement de Sig (Tallaït) est constituée par des sédiments marins du Miocène supérieur et par des formations Quaternaires. Le site du massif de Tallaït est un gisement souterrain dont l'accès s'effectue à l'aide de galeries souterraines en bifurcations diverses. Ces bifurcations représentent des repères d'accès et de relais pour le centre du gisement. A l'intérieur et sur les murs de ces galeries, affleurent, de haut en bas, trois couches de diatomite appelées massive, litée et inerte ou de troisième catégorie. La première couche correspond aux roches de diatomite massive riche en silice amorphe. Quant à la seconde couche, elle correspond à la diatomite de qualité litée. Elle est moins riche en silice amorphe et partiellement associée en carbonates. Il s'agit de minerai de première et de deuxième classe [28]. Les réserves exploitables de ce gisement sont estimées, à fin mars 2003, à environ 10 000 000 tonnes [29].

II.2-Gisement de Ouillis près de Mostaganem

Le gisement de Mostaganem (Ouillis) est un ensemble d'affleurements de couches de diatomite apparaissant sous forme de bancs sur une hauteur d'environ 12 mètres. Ces couches sont distinctes sur de très longues distances sous forme de couches intercalaires variables où la puissance en diatomite augmente en profondeur et celle des stériles diminue. Les couches de diatomite potentielles se localisent, en général, à la base et seraient relativement plus faibles que celles du gisement de Sig. Ce gisement se divise en trois parties, les fronts ouest, nord et nord-est. Les carrières d'exploitation dans ces fronts sont respectivement dénommées carrières Mékhalif, Boukhalifa et Georges Sène [27]. La carrière Mékhalif du front ouest renferme deux catégories de couches de diatomites distinctes. La première catégorie de couches est située sur les hauteurs des bancs du flanc gauche supérieur de cette carrière. La deuxième catégorie se rapporte aux couches de diatomites des bancs du flanc droit de cette carrière [30]. L'échantillonnage a eu lieu en divers endroits de la plupart des couches apparentes. Enfin, les réserves exploitables de ce gisement sont évaluées à environ 480 000 tonnes [27].

II.3-Nature et préparation des échantillons de diatomite étudiés

Dans ce travail, six échantillons de diatomites provenant des gisements de Tallait (Sig) et de Ouillis (Mostaganem) ont été étudiés. Ils proviennent de la campagne d'échantillonnage de février 1993 [30].

II.3.1- Nature des échantillons de diatomite

Les échantillons de diatomites de Sig, ont été dénommés respectivement GS_A; GS_B. La couleur de ces diatomites est en général gris clair. Les indices A et B désignent respectivement la qualité massive et litée des diatomites. Le minerai, léger et peu compact, de diatomite massive est très riche en silice amorphe. La diatomite litée est moins riche en silice amorphe, mais plus dense et plus compacte [27]. Deux types d'échantillons de diatomite provenant de la carrière Mékhalif du gisement Ouillis sont également étudiés. Le premier, dénommé OMK-I est peu compact, friable et de couleur blanc jaunâtre. Le second, dénommé OMK-II de couleur brun à vert foncé est plus dur et plus compact que le précédent. Un troisième échantillon, prélevé de la carrière Georges Sène, est dénommé OGS. Cet échantillon d'aspect gris blanchâtre, de masse compacte et stratifiée est légèrement plus friable que l'échantillon OMK-II. Enfin, un quatrième échantillon de diatomite dénommé OBK de couleur gris beige et de dureté comparable à celle de l'échantillon OMK-II est étudié. Il provient de la carrière Boukhalfa du front nord [27].

II.3.2-Préparation des échantillons de diatomite

En vue de la valorisation de ces matériaux minéraux dans le domaine pharmaceutique et leur caractérisation par granulométrie Laser, par diffraction-RX, par fluorescence X, par la méthode B.E.T et par rhéologie, les échantillons de diatomite prélevés ont nécessité une préparation.

Avant toute préparation, les échantillons de diatomites sont séchés à 100°C durant une nuit. Ce séchage est opéré en raison de leur état d'humidité remarquable et afin d'empêcher les particules fines d'adhérer aux particules plus grosses pendant le tamisage. Ensuite, ils sont concassés assez grossièrement à l'aide d'un concasseur à roues dentées pour obtenir une granulométrie de 10mm. Après refroidissement à l'air, chacun des échantillons est tamisé manuellement par voie humide à l'aide d'une série de tamis 100µm/50µm/25µm. La fraction de particules de taille inférieure à 25µm a été recueillie, séparée et servira pour le reste de ce travail. En effet, plus la granulométrie des particules des diatomites est fine, plus la dissolution de la silice est aisée [31]. La préparation des échantillons est illustrée sur la **Figure II.2**.

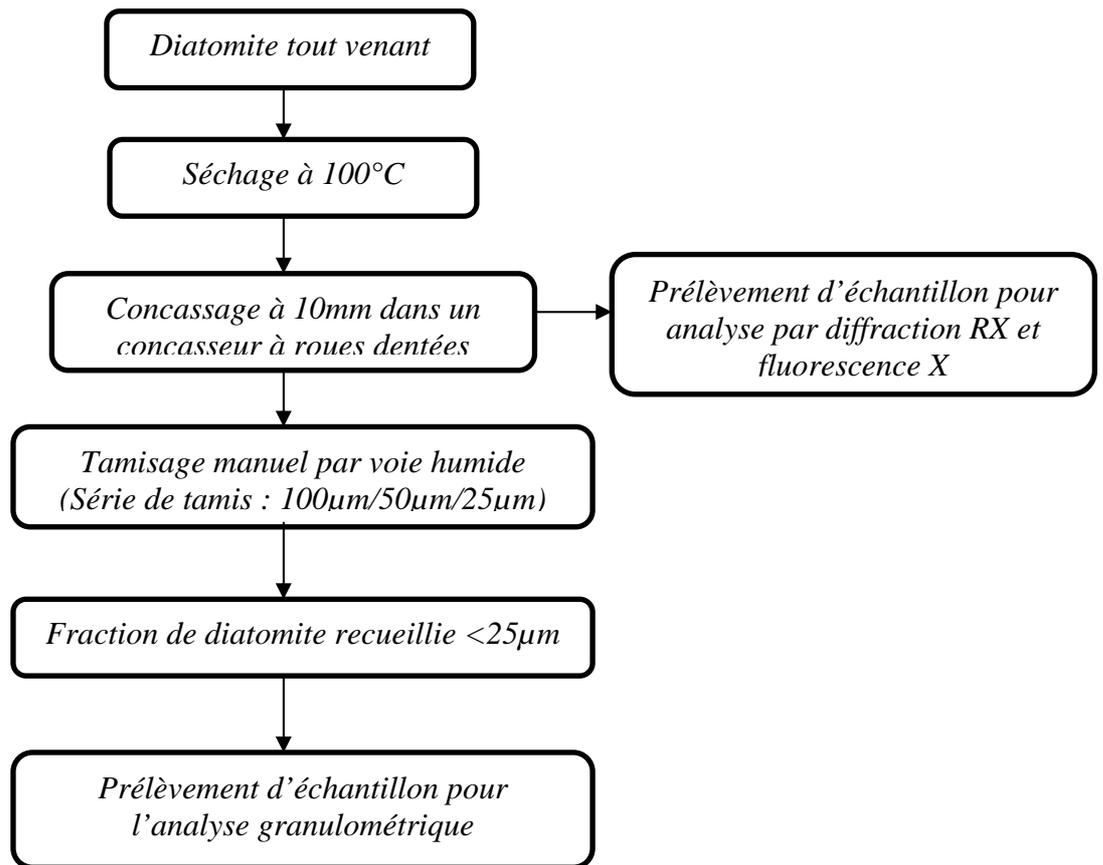


Figure II.2 : Schéma de la préparation des échantillons de diatomite à étudier.

II.4- Caractérisation des échantillons de diatomite étudiés

Les diatomites sont des mélanges de constituants minéraux et organiques. La matrice de diatomite est composée de quantités variables de silice hydratée provenant des carapaces des algues essentiellement siliceuses, de carbonates de calcium, d'oxydes de fer, d'alumine, d'eau et de matières organiques. Leur caractérisation passera donc par l'étude de ces constituants à l'aide de la granulométrie Laser, de la diffraction-RX, de la fluorescence X, de la microscopie électronique à balayage (MEB), de l'analyse de surface par B.E.T, de la rhéologie des solutions et des poudres.

II.4.1- Analyse granulométrique

La granulométrie a pour objet l'étude de la distribution de la taille des grains ou particules. C'est une caractéristique fondamentale [32]. L'analyse granulométrique de nos diatomites a été effectuée par voie sèche à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 du groupe Malvern.

Cet appareil permet d'obtenir la répartition granulométrique des particules analysées en différents intervalles de taille. Pour chaque intervalle granulométrique, on a la fraction massique en particules. Ces mesures ont été réalisées au sein du laboratoire de génie chimique de l'ENCIACET de Toulouse.

II.4.1.1-Protocole opératoire

Une masse de 3g d'échantillon est placée dans un support métallique lié au granulomètre laser. Ensuite, cette quantité de masse est aspirée, à l'aide d'une pompe, pour s'écouler vers la cellule de mesure du granulomètre traversée par les faisceaux laser. Enfin, la mesure est entièrement pilotée par un logiciel. Il fournit les paramètres caractéristiques suivants des particules:

$d(0,1)$: taille de particules pour laquelle 10% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension ; $d(0,5)$: taille de particules à laquelle 50% de l'échantillon a une taille inférieure et 50% a une taille supérieure à cette dimension. C'est le diamètre médian, $d(0,9)$: taille de particules pour laquelle 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension ; $d(4.3)$: diamètre moyen (volume).

II.4.1.2-Résultats et discussion

Les résultats des échantillons étudiés sont donnés aussi bien sous forme numérique que sous forme graphique. Ces résultats sont représentés dans les **Tableaux II.1** et **II.2** et les **Figures II.3** à **II.8**.

Tableau II.1 : Analyse granulométrique des échantillons de diatomite de Sig

Parametres Echantillons	d(0.1) Fines particules (μm)	d(0.5) Diametre médian (μm)	d(0.9) Grosses particules (μm)	d(4.3) Diametre moyen (μm)
GS_A	1,84	5,60	14,48	7,04
GS_B	1,71	5,46	15,64	7,28

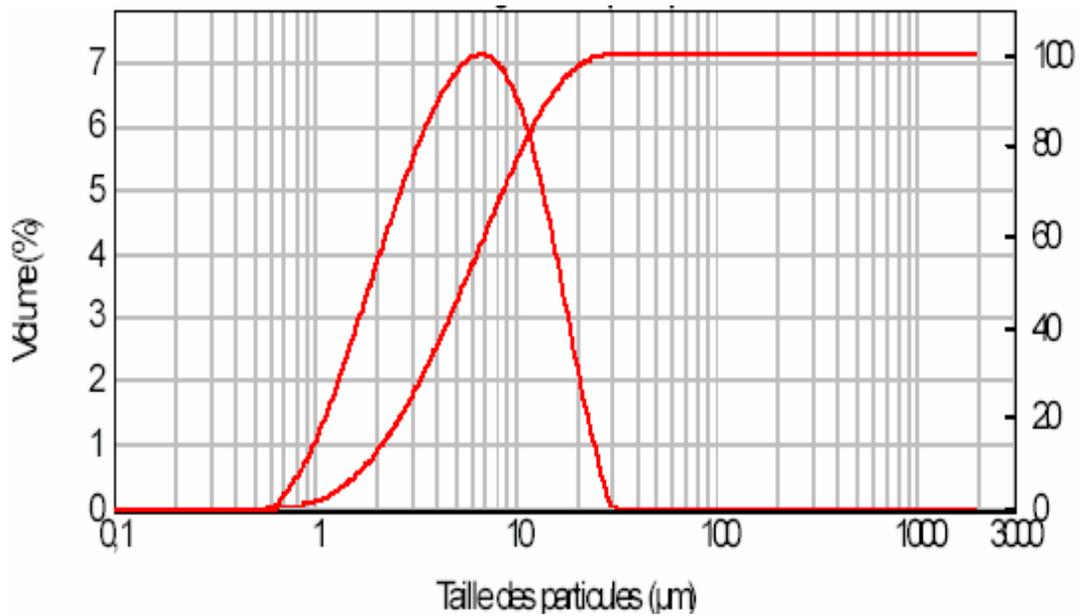


Figure II.3 : Distribution granulométrique de l'échantillon GS_A brut

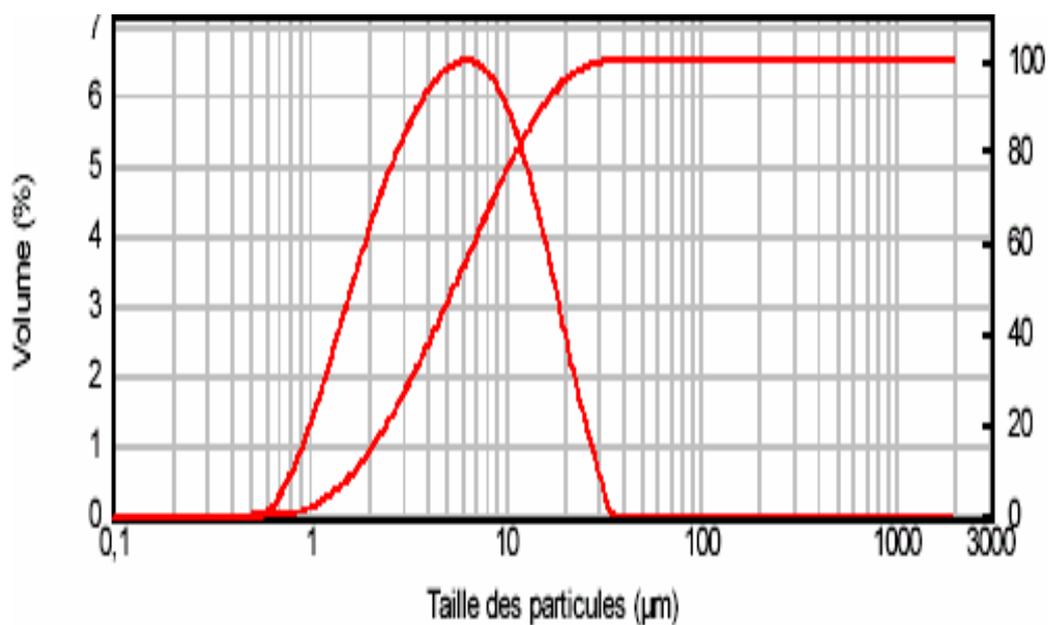


Figure II.4 : Distribution granulométrique de l'échantillon GS_B brut

L'examen du **Tableau II.1** et des courbes correspondantes (**Figures II.3** et **II.4**) montre que les échantillons de diatomites de Sig présentent une distribution granulométrique monomodale. Aussi, les particules de silice sont monodispersées avec un diamètre moyen aux alentours de $7\mu\text{m}$. Enfin, 90% des particules ont une taille inférieure à $15\mu\text{m}$.

Tableau II.2 : Analyse granulométrique des échantillons de diatomite de Ouillis

Parametres	d(0.1) Fines particules (μm)	d(0.5) Diametre médian (μm)	d(0.9) Grosses particules (μm)	d(4.3) Diametre moyen (μm)
Echantillons				
OMK-I	1,91	8,30	20,37	9,91
OMK-II	1,89	5,75	17,24	8,02
OGS	1,80	6,33	18,68	8,54
OBK	2,13	8,63	20,87	10,26

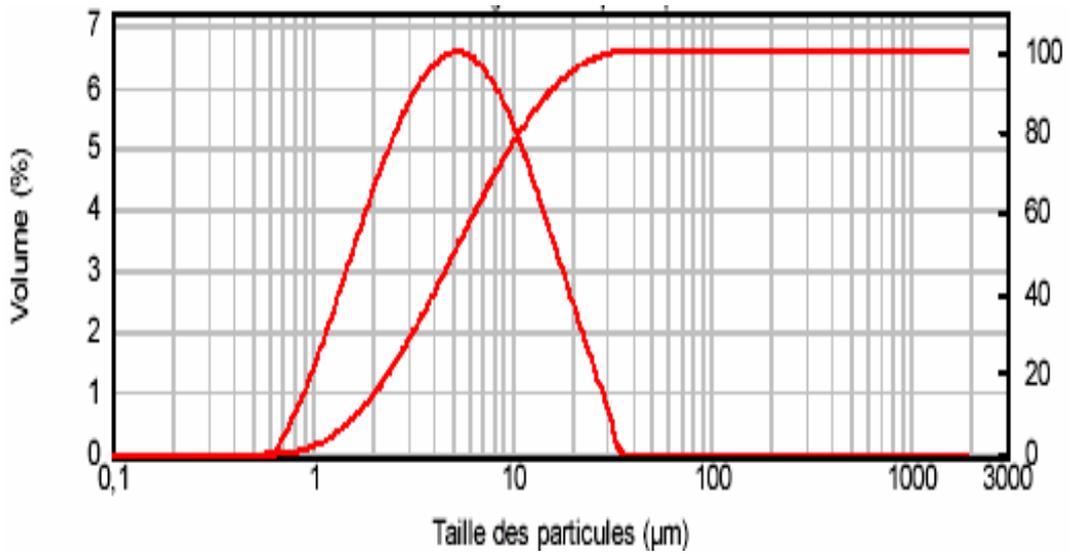


Figure II.5: Distribution granulométrique de l'échantillon **OMK-I** brut

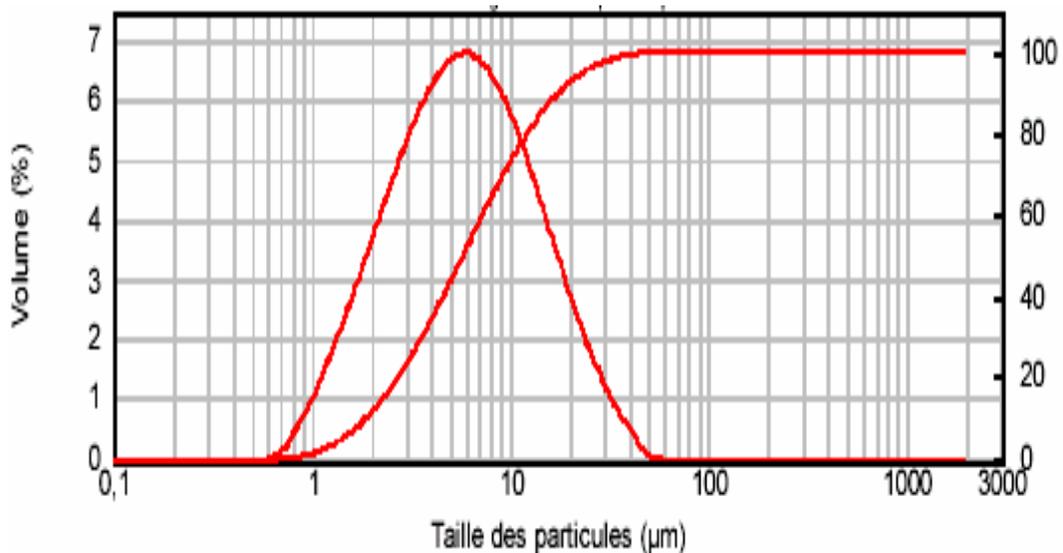


Figure II.6: Distribution granulométrique de l'échantillon **OMK-II** brut

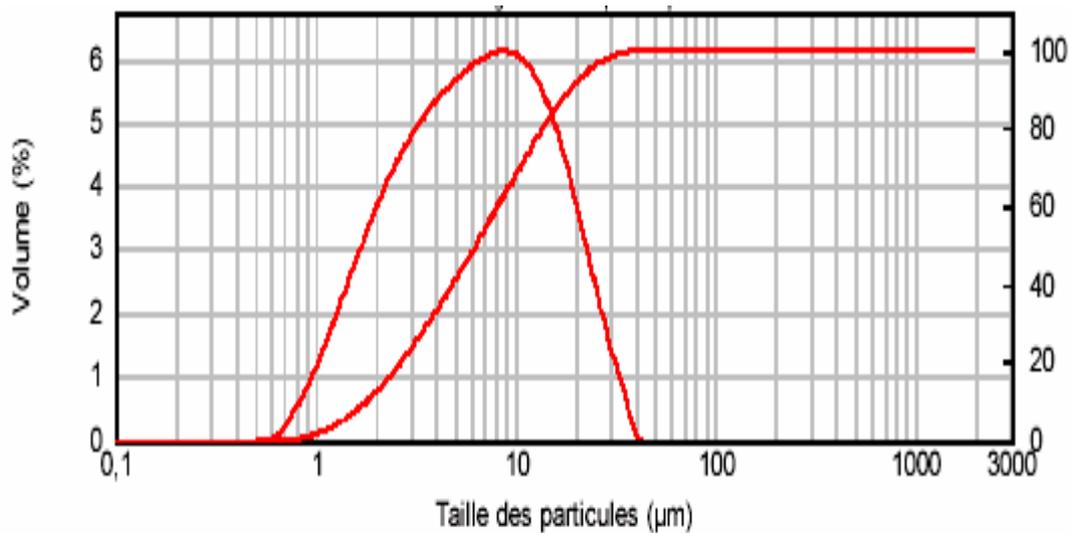


Figure II.7: Distribution granulométrique de l'échantillon **OGS** brut

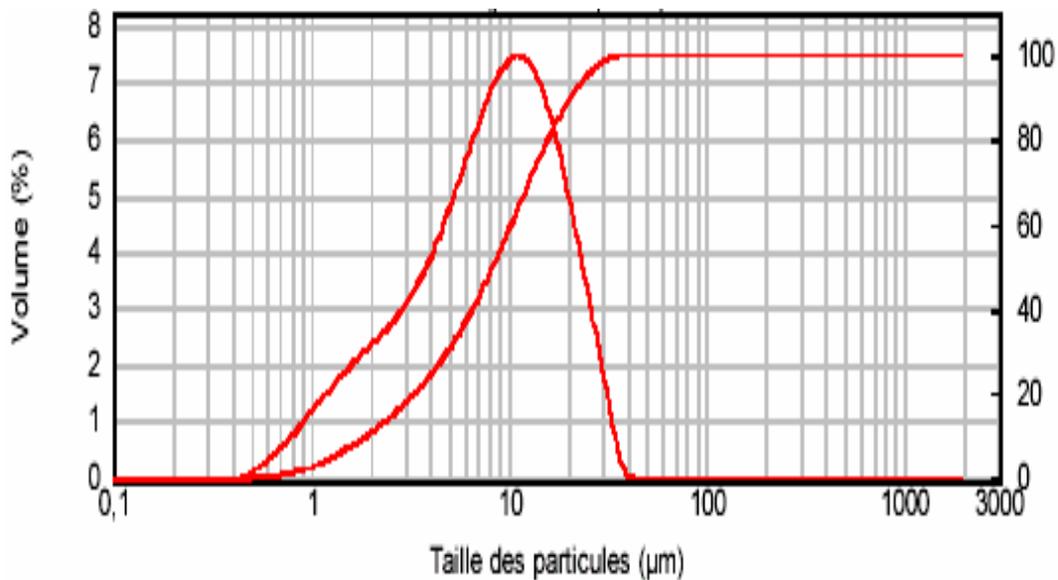


Figure II.8: Distribution granulométrique de l'échantillon **OBK** brut

Le **Tableau II.2** des mesures de diatomite de Ouillis et des courbes d'analyse granulométrique correspondantes (**Figures II.5 à II.8**) montre que la distribution granulométrique est monomodale. Le diamètre moyen se situe dans un intervalle de 8 à 10µm. De plus, 90% des particules ont une taille inférieure à 21µm.

En conclusion, les résultats obtenus montrent que la taille des particules de silice de nos diatomites, est de loin supérieure à celle des particules de silice amorphe utilisée comme excipient pharmaceutique.

II.4.2- Analyse par diffraction-RX

L'évaluation qualitative des minéraux contenus dans nos diatomites brutes a été réalisée par diffraction-RX. Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire Rayons X-CRD/Sonatrach à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1710, à radiation (1,5418 Å) Cu- α .

II.4.2.1-Protocole opératoire

Les échantillons prélevés ont été finement pulvérisés dans une granulométrie inférieure à 125 μ m. Nous rappelons en effet, qu'un broyage excessif (taille de grains < à 10 μ m) peut entraîner la destruction des structures cristallines des constituants. Le remplissage des portes échantillons a été réalisé du côté arrière de l'évidement. Cette précaution permet d'une part, une répartition statistique des grains et d'autre part d'éviter une orientation préférentielle des plans de diffraction.

II.4.2.2-Résultats et discussion

Les principaux résultats obtenus sont rapportés par les **Figures II.9 à II.14** et le **Tableau II.3**.

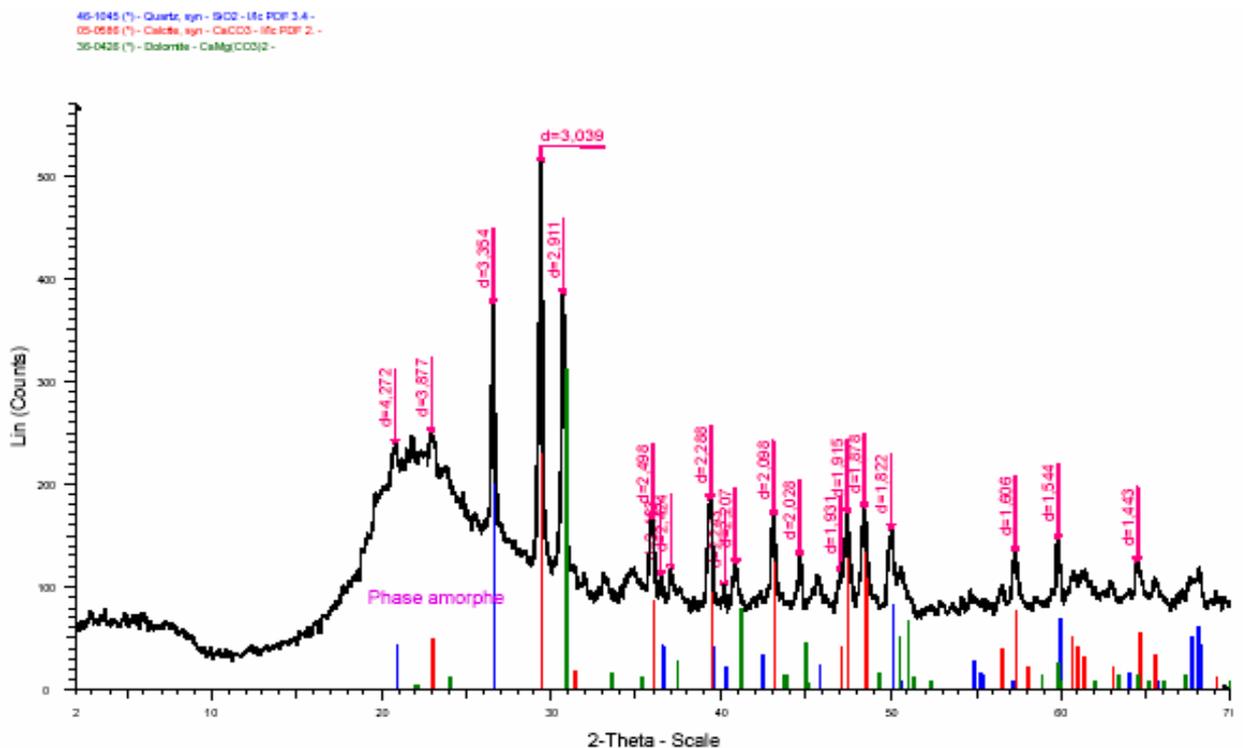


Figure II.9 : Diffractogramme de l'échantillon GS_A brut

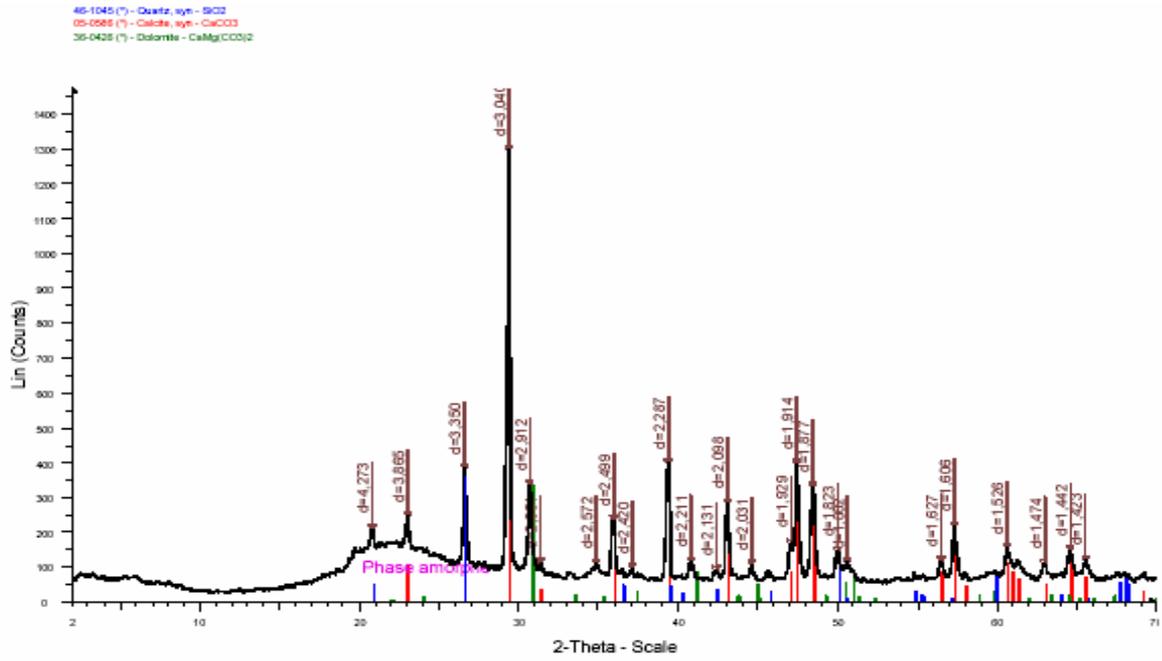


Figure II.10 : Diffractogramme de l'échantillon GS_B brut

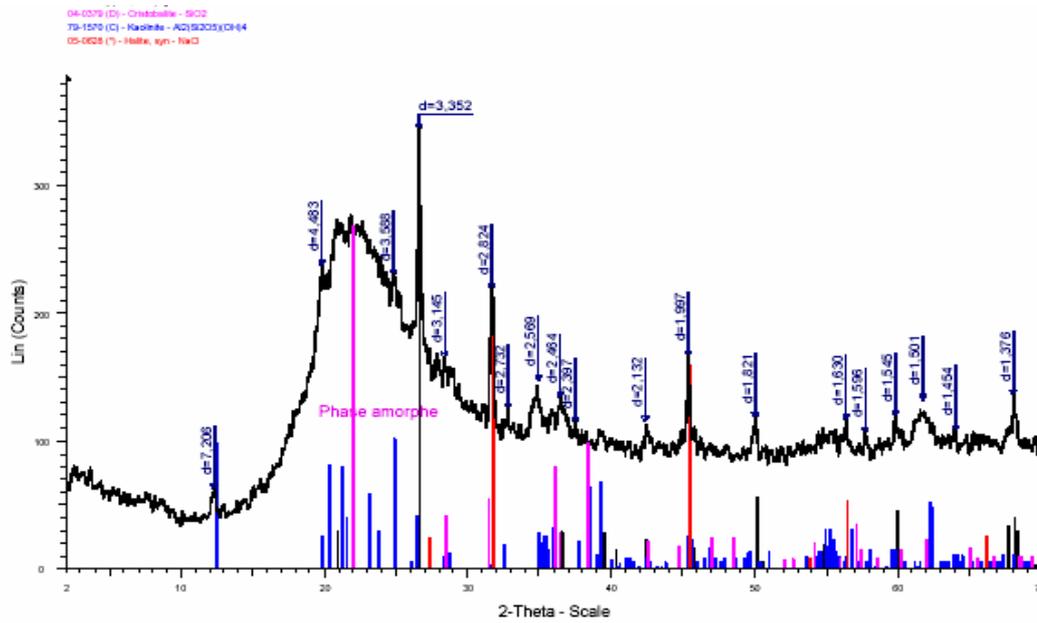


Figure II.11 : Diffractogramme de l'échantillon OMK-I brut

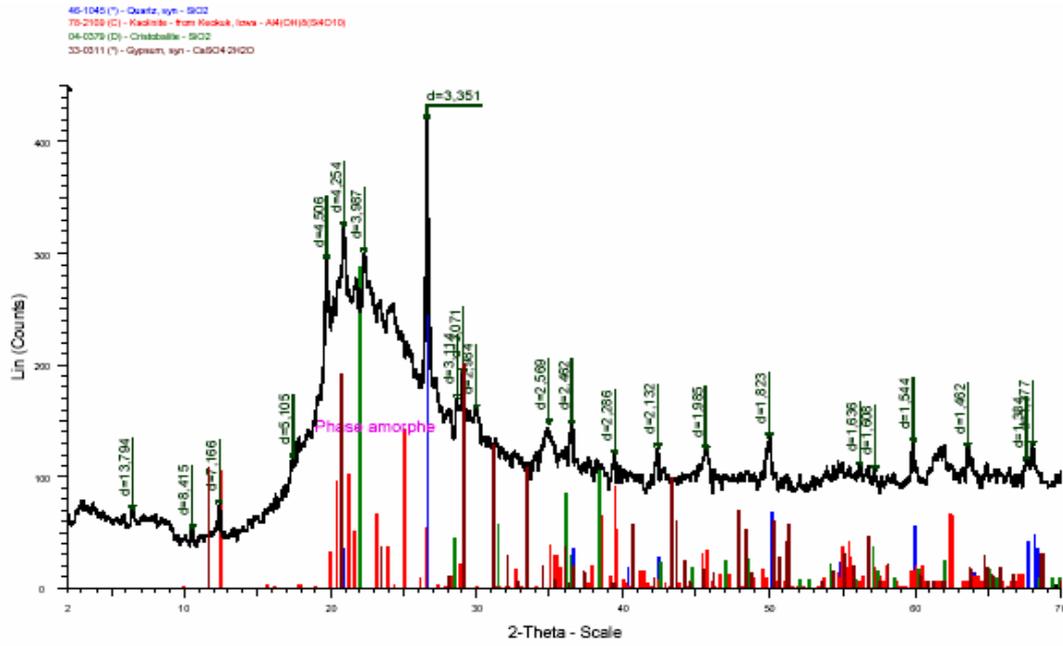


Figure II.12 : Diffractogramme de l'échantillon OMK-II brut

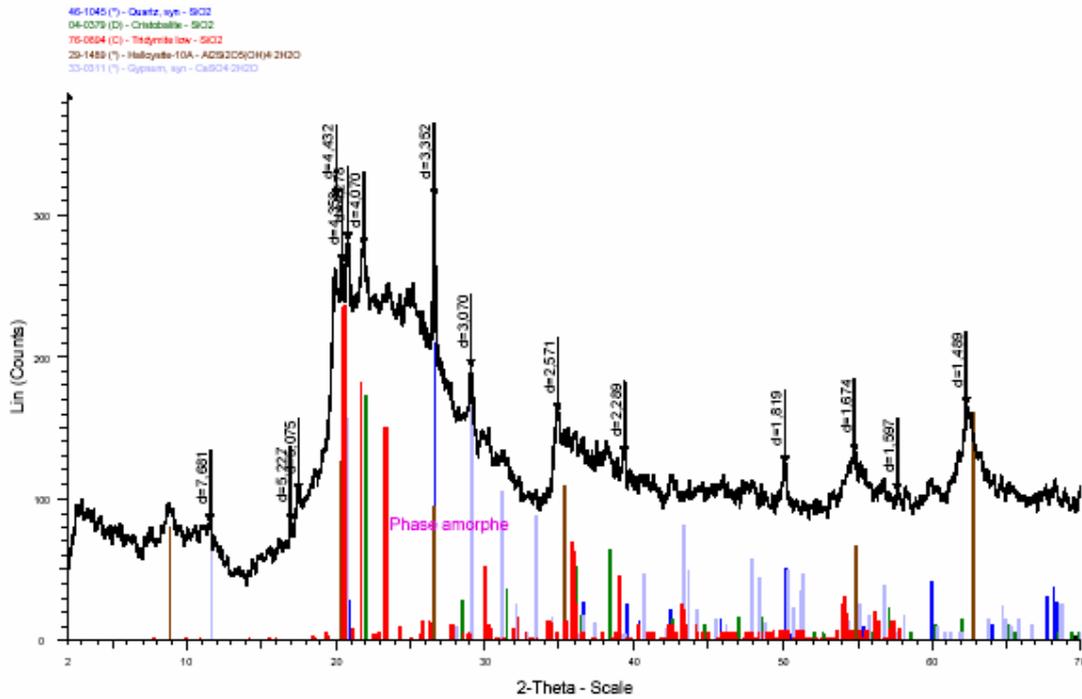


Figure II.13 : Diffractogramme de l'échantillon OGS brut

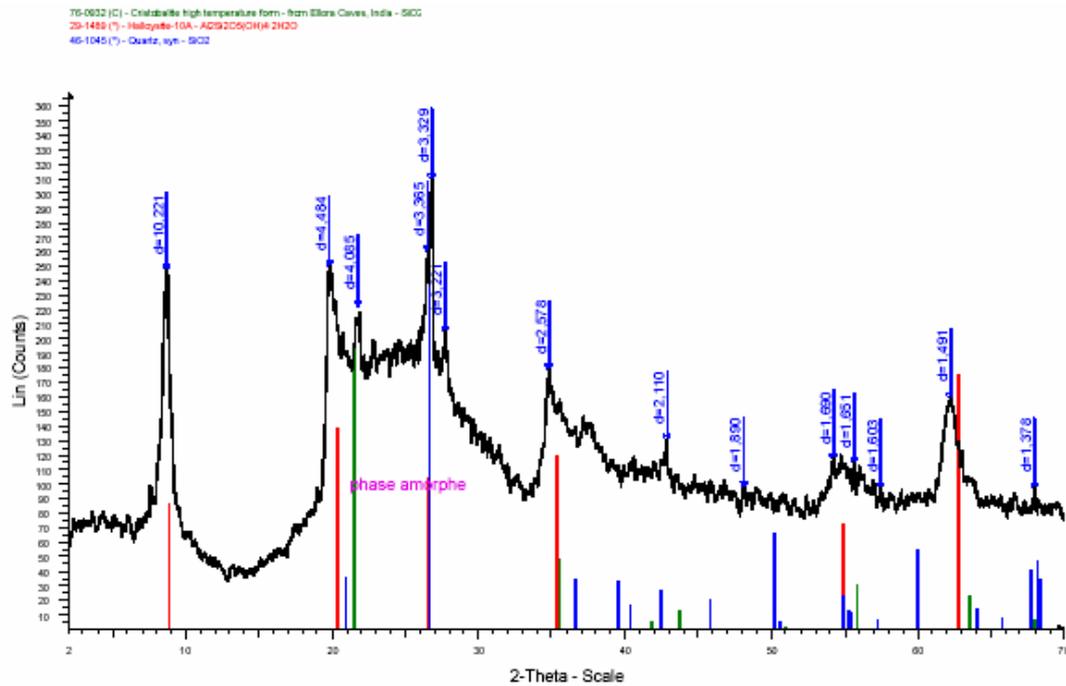


Figure II.14 : Diffractogramme de l'échantillon OBK brut

Tableau II.3: Principaux minéraux de constitution des échantillons bruts révélés par diffraction R-X

Echantillons	Minéraux non argileux								Minéraux argileux	
	Quartz (%)	Calcite (%)	Dolomite (%)	Feldspaths (%)	Gypse (%)	Halite (%)	Cristobalite (%)	SiO ₂ amorphe (%)	Kaolinite (%)	Halloysite (%)
GS _A	4	4	2	-	-	-	-	90	-	-
GS _B	4	10	3	-	-	-	-	83	-	-
OMK-I	2	-	-	-	-	-	tr	97	tr	-
OMK-II	2	-	-	-	-	-	tr	96	tr	-
OGS	1	tr	-	-	-	-	tr	97	-	tr
OBK	tr	-	-	-	-	-	tr	98	-	tr

• tr = présence en traces

Pour les diatomites de Sig, l'examen des résultats révèle la présence du quartz, de la calcite, de la dolomite et de la silice amorphe en teneurs respectives d'environ 4% ; 4 à 10% ; 2 à 3% et 83 à 90%. Les diatomites de Ouillis recèlent des teneurs en quartz de 1 à 2% environ. Les autres minéraux comme la cristobalite et la tridymite sont présents à l'état de traces dans les autres diatomites OGS et OBK. Tandis que la silice amorphe est présente à des teneurs variant entre 96 à 98%. Il faut signaler que le quartz contenu dans ces diatomites appartient à la forme α -quartz. Elle est révélée par trois différents pics: 4,27; 3,35 et 1,82 Å. Rappelons que la silice

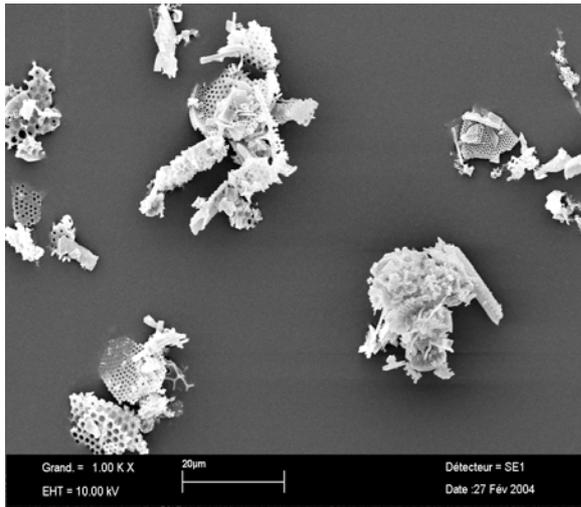
cristalline, représentée par l' α -quartz, la cristobalite et la tridymite est indésirable en raison de sa toxicité [33]. En outre, il faut noter l'absence quasi-totale d'argiles dans nos échantillons de diatomites.

II.4.3- Analyse par microscopie électronique à balayage

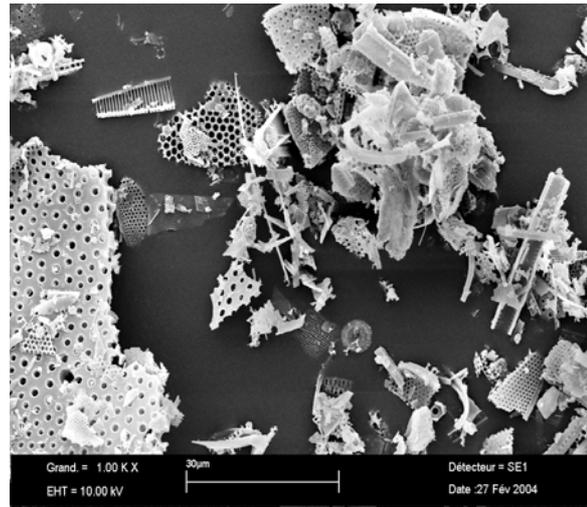
Les propriétés des diatomites dépendent dans une très large mesure de leur constitution, c'est-à-dire non seulement de leur composition chimique, mais aussi de l'organisation des diverses phases minérales présentes (leur taille et leur forme), donc de leur microstructure [34]. Le recours au microscope électronique à balayage a pour objet d'obtenir le maximum de renseignements sur la nature des diatomées en présence, l'architecture et la texture particulière des pores, le mode de distribution des particules métalliques voire les impuretés concentrées à la surface du matériau dans ces échantillons de minerai brut. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type Philips XL-20. Elle a été effectuée au sein de la plateforme Génie des Procédés, structure intégrée au Laboratoire de Génie Chimique-ENSIACET de Toulouse.

II.4.3.1-Protocole opératoire

L'échantillon est déposé, sous forme de poudre, sur une pastille de carbone elle-même collée sur un support métallique. Ensuite, l'échantillon subit une métallisation afin que les particules puissent renvoyer un signal. Ainsi, l'échantillon est placé dans un métalliseur pendant deux minutes afin de permettre le dépôt d'une couche d'or très fine sur les particules. Enfin, l'échantillon est soumis au vide poussé. La pastille de carbone attire un faisceau d'électrons qui va bombarder l'échantillon. Celui-ci renvoie alors des photons qui vont être captés par un photomultiplicateur. L'image apparaît donc sur l'écran de l'ordinateur. Les photos observées par MEB sont représentées sur les **Planches I à III**.



Grand=1 000X (a)

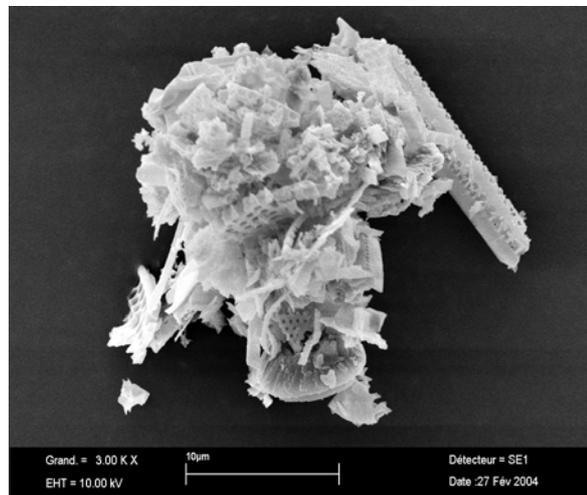


Grand=1 000X (b)

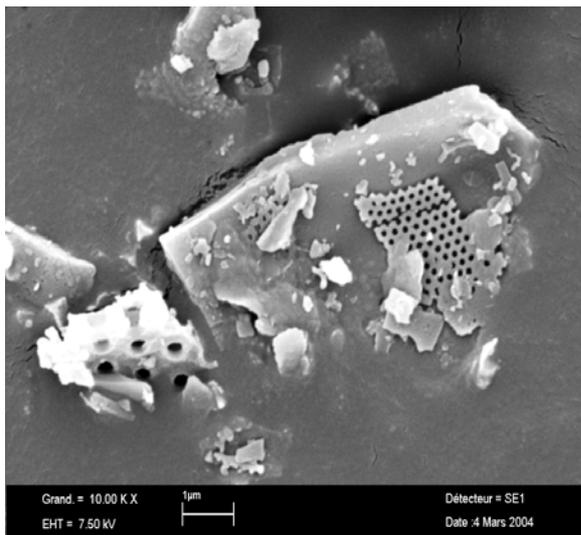
Quelques frustules de diatomites
et leurs textures de pores dans
l'échantillon de diatomite de Sig GS_A

(a), (c) : frustules de diatomées
appartenant aux genres *coscinodiscus*
lineatus nitudus.

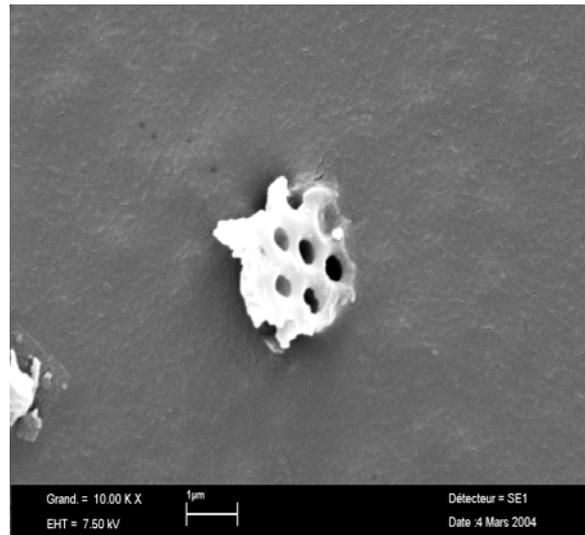
(b), (d), (e) : vues de structures
internes de pores du type arrondie



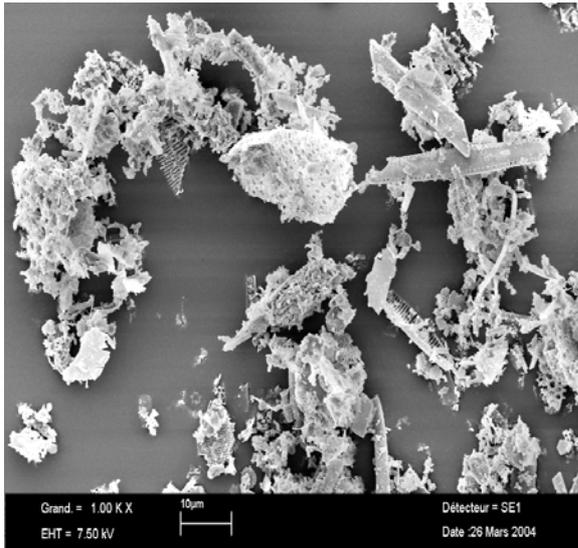
Grand=3 000X (c)



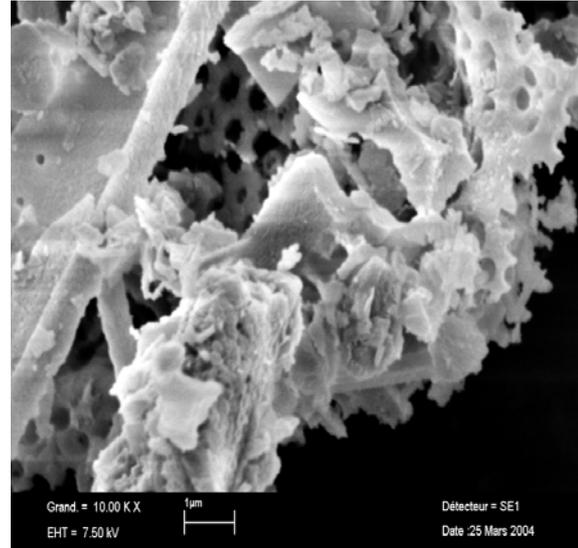
Grand=10 000X (d)



Grand=10 000X (e)



Grand=1 000X (a)

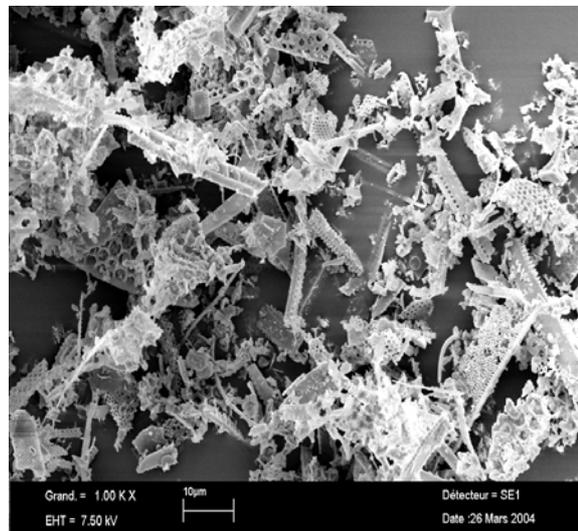


Grand=10 000X (b)

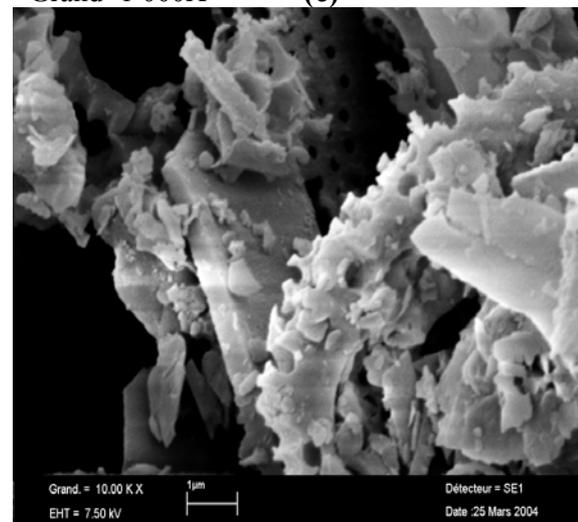
Quelques vues d'agglomérats de frustules de diatomées des gisements de Sig GS_B (a, b) et de Mostaganem OMK-I (c, d).

(a), (c) : Agglomérats de frustules des diatomites de Sig et de Mostaganem.

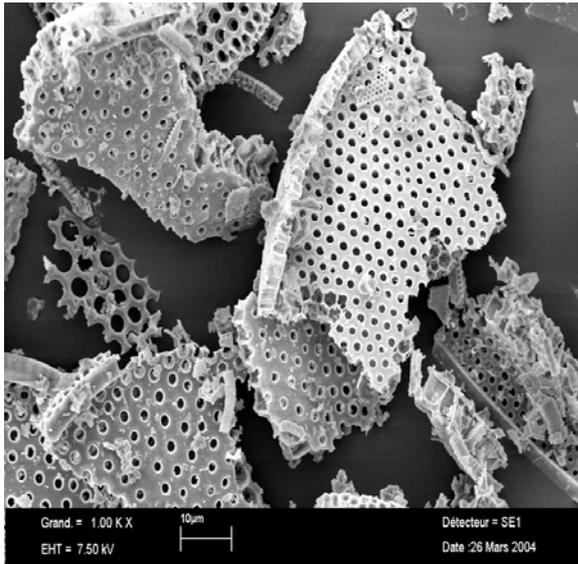
(b), (d) : vues des structures internes des pores des types circulaires et étoilées.



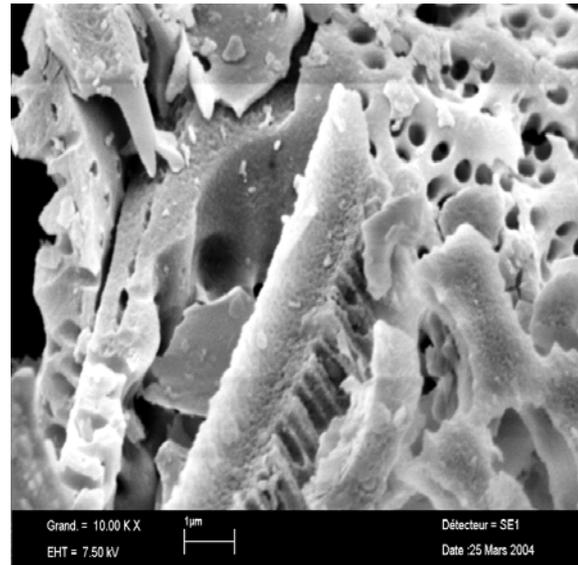
Grand=1 000X (c)



Grand=10 000X (d)



Grand=1 000X (a)

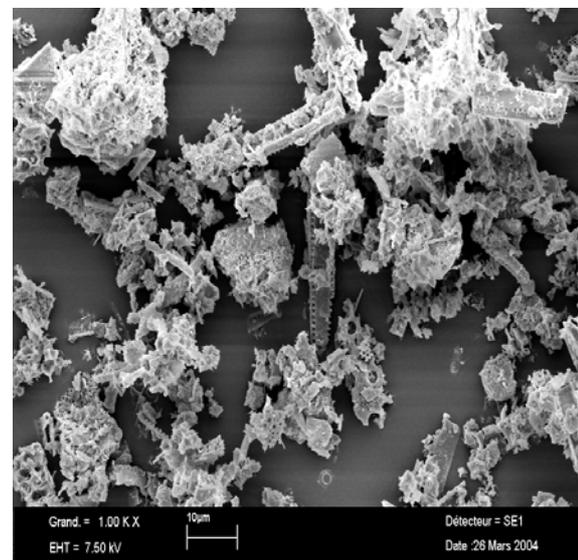


Grand=10 000X (b)

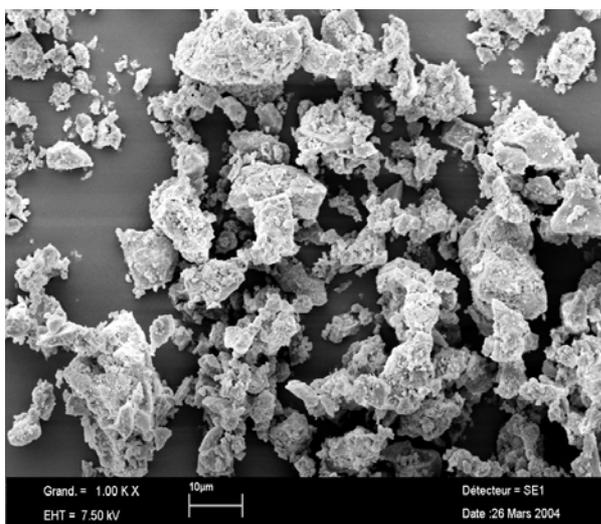
Quelques vues d'agglomérats de frustules de diatomées du gisement de Mostaganem OMK-II (a, b); OGS (c); OBK (d, e)

(a), (b), (c) : vues des structures de pores du type circulaire

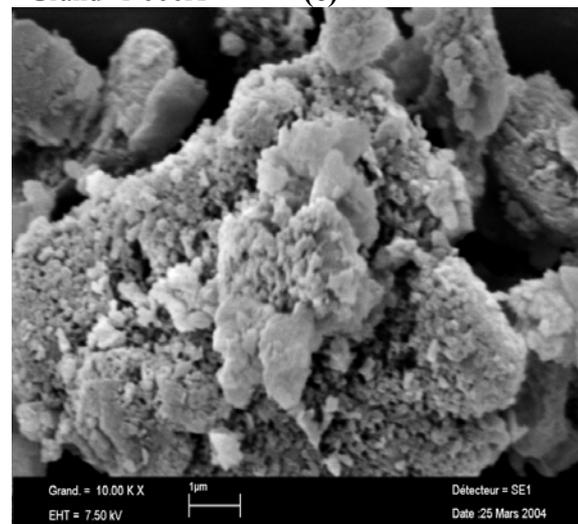
(d), (e) : Agglomérats de frustules de diatomées



Grand=1 000X (c)



Grand=1 000X (d)



Grand=10 000X (e)

II.4.3.2-Résultats et discussion

L'observation au MEB révèle que nos échantillons bruts recèlent des diatomées à structure composée de deux demi parois de cellules reliées par une bande de connexion ou par une ceinture circulaire. En outre, la structure de diatomées en présence montre que la paroi de cellule est perforée de pores (Planches : I; II; III; photos : **b, d, e; b, d; a, b, c**). Enfin, on remarque des niveaux différents de structure de pores de la paroi de cellule à la surface des fragments de diatomite. La structure des pores est du type arrondi pour la diatomite du gisement de Sig. Quant à celle du gisement de Ouillis, la structure des pores est de forme étoilée. Par ailleurs, la structure de pores apparaît obstruée de spectides de formation autogène, ce qui amène à conclure que la genèse de nos diatomées serait d'origine marine [35].

II.4.4- Analyse par fluorescence X

Afin d'évaluer quantitativement les principaux éléments des minéraux constitutifs, nous avons eu recours à la fluorescence X. Ces analyses ont été effectuées au laboratoire Rayons X du Centre de Recherche et de Développement CRD/Sonatrach. L'appareil utilisé est de marque Bruker-AXS de type SRS-3400.

II.4.4.1-Protocole opératoire

Les échantillons à analyser sont mélangés au tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) puis conditionnés sous forme de perles pour analyse. Avant chaque analyse, il a été préalablement déterminé les pertes au feu (PAF) subies par chacun des échantillons à 1100°C durant trois heures en utilisant des creusets en faïence. Enfin, l'appareillage a été préalablement étalonné à l'aide d'étalons de référence.

II.4.4.2-Résultats et discussion

Les résultats obtenus, exprimés en pour cent de chaque élément, sont reportés dans les **Tableaux II.4** et **II.5**. Ces résultats semblent se rapporter aux résultats obtenus par diffraction-RX. Ainsi, il a été relevé la prépondérance du silicium dans tous les échantillons analysés.

Tableau II.4 : Constitution des diatomites tout venant des gisements de Sig

Composés Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)
GS _A	72,30	2,27	0,88	6,24	1,48	0,02	0,24	0,45	0,100	0,132	0,038	0,06
GS _B	55,70	2,72	1,17	15,03	2,10	0,027	0,24	0,58	0,097	0,143	0,029	0,04
Composés Echantillons	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	Rb ₂ O (%)	PbO (%)	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	Cl (%)	V (%)	PAF (%)	Total (%)
GS _A	<0,005	0,0250	0,0011	<0,001	0,0164	0,0143	0,0039	0,0039	0,067	0,0038	15,60	99,90
GS _B	<0,005	0,0326	0,0030	0,0016	0,0051	0,0030	<0,001	0,0077	0,087	0,0040	21,90	99,92

Tableau II.5 : Constitution des diatomites tout venant des gisements de Ouillis

Composés Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)
OMK-I	76,39	3,00	1,71	0,43	0,51	0,022	0,57	0,46	0,022	0,143	0,044	0,04
OMK-II	66,07	5,50	1,05	0,11	0,45	0,049	0,49	0,48	0,036	0,143	0,045	0,72
OGS	64,48	9,75	1,10	0,13	0,25	0,033	0,45	0,44	0,106	0,404	0,044	0,25
OBK	55,22	13,99	4,37	1,12	0,34	0,040	1,40	0,74	0,123	0,498	0,037	0,07
Composés Echantillons	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	Rb ₂ O (%)	PbO (%)	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	Cl (%)	V (%)	PAF (%)	Total (%)
OMK-I	<0,005	0,0083	0,0023	0,0033	0,0089	0,0048	<0,001	0,1392	1,980	0,0044	14,50	100,01
OMK-II	<0,005	0,0054	0,0032	<0,001	0,0257	0,0037	0,0200	0,1020	0,768	0,0039	24,43	100,51
OGS	0,0050	0,0276	0,0054	0,0054	0,0125	0,0036	0,0041	0,1327	0,573	0,0067	22,20	99,86
OBK	0,0075	0,0385	0,0098	0,0065	0,0147	0,0062	0,0092	0,3319	0,432	0,0038	20,97	99,81

Il ressort des résultats d'analyse de nos échantillons de diatomite que les teneurs se situent dans les intervalles de 55 à 76,39 % pour SiO₂; de 2 à 14 % pour Al₂O₃; de 0,88 à 4,37 % pour Fe₂O₃; de 0,11 à 15 % pour CaO; de 0,25 à 2,10 % pour MgO; de 0,24 à 1,40 % pour Na₂O et de 0,067 à 2 % pour Cl. Les autres constituants mineurs sont MnO, K₂O, P₂O₅, TiO₂, Cr₂O₃ et SO₃. Enfin, les constituants présents à l'état de traces sont des métaux lourds sous forme d'oxydes tels que ZrO₂; SrO; Rb₂O; ZnO; CuO; NiO; BaO et V. Cette absence de métaux lourds est en faveur de l'application envisagée. En effet, il faut signaler que la silice utilisée en tant que substance auxiliaire pharmaceutique doit être absolument pulvérulente, amorphe et propre[1]. Afin d'enrichir ces diatomites en SiO₂ tout en éliminant les impuretés d'oxydes minéraux, un broyage par voie humide en milieu alcalin a été effectué. En effet, le broyage en milieu alcalin autorise l'amorphisation de l' α -quartz contenu dans ces diatomites [36-40]. De plus, pour l'élimination des minéraux indésirables à la surface du matériau un lessivage acide est nécessaire.

II.4.5- Analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (modèle B.E.T)

La détermination des surfaces spécifiques des diatomites bruts étudiés, a été obtenue à l'aide de l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (modèle B.E.T). Le principe consiste à mesurer la surface spécifique ($S_{B.E.T}$ en m^2/g). L'appareil de mesure utilisé est un porosimètre à gaz ASAP 2010M de marque Micromeritics de la plateforme Génie des Procédés, Laboratoire de Génie Chimique ENSCIACET de Toulouse.

II.4.5.1-Protocole opératoire

Avant toute mesure, chaque échantillon subit, sous vide primaire et à $100^{\circ}C$, un dégazage minutieux de 3heures. La cellule du porte échantillon est reliée à une chambre de volume variable, de section connue et thermostatée à $39^{\circ}C$; sous $3,13.10^4$ Pa, l'adsorption sur l'échantillon fait baisser la pression. Le déplacement d'un piston rétablit le niveau de la pression par variation du volume de la chambre ; la quantité adsorbée est alors proportionnelle au déplacement de niveau du piston. L'appareil traduit ce déplacement, sous la pression de $3,13.10^4$ Pa et à $39^{\circ}C$, directement en mètre carré de surface pour la masse d'échantillon introduit. De plus, l'appareil de mesure donne les isothermes d'adsorption-désorption.

II.4.5.2-Résultats et discussion

Les résultats obtenus pour chaque échantillon brut de diatomites sont reportés dans le **Tableau II.6** suivant.

Tableau II.6 : Surfaces spécifiques obtenues par BET des diatomites de Sig et de Ouillis

Echantillons bruts	$S_{B.E.T}$ (m^2/g)
GS_A	22,34
GS_B	23,13
OMK-I	12,77
OMK-II	09,81
OGS	15,46
OBK	50,40

Les résultats du **Tableau II.6** montrent que les surfaces spécifiques de nos diatomites sont significativement faibles et nécessitent un traitement. La texture poreuse de ces diatomites serait constituée de macropores de dimension supérieure à 2000 Å environ [5,41]. Toutefois, les surfaces spécifiques de ces diatomites restent faibles par rapport à celles des silices commerciales en usage dans les domaines pharmaceutique et cosmétique. Ces dernières, peuvent atteindre plusieurs centaines de m^2/g comme le mentionne le **Tableau II.7** suivant. Dans ce tableau les paramètres d_p , $S_{B.E.T}$, D_p , d_{pore} et N_p représentent respectivement le diamètre de particules, la surface spécifique, le volume de pore, le diamètre de pore et le nombre de particules par gramme.

Tableau II.7: Diamètre de particules, surface spécifique, volume et diamètre de pore, nombre de particules par gramme de quelques silices commerciales [1].

Nom	Fabricant	d_p (μm)	$S_{B.E.T}$ (m^2/g)	D_p (cm^3/g)	d_{pore} (nm)	N_p (g^{-1})	C_{BET}	%C
Silices polaires								
Tixosil-38	Rhône-Poulenc	18	160	0,7	17	$3,7 \cdot 10^8$	108	0
FK 320	Degussa	9	170	0,8	19	$2,1 \cdot 10^9$	100	0
SphérosilXOA-400	Rhône-Poulenc	10	440	1,1	10	$3 \cdot 10^9$	110	0
Nucléosil 100-05	Macherey-Nagel	5	400	1,0	10	$2,2 \cdot 10^{10}$	120	0
Levilite	Silgelac (R.P.)	0,4	450	1,6	15	$6,1 \cdot 10^{13}$	-	0
Lichrosphere	Merck							
Si-300*		10	200	1,6	30	$3,9 \cdot 10^9$	110	0
Si-500*		10	65	0,8	50	$2,4 \cdot 10^9$	100	0
Si-1000*		10	55	1,0	74	$2,8 \cdot 10^9$	110	0
Aérosil-200	Degussa	0,014	200	0,0	-	$3,2 \cdot 10^{17}$	80	0
Aérosil-380	Degussa	0,007	380	0,0	-	$2,5 \cdot 10^{18}$	-	0
Silices apolaires modifiées chimiquement								
Sipernat D17	Degussa	9	100	0,5	20	$2,5 \cdot 10^9$	25	2
ODS-Hypersil	Shandon	5	105	0,3	10	$1,1 \cdot 10^{10}$	24	8,5
Aérosil R972	Degussa	0,019	150	0,0	-	$1,3 \cdot 10^{17}$	29	1,5

II.4.6- Comportement rhéologique des échantillons de diatomite étudiés

La valorisation de nos diatomites dans le domaine pharmaceutique et cosmétique implique leur caractérisation rhéologique. Pour cela, des suspensions aqueuses de 30g/L de minerai de chacune des diatomites ont été examinées à l'aide d'un rhéomètre de type low shear 40 et de marque Contraves à cylindres coaxiaux. Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de rhéologie à la faculté de physique – Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B).

II.4.6.1- Protocole opératoire

Cinq grammes d'échantillon est pesée au millième près, puis imprégnée à l'eau distillée dans un rapport massique solide/liquide: 1/15. La suspension aqueuse ainsi obtenue est soumise à une agitation de 1150 tours/mn durant 30 mn. Il faut préciser que les suspensions préparées sont d'aspect visqueux voire pâteux. Enfin et pour analyse, il est prélevé de chaque suspension une petite quantité pour l'introduire dans le cylindre extérieur du rhéomètre. Il est à noter que le cylindre extérieur est mobile et le cylindre intérieur est fixe. Cette conception des cylindres permet d'obtenir des valeurs de contraintes en fonction des gradients de vitesse imposés par le rhéomètre. Les résultats obtenus sont rapportés par les **Tableaux II.8, II.9** et les **Figures II.16, II.17**.

Tableau II.8 : Contraintes des suspensions aqueuses à base des diatomites de Sig

Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)	
	GS _A (T= 19°C)	GS _B (T= 17,5°C)
1E-04	7.18E-04	8.45E-04
2E-04	8.44E-04	8.45E-04
5E-04	1.06E-03	8.03E-04
1E-03	1.26E-03	8.45E-04
2E-03	8.44E-04	8.45E-04
5E-03	1.06E-03	8.03E-04
1E-02	1.05E-03	8.45E-04
2E-02	8.44E-04	8.54E-04
5E-02	1.06E-03	8.46E-04
1E-01	1.26E-03	8.45E-04
2E-01	8.44E-04	9.72E-04
5E-01	1.48E-03	1.06E-03
1	1.90E-03	1.69E-03
2	2.74E-03	2.54E-03
5	5.70E-03	5.30E-03
10	1.01E-02	7.30E-03
20	1.92E-02	1.68E-02
50	4.60E-02	4.60E-02
100	9.70E-02	9.50E-02

Tableau II.9 : Contraintes des suspensions aqueuses à base des diatomites de Ouillis

Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)			
	OMK-I (T= 18°C)	OMK-II (T= 17°C)	OGS (T= 17,5°C)	OBK (T=18,5°C)
1E-04	3.80E-03	8.03E-04	7.61E-04	9.72E-04
2E-04	3.58E-03	8.45E-04	8.03E-04	1.01E-03
5E-04	3.59E-03	8.88E-04	8.03E-04	1.06E-03
1E-03	3.59E-03	8.45E-04	8.03E-04	1.10E-03
2E-03	3.38E-03	8.03E-04	8.03E-04	1.01E-03
5E-03	3.59E-03	8.88E-04	8.03E-04	1.06E-03
1E-02	3.80E-03	8.87E-04	8.03E-04	1.06E-03
2E-02	3.80E-03	8.44E-04	8.03E-04	1.01E-03
5E-02	3.59E-03	1.06E-03	1.06E-03	1.10E-03
1E-01	3.59E-03	1.47E-03	1.27E-03	1.26E-03
2E-01	3.58E-03	1.04E-03	1.48E-03	1.35E-03
5E-01	4.22E-03	1.45E-03	1.69E-03	1.69E-03
1	4.42E-03	1.90E-03	2.11E-03	2.11E-03
2	5.28E-03	3.00E-03	3.16E-03	2.52E-03
5	7.80E-03	6.00E-03	5.90E-03	5.30E-03
10	1.26E-02	1.00E-02	1.06E-02	1.01E-02
20	2.32E-02	2.00E-02	1.94E-02	1.90E-02
50	5.15E-02	4.50E-02	0.00E+00	4.85E-02
100	9.70E-02	0.00E+00	0.00E+00	9.80E-02

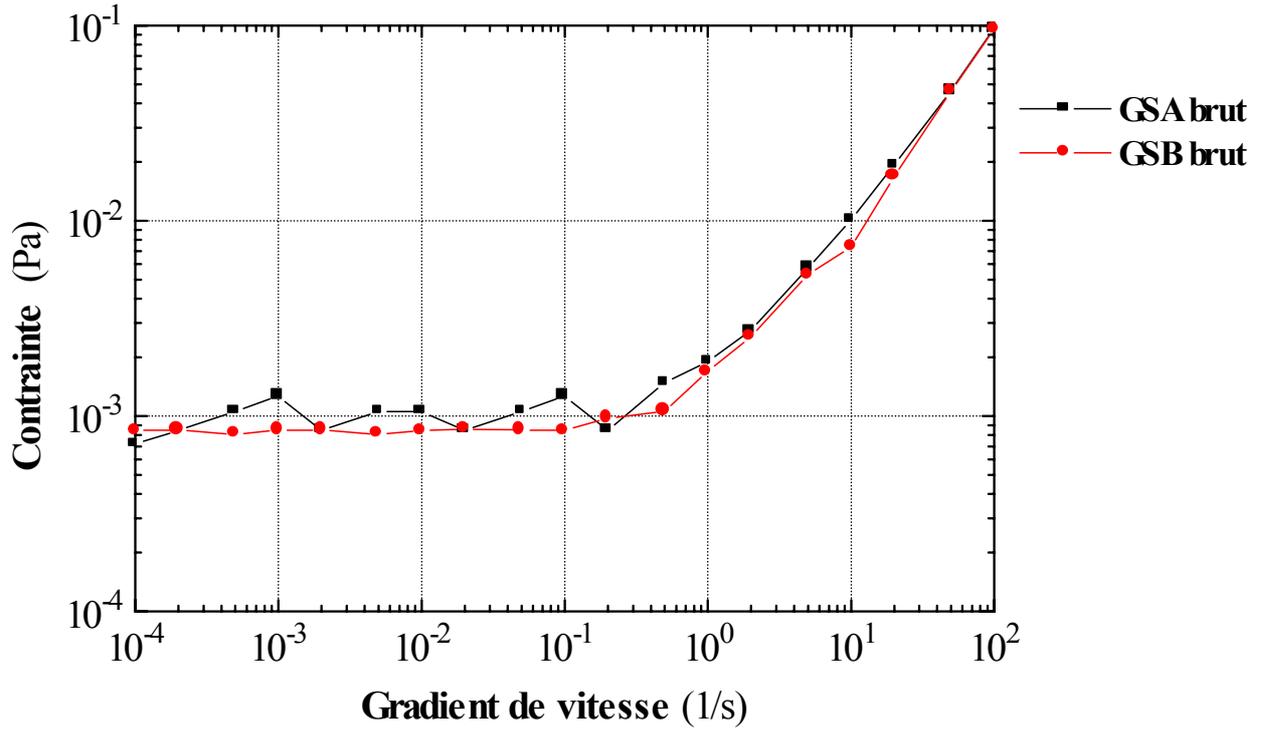


Figure II.16 : Courbes d'écoulement en régime permanent de suspensions aqueuses à base de diatomites de Sig ($T=17\pm 1^\circ\text{C}$).

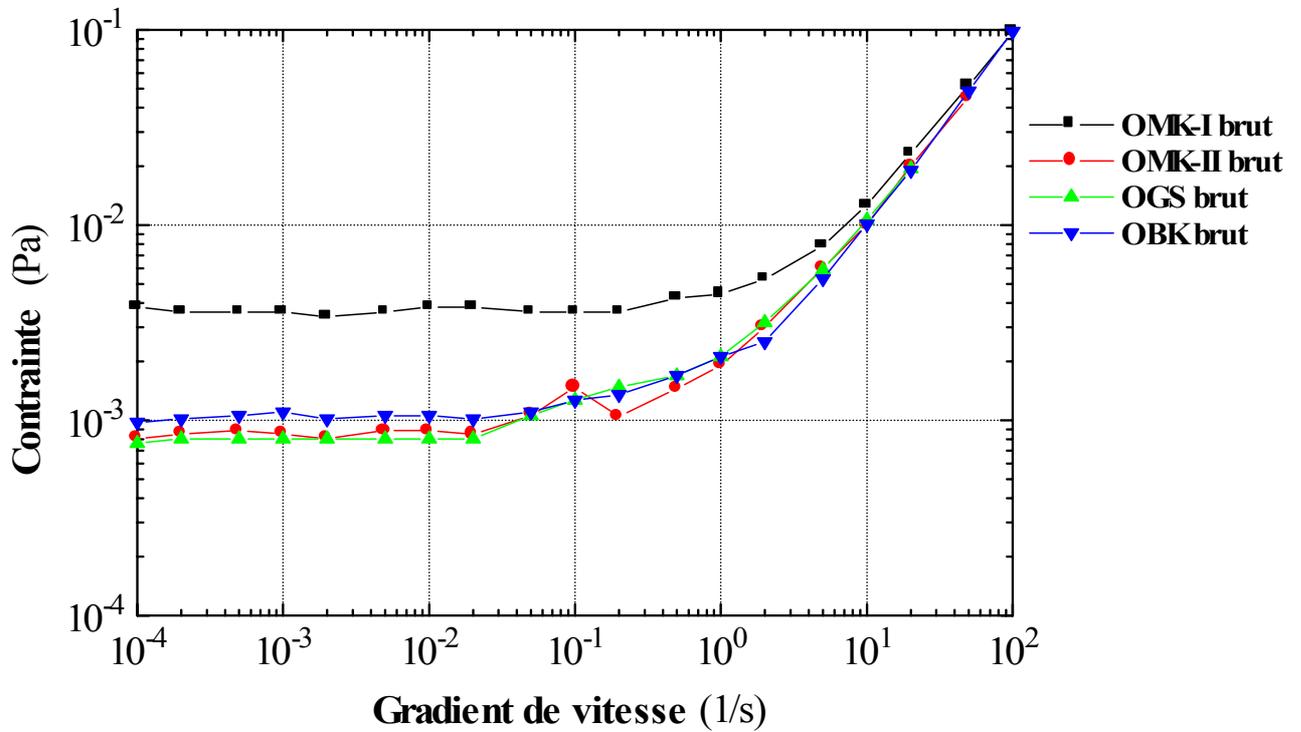


Figure II.17: Courbes d'écoulement en régime permanent de suspensions aqueuses à base de diatomites de Ouillis ($T=17\pm 1^\circ\text{C}$).

II.4.6.2- Résultats et discussion

Les rhéogrammes des **Figures II.16** et **II.17** révèlent que le comportement rhéologique des suspensions aqueuses de nos diatomites est celui d'un fluide de Bingham. En effet et sur tous les rhéogrammes, il apparaît un seuil de contrainte suivi d'une variation newtonienne. Dans cette gamme, la viscosité varie entre 0,00104 et 0,00169 Pa.s à l'exception de l'échantillon OMK-I dont la valeur 0,0135Pa.s reste élevée. De plus et à bas gradient de cisaillements, les courbes tendent vers un plateau caractérisant l'apparition d'un seuil de contrainte nécessaire à vaincre pour mettre le milieu de suspension d'aspect pâteux en écoulement [42,43].

II.5-Résultats et conclusion de la caractérisation des échantillons de diatomites étudiés

Des résultats de la caractérisation des diatomites étudiées, il apparaît, en général, une présence appréciable de phase amorphe. Par ailleurs, il faut préciser que la silice utilisée en tant que substance auxiliaire pharmaceutique doit être absolument pulvérulente, amorphe et propre [1]. Aussi, l'examen de nos échantillons de diatomites par diffraction-RX révèle une quasi-absence d'argiles. Enfin, les mesures de surface spécifique des échantillons étudiés sont faibles par rapport à celles des silices commerciales habituellement utilisée en pharmacie. Les silices de nos diatomites sont essentiellement constituées de macropores.

II.6-Conclusions

En conclusion, la caractérisation de nos diatomites suggèrent leur traitement à l'acide chlorhydrique afin d'éliminer les minéraux présents à la surface du matériau et qui peuvent être indésirables pour l'application envisagée.

Compte tenu des teneurs peu élevées en SiO₂ de nos diatomites, nous avons choisi de broyer leur pulpe sodique par voie humide. En effet, le broyage en milieu alcalin autorise l'amorphisation de l' α -quartz contenu dans ces diatomites et la formation du silicate de sodium par solubilisation des plus fines particules de silice.

Chapitre troisième

Broyage des échantillons de diatomées étudiées

Broyage des échantillons de diatomites étudiées

Le broyage est une opération mécanique qui permet la division d'un solide en fragments de taille inférieure ou bien la dispersion d'un solide en éléments de volumes plus petits. Selon l'application visée, le broyage peut être effectué en voie sèche ou en voie humide [44]. Généralement, on a recours au broyage lorsqu'on cherche à réduire la taille ou à augmenter la surface spécifique de particules solides. Or, cette opération génère des phénomènes secondaires dont les plus célèbres sont les effets mécano chimiques. Ces derniers engendrent l'apparition de nouvelles phases ou des transitions polymorphiques [44]. Toute opération de fragmentation prolongée apporte un désordre à l'échelle de l'organisation cristalline et se manifeste par une dégradation dans la régularité de la périodicité [45]. Cette altération ainsi que la diminution du nombre des plans diffractant en phase est qualitativement révélée par la diminution de l'intensité et l'élargissement des réflexions des spectres de diffraction-RX [45].

La **Figure III.1** est un exemple de classification des appareils de broyage par finesse obtenue. Néanmoins, cette classification reste limitée car l'utilisation des broyeurs varie selon la nature du matériau broyé et les conditions de fonctionnement.

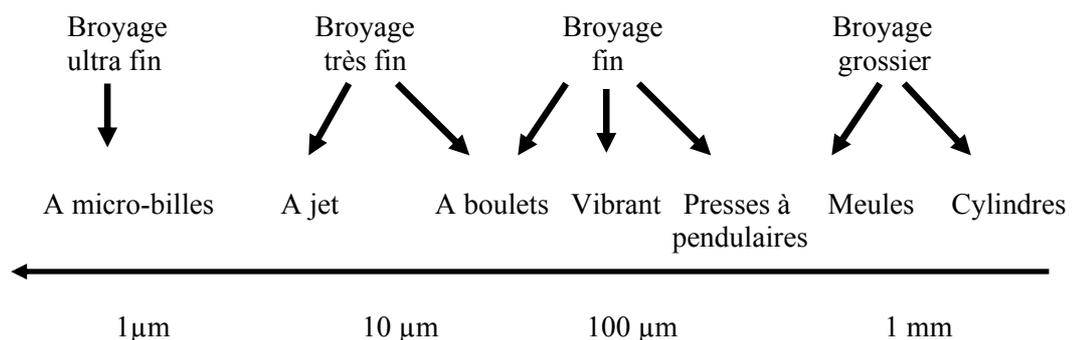


Figure III.1 : Classification des appareils de broyage par finesse obtenue [45]

Dans ce travail, nous nous intéresserons aux broyeurs à boulets.

III.1- Les broyeurs à boulets

Parmi les différents types de broyeurs existants, les broyeurs à boulets permettent la production de particules de taille micronique [45-47]. Ces broyeurs fonctionnent par effet de choc. C'est la chute des boulets qui produit le concassage par chocs. Le roulement de ces mêmes boulets induit le broyage par attrition [37,45-47].

III.1.1- Principe de fonctionnement

Le broyage à boulets consiste à charger une jarre avec l'échantillon à broyer et des boulets. Ensuite, faire tourner cette jarre autour de son axe à une vitesse bien définie. La rotation de cette même jarre s'effectue généralement à l'aide d'une machine à rouleaux (**Figure III.2 (a)**). Sous l'effet de la rotation, les boulets sont entraînés le long des parois, roulent puis retombent en cascade les uns sur les autres. La matière est donc réduite sous l'action de chocs (matière entre boulets et matière entre boulets et paroi) et suite à un phénomène d'attrition (**Figure III.2 (b)**) [48].

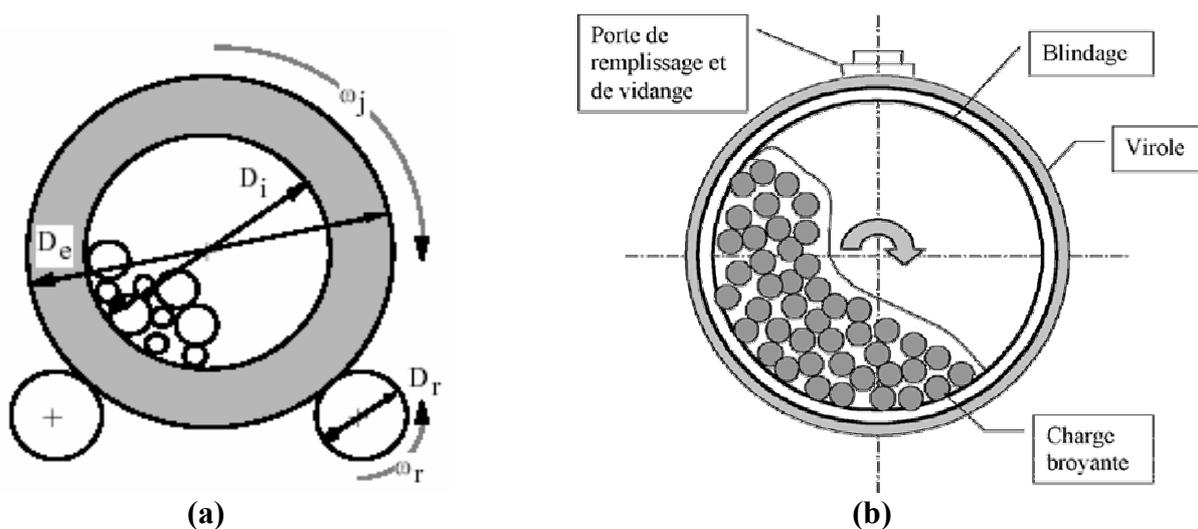


Figure III.2 : Principe de fonctionnement du broyeur à boulets [48]

III.1.2- Paramètres de broyage

L'optimisation du broyage dans un broyeur à boulets en céramique impose la définition de quatre paramètres. Il s'agit de la vitesse de rotation, de la charge en boulets et de l'additif de broyage. Dans le cas de broyage par voie humide, il est nécessaire de définir la concentration en solide [46-50]. La maîtrise des règles proposées ci-dessous permettent de maximiser l'efficacité du procédé de broyage à boulets. En effet, l'obtention de la finesse de particules

souhaitée suppose des minimums d'énergie consommée, d'usures de la jarre et des boulets, représentant ainsi une contamination minimale de la poudre broyée [48].

III.1.2.1- Vitesse de rotation

La vitesse de rotation de la jarre est choisie telle que la vitesse relative de la chute de la masse de corps broyants sur la charge soit maximale. Cette vitesse entraîne ainsi une énergie cinétique optimale des corps broyants. La trajectoire des corps broyants se décompose en deux temps. Lors d'un premier temps, les boulets sont entraînés dans un mouvement ascensionnel contre la paroi et roulent sur eux-mêmes en une masse cohérente. Dans un deuxième temps, lorsque le poids n'est plus compensé par la force centrifuge, le boulet quitte la paroi et tombe en chute libre. A partir d'une certaine vitesse appelée «critique», la charge de boulets commence à être centrifugée. La valeur de la vitesse critique est donnée par la relation suivante [46-48].

$$V_c = \frac{42,3}{\sqrt{D - d_b}} \quad (1)$$

où D : diamètre intérieur du broyeur en m

d_b : diamètre des billes en m

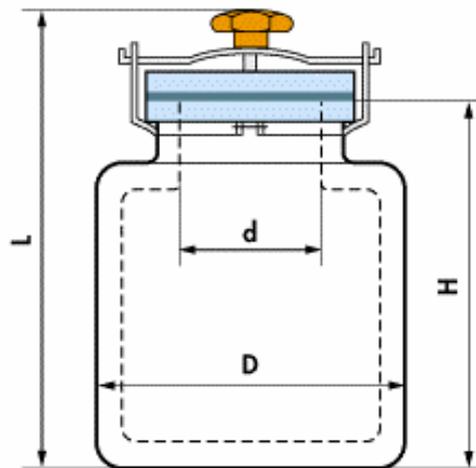


Figure III.3 : Schéma descriptif de la jarre en céramique d'un broyeur à boulets [51]

Pour un broyage optimal, il est recommandé d'utiliser une vitesse de rotation d'environ 70-80% de la vitesse critique [46-48].

III.1.2.2- Effet de la variation de la charge des boulets

Le poids usuel de la charge est tel que le volume des boulets soit entre 20 et 50% du volume de la jarre. D'après Davis, il se produit des interférences excessives dans la zone de chute avec une charge de plus de 60%, alors qu'avec une charge de moins de 20% c'est le glissement de la charge qui devient excessif. Hines indique que le broyage maximum par unité de force est atteint avec une charge de boulets d'environ 30% du volume de la jarre [46,47].

III.1.2.3-Additif de broyage

Un additif est un composé chimique qui, ajouté à la suspension à broyer, va permettre d'améliorer la fluidité de la pulpe. Il crée une grande dispersion des particules afin d'obtenir une finesse plus importante. Cependant, l'ajout de cet agent doit se faire en quantité limitée afin d'améliorer le rendement et donc de le rendre économiquement plus intéressant que le broyage sans additif. De plus, l'additif agit en tant qu'agent promoteur de rupture tout en facilitant la fracture des particules [46-48]. Le plus souvent, l'ajout d'additif prévient l'agrégation des particules due aux forces interparticulaires. Ainsi et par voie humide, l'additif permet de modifier fortement la viscosité des suspensions en maintenant les particules dans un état dispersé. Le contrôle du comportement rhéologique des suspensions au cours du broyage est donc très important pour obtenir une finesse des particules plus importante. Aussi, il faut signaler que le rôle de l'additif et de son efficacité dépendent beaucoup plus de la nature du matériau que de la taille des particules obtenues et de la technologie de broyage utilisée [46,47].

III.1.2.4- Effets de la variation de la dilution

Pour un broyage à boulets optimal, il est recommandé de préparer une pulpe à 30% de dilution [46-48]. Dans le cas de pulpes épaisses, tous les boulets seront enveloppés d'une couche de minerai. Ce qui provoque un effet d'amortissement des chocs. Enfin, une pulpe trop épaisse ne permet pas de broyer très finement. Dans les pulpes diluées, les boulets ne se recouvrent pas de particules solides et le broyage est moins efficace. Par conséquent, la pulpe diluée séjourne moins longtemps dans le broyeur et les particules ont moins de chance d'être broyées [46].

Ainsi et pour un fonctionnement optimal, il est recommandé de remplir 2/3 du volume du broyeur avec la substance et les boulets. Puis laisser 1/3 de la capacité du broyeur comme espace de force centrifuge [52].

III.2- Essais d'amorphisation des trois différentes formes de quartz du contenu des diatomites étudiées par le procédé de broyage

Pour l'amorphisation du quartz dispersé en phase solide dans chaque échantillon de diatomite, le broyage à boulets a été mis en œuvre. En effet, le broyage prolongé d'un produit engendre souvent une amorphisation et donc une augmentation de l'hétérogénéité énergétique [37,38,44, 45,53,54]. Dans notre cas, le broyage est effectué par voie humide car il favorise un rendement nettement plus important que celui de la voie sèche. De plus, il n'induit pas de nuisances liées aux poussières [45]. Les essais ont été réalisés dans un broyeur à boulets en céramique. L'amorphisation de la silice cristalline du contenu de nos diatomites a été opérée sur la base de paramètres de broyage prédéfinis et optimisés. Enfin, l'identification de ces paramètres est indispensable pour conduire à l'amorphisation de la silice cristalline indésirable et présente en forme finement dispersée dans ces diatomites.

III.2.1– Essais préliminaires de broyage dans un broyeur à boulets en céramique

Des essais préliminaires de broyage continu à durées limitées par voie humide ont été initiés sur l'échantillon de diatomite **GS_B** car il contient le plus de quartz. Ces essais ont été réalisés avec les moyens du Laboratoire de Recherche Géologique et Minière (ORGM) de Boumerdès.

III.2.1.1– Protocole opératoire

Le broyeur utilisé dans les essais préliminaires est un broyeur à jarre en céramique de capacité 1L, de diamètre intérieur $D = 10\text{cm}$ et des boulets de diamètre $d_b = 10\text{mm}$. Ces essais préliminaires de broyage ont été menés à la vitesse critique de rotation du broyeur de **141 tr.min⁻¹**. Ce résultat a été calculé et obtenu à l'aide de la relation **(1)**.

La vitesse pratique V à laquelle doit tourner ce broyeur est $V = 75\% V_c$, soit **106 tr.min⁻¹**. Il faut rappeler que l'effet maximum du broyage n'est atteint qu'avec une charge de boulets d'environ 30% du volume de la jarre. Pour un broyeur en céramique de 1000mL, le volume des boulets nécessaire est de 300mL. La charge totale effective des boulets nécessaires est de 1110g dont la densité de chacun des boulets en céramique est 3,7. L'additif de broyage utilisé pour former la pulpe sodique est une solution d'hydroxyde de sodium NaOH. Rappelons que l'hydroxyde de sodium sert à fragiliser les grains de quartz et permet à l'état bouillant une dissolution aisée de la silice SiO₂ [36].

Ainsi, il est bien établi qu'un temps de contact de 24h avec l'échantillon dans une solution de soude à 10% est nécessaire pour une fragilisation utile du quartz [36,39]. Le broyage prolongé de la pulpe sodique de diatomite devrait entraîner une amorphisation des formes de silice cristalline ou α -quartz [38,54].

Par ailleurs et pour obtenir une fragilisation maximale, un temps de contact de 48h a été considéré. Durant 02 h, la pulpe a été préparée par addition graduelle de 90 g de diatomite dans une solution agitée de soude à 10% à l'aide d'un agitateur en verre à ailettes. Après mise au repos de 48h, cette pulpe est à nouveau agitée pour être enfin placée dans une jarre en céramique. Le broyeur préréglé à la vitesse de rotation fixée est mis en route pour la durée limitée étudiée en vue de l'amorphisation du quartz de cette diatomite. Rappelons que lors des essais préliminaires, les durées fixées de broyage considérées sont **8, 11, 30, 50, 120 et 200 heures**. A l'issue de chaque essai, les silicates de sodium et le résidu de diatomite, principaux constituants de la pulpe broyée, sont séparés par filtration et caractérisés. Le résidu est ensuite séché dans une étuve à une température de 100°C puis contrôlé par granulométrie laser et diffraction-RX.

III.2.1.2– Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont rapportés par le **Tableau III.1** et les **Figures III.4, III.5 et III.6**.

Tableau III.1: Evolution des intensités des pics α -quartz du contenu de la pulpe obtenu à base de diatomite GS_B par rapport à la durée de broyage

Durée de broyage (heures)	Intensités des pics α -quartz (%)		
	Pic α -quartz1 4,2727	Pic α -quartz2 3,3509	Pic α -quartz3 1,8195
8	6,77	22,78	6,25
11	5,27	16,18	4,86
30	7,27	29,69	7,42
50	4,85	12,80	3,04
120	5,22	20,90	4,35
200	3,50	1,45	0,00

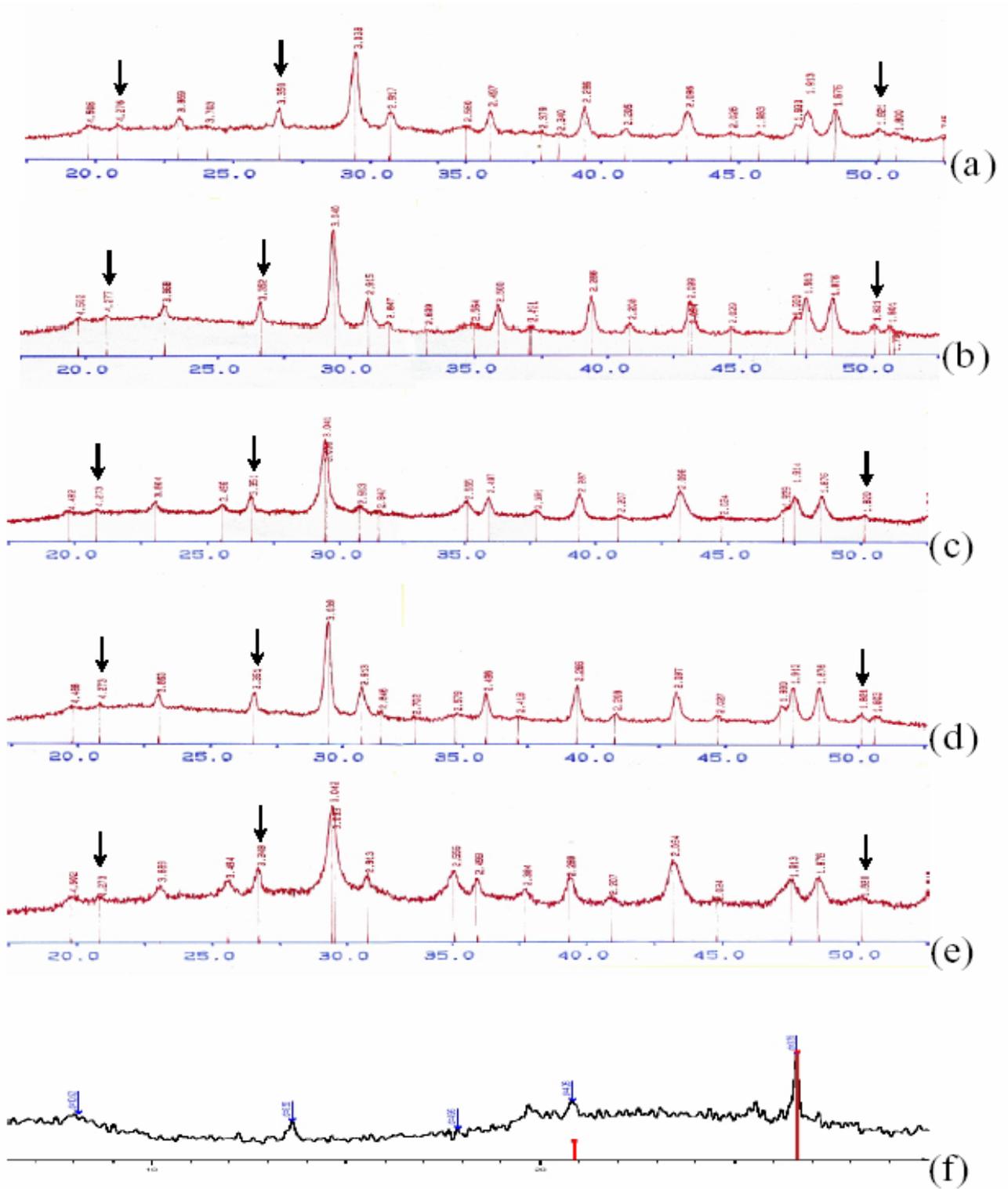


Figure III.4 : Diffractogrammes de résidus secs de diatomite GS_B broyée à différents temps :
 (a) - 08heures de broyage, (b) -11heures de broyage, (c) -30heures de broyage,
 (d) - 50heures de broyage, (e) -120heures de broyage, (f) -200heures de broyage.

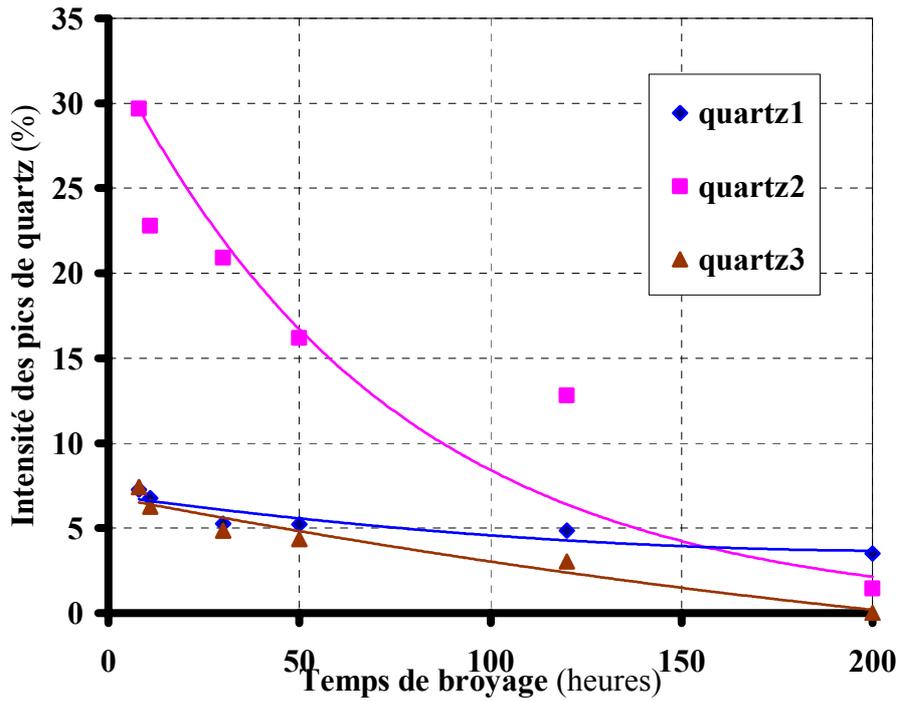


Figure III.5 : Influence du broyage de la pulpe sodique séchée de diatomite GS_B sur l'intensité des pics α -quartz.

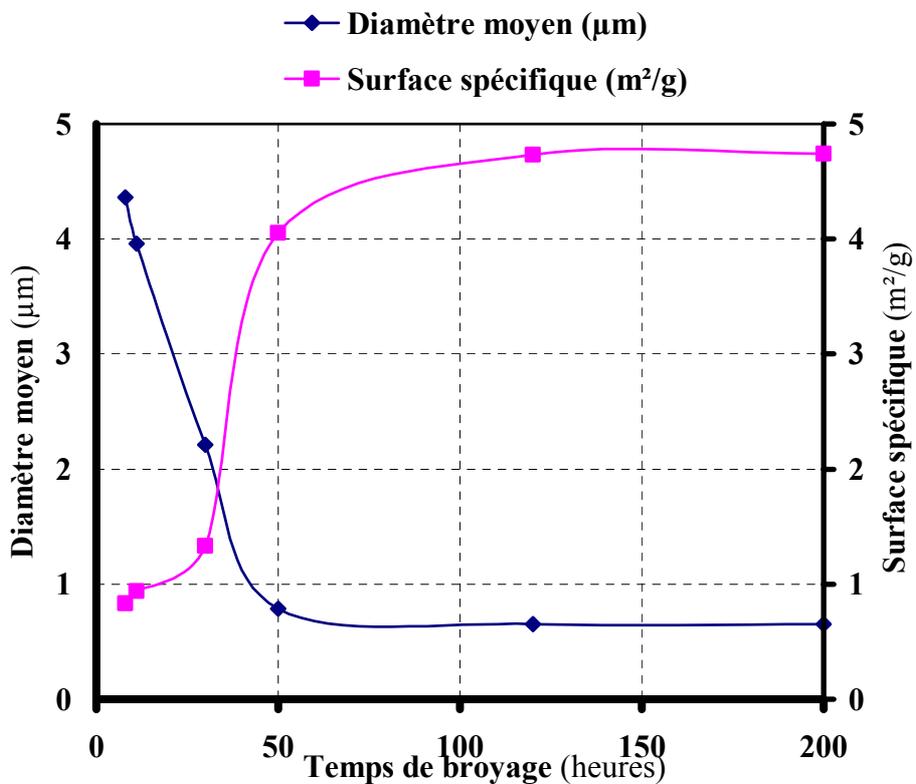


Figure III.6 : Evolution de la surface spécifique et du diamètre moyen des particules de silice des différents résidus secs de diatomite broyée GS_B en fonction du temps de broyage.

Globalement et à différents temps de broyage, les **Figures III.4** et **III.5** montrent une nette diminution de l'intensité des pics α -quartz : **4,27**; **3,35** et **1,82Å**. Au terme de 200heures de broyage, il y a disparition quasi-totale du pic α -quartz **1,82Å**. Quant aux pics α -quartz **4,27** Å et **3,35** Å, ils apparaissent aux intensités infimes **3,5** et **1,45** %. Enfin la **Figure III.6** met en évidence clairement l'influence du temps de broyage sur la surface spécifique et le diamètre moyen des particules de la diatomite de Sig.

III.3 -Broyage des pulpes sodiques de diatomites dans un broyeur à boulets en céramique

Le broyage prolongé génère une augmentation de la surface spécifique et une diminution du diamètre moyen des particules de silice. Les résultats des essais préliminaires de broyage des α -quartz effectués sur la pulpe sodique **GS_B**, recoupés à l'aide des résultats de la bibliographie [36,40,55-57], nous ont conduit à fixer le temps maximum de broyage à 200 heures.

III.3.1 –Protocole opératoire

Le broyage des six échantillons de diatomites en quantité suffisante a été réalisé à l'aide d'un broyeur à deux jarres en céramique de capacité 1500mL et de diamètre intérieur 12 *cm* chacune et des boulets de 10mm de diamètre. La vitesse pratique *V* à laquelle a tourné le broyeur est $V = 75\% V_c$, soit 96 **tr.min⁻¹**. Les différents paramètres de broyage des échantillons étudiés, ont été déterminés de la même manière que celle des essais préliminaires. Il faut rappeler que dans le cas présent, le broyage de la pulpe sodique de diatomite est un procédé chimique consistant en la dissolution aisée des silices fines en silicates de sodium et à l'amorphisation des silices cristallines en silice amorphe. Les silicates de sodium obtenus ont lieu selon la réaction:



III.3.2 –Résultats et discussions

A l'issue du broyage, le filtrat et le résidu de chacun des échantillons sont séparés par filtration et pesés séparément aux centièmes près. Les résultats obtenus du bilan matière sont rapportés dans le **Tableau III.2** et calculés selon la relation (2) suivante :

$$M_1 = M_2 + M_3 + Q \quad (2)$$

Où M_1 , M_2 , M_3 et Q désignent successivement les masses de la diatomite initiale et de la solution de soude utilisées, du résidu broyé sec récupéré, du filtrat, de la quantité perdue par évaporation et au cours de phases des manipulations.

Tableau III.2 : Bilan matière du broyage des pulpes sodiques des diatomites étudiées.

Pulpe Sodique	M_1 (g)	M_2 (g)	$V_{Na_2SiO_3}$ (L)	pH	C (g/L)	M_3 (g)	Q (g)
GS_A	1852	92	0,82	11,01	2,74	1472	288
GS_B	1852	169	0,60	9,78	1,88	1669	14
OMK-I	1852	116	0,78	11,23	2,67	1483	253
OMK-II	1852	129	0,74	11,14	2,18	1571	15
OGS	1852	152	0,61	09,40	1,97	1616	84
OBK	1852	147	0,72	11,19	2,00	1600	11

M_1 (g) : masse initiale des pulpes sodiques de diatomites introduites dans le broyeur.

M_2 (g) : masse récupérée des résidus secs de diatomites broyés à 200 heures.

M_3 (g) : masse des silicates de sodium issus du broyage.

Q (g) : pertes massiques (par évaporation et au cours des manipulations) de la charge traitée.

$V_{Na_2SiO_3}$: Volume de Na_2SiO_3 obtenu après filtration (L).

C (g/L) : concentration des solutions de Na_2SiO_3 obtenue après évaporation durant 01 heure et à 100 °C de 20mL de solution.

pH : pH des solutions de Na_2SiO_3 issues du broyage.

Du **Tableau III.2**, on peut relever que la quantité du résidu sec de diatomites broyées de l'échantillon GS_A est faible. Cela peut s'expliquer par une bonne solubilisation de la silice du contenu de cet échantillon. En outre, la concentration de la solution de silicate de sodium de cet échantillon confirme bien cette hypothèse. Les pH de ces silicates de sodium sont basiques et se situent dans la fourchette des valeurs 9-11. D'autre part, la solubilité de la silice des diatomites massives, riches en silice amorphe, est beaucoup plus importante que celle des diatomites litées. Enfin, les pertes dues aux manipulations dans le cas des échantillons GS_A et OMK-I paraissent plus élevées.

III.3.3-Caractérisation des résidus secs de diatomites broyées

La caractérisation des résidus secs de diatomites broyées à 200 heures a été menée par granulométrie laser, par diffraction RX, par fluorescence X, par microscopie électronique à balayage (MEB) et par l'analyse de surface par B.E.T.

III.3.3.1- Analyse granulométrique

Le protocole opératoire suivi ainsi que l'appareil utilisé, pour les mesures de granulométrie, sont identiques à ceux indiqués dans le chapitre précédent.

III.3.3.1.1- Résultats et discussions

Les résultats obtenus par gisement sont représentés dans les **Tableaux III.3, III.4** et les **Figures III.7a, III.7b** et **III.8a à III.8d**.

Tableau III.3: Analyse granulométrique des résidus secs de diatomites de Sig broyées à 200h

Parametres	d(0.1) Fines particules (μm)	d(0.5) Diametre médian (μm)	d(0.9) Grosses particules (μm)	d(4.3) Diametre moyen (μm)
Echantillons				
(GS _A) _{br}	3,87	45,99	97,02	48,49
(GS _B) _{br}	1,96	33,39	166,63	61,09

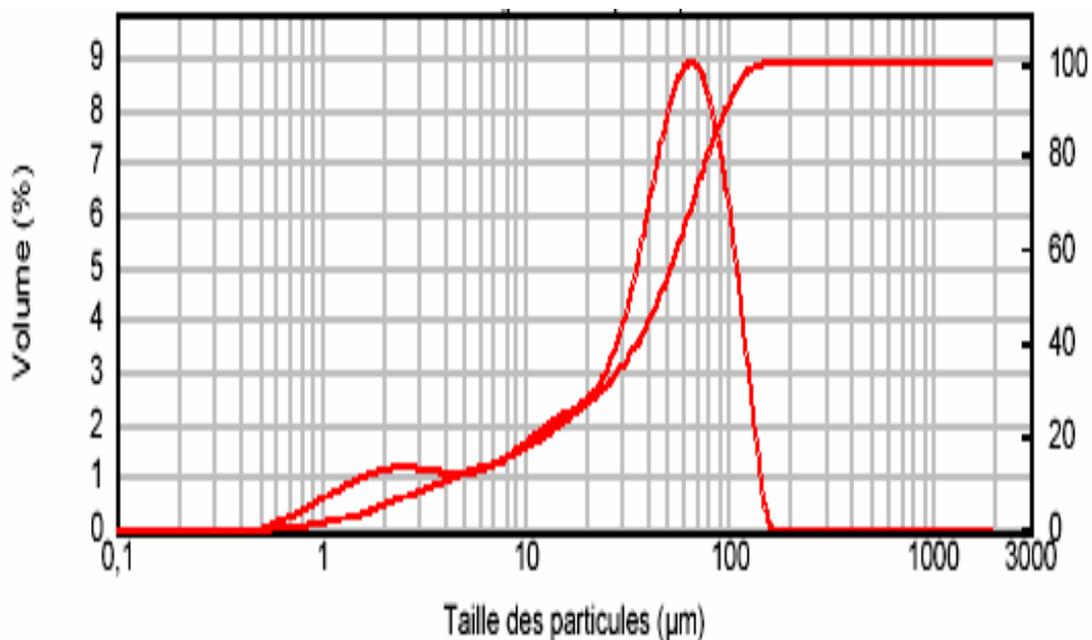


Figure III.7a : Distribution granulométrique du résidu sec de l'échantillon GS_A broyé à 200 heures

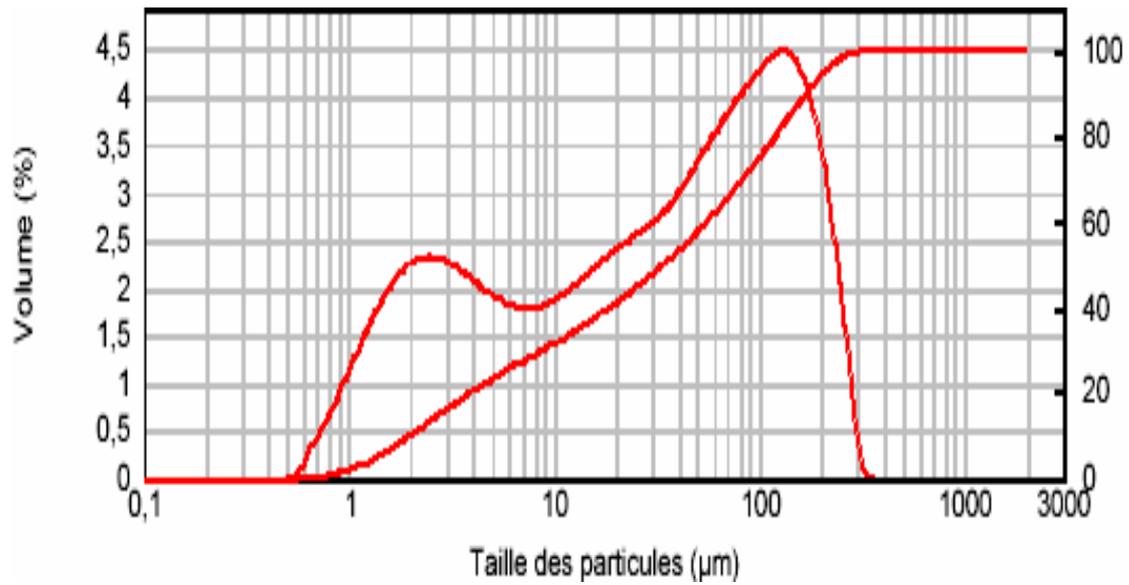


Figure III.7b : Distribution granulométrique du résidu sec de l'échantillon **GS_B** broyé à 200 heures

Tableau III.4: Analyse granulométrique des résidus secs de diatomites de Ouillis broyées à 200h

Paramètres	d(0.1) Fines particules (µm)	d(0.5) Diametre médian (µm)	d(0.9) Grosses particules (µm)	d(4.3) Diametre moyen (µm)
(OMK-I)_{br.}	2,43	32,34	79,62	36,95
(OMK-II)_{br.}	1,03	7,95	74,48	25,62
(OGS)_{br.}	1,32	32,20	67,55	30,45
(OBK)_{br.}	1,15	18,79	153,88	52,17

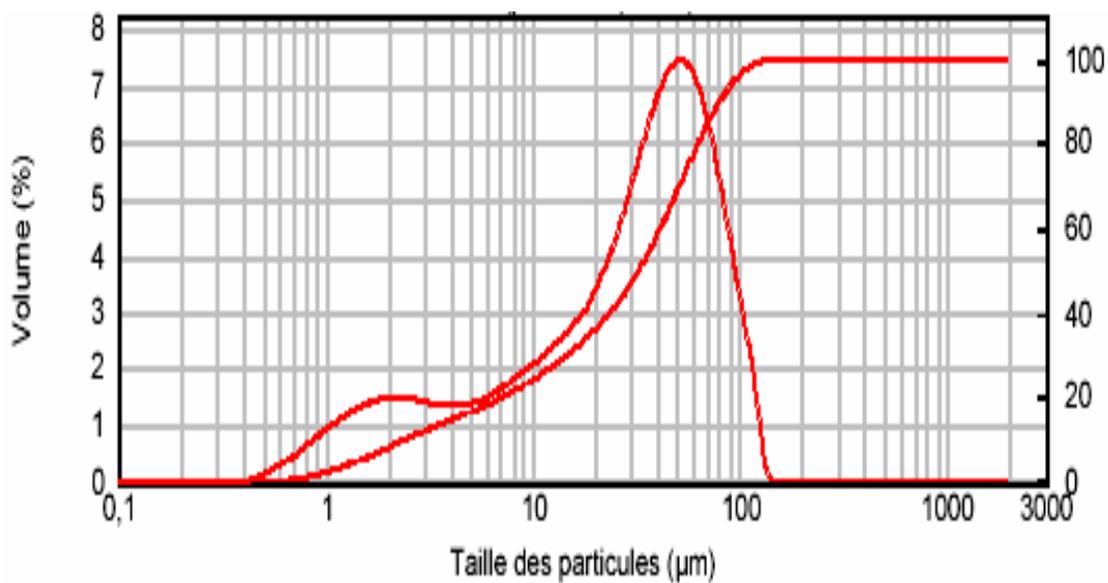


Figure III.8a : Distribution granulométrique du résidu sec de l'échantillon **OMK-I** broyé à 200 heures

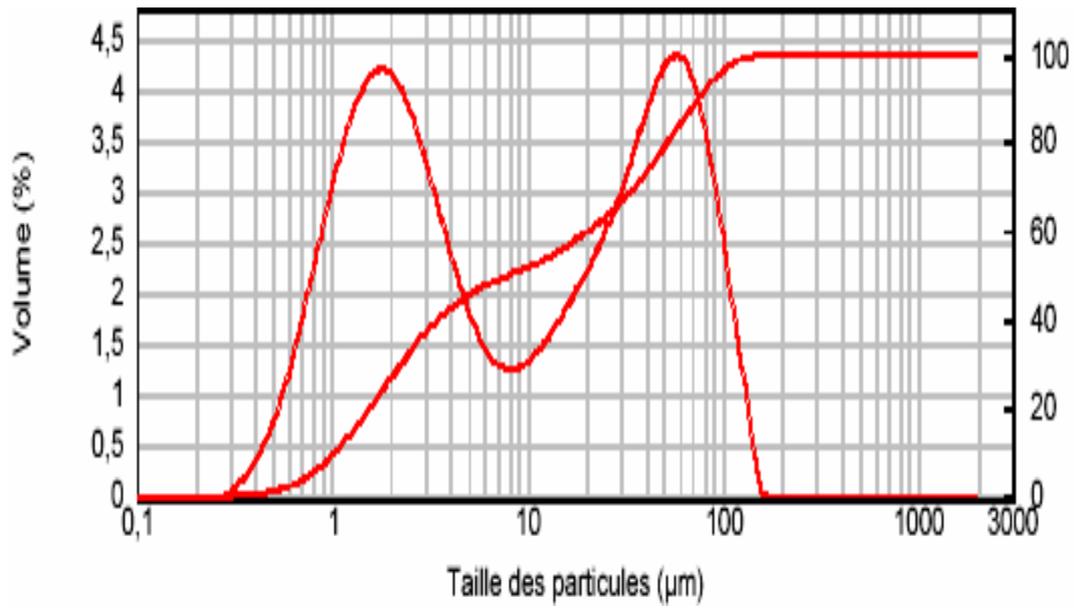


Figure III.8b : Distribution granulométrique du résidu sec de l'échantillon **OMK-II** broyé à 200 heures

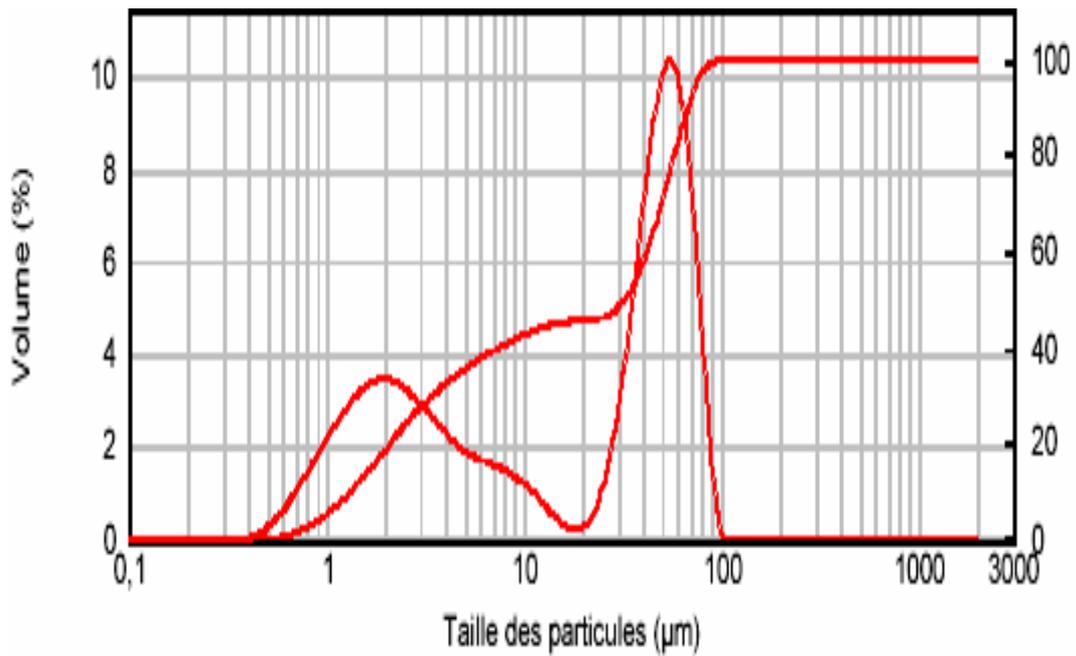


Figure III.8c : Distribution granulométrique du résidu sec de l'échantillon **OGS** broyé à 200 heures

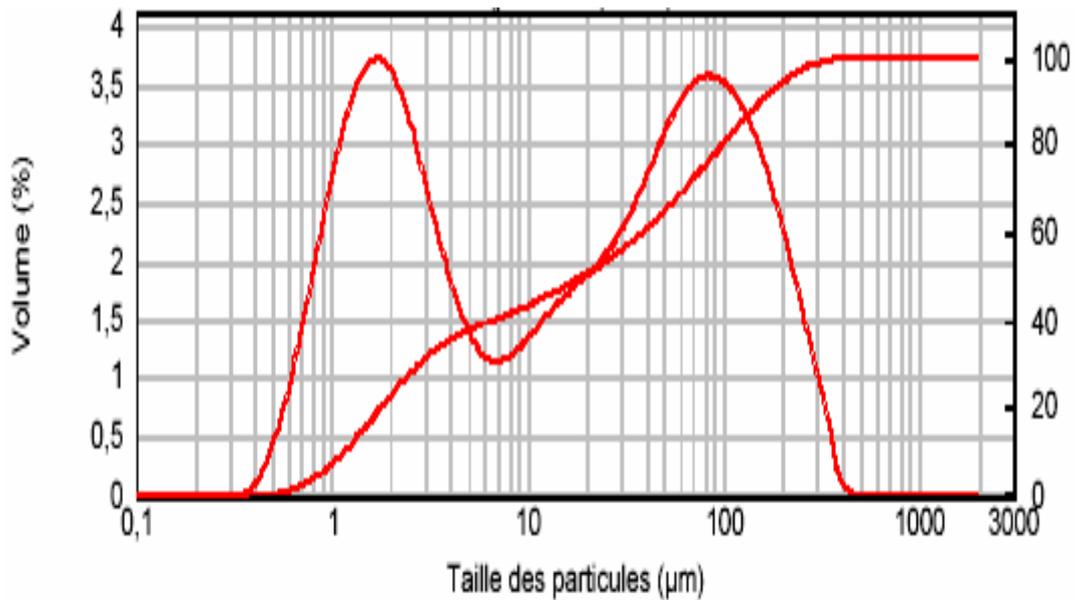


Figure III.8d : Distribution granulométrique du résidu sec de l'échantillon **OBK** broyé à 200 heures

La granulométrie laser par voie sèche des résidus secs de diatomites broyées montre que la distribution volumétrique des particules de silice est une distribution bimodale. Cela peut s'expliquer par la croissance des teneurs en particules fines générées par le broyage à 200 heures des pulpes sodiques des diatomites étudiées. La première courbe de distribution granulométrique confirme l'effet du broyage puisque la taille des particules a été réduite de 25 à 2 µm. Quant à la deuxième courbe de distribution, elle signifie l'agglomération des plus fines particules et qui sont < 2 µm. Ainsi, c'est les plus fines particules qui s'agglomèrent pour former des agrégats.

III.3.3.2 - Analyse par diffraction RX

L'évaluation qualitative des minéraux contenus dans les résidus secs de diatomites broyées à 200 heures, a été effectuée par diffraction RX. L'appareil utilisé et le protocole opératoire appliqué sont similaires à ceux indiqués dans le chapitre précédent.

III.3.3.2.1 Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont rapportés par les **Figures III.9a** à **III.9f** et résumés dans le **Tableau III.5**.

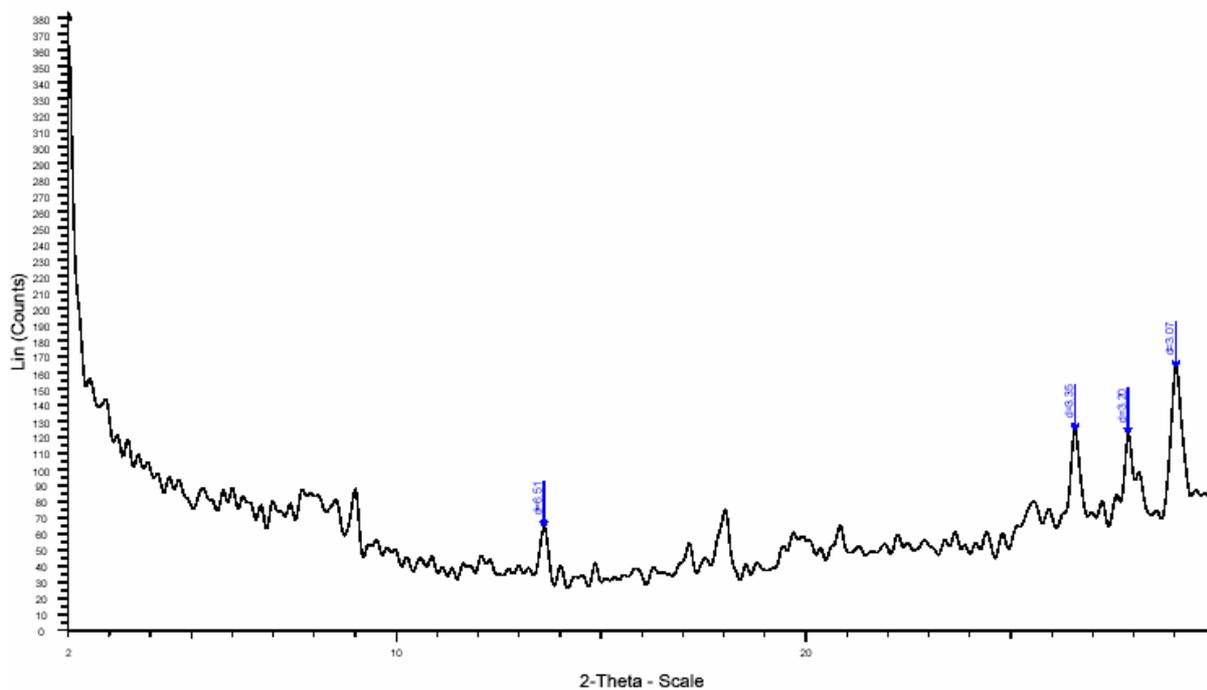


Figure III.9a : Diffractogramme du résidu sec de l'échantillon GS_A broyé à 200h

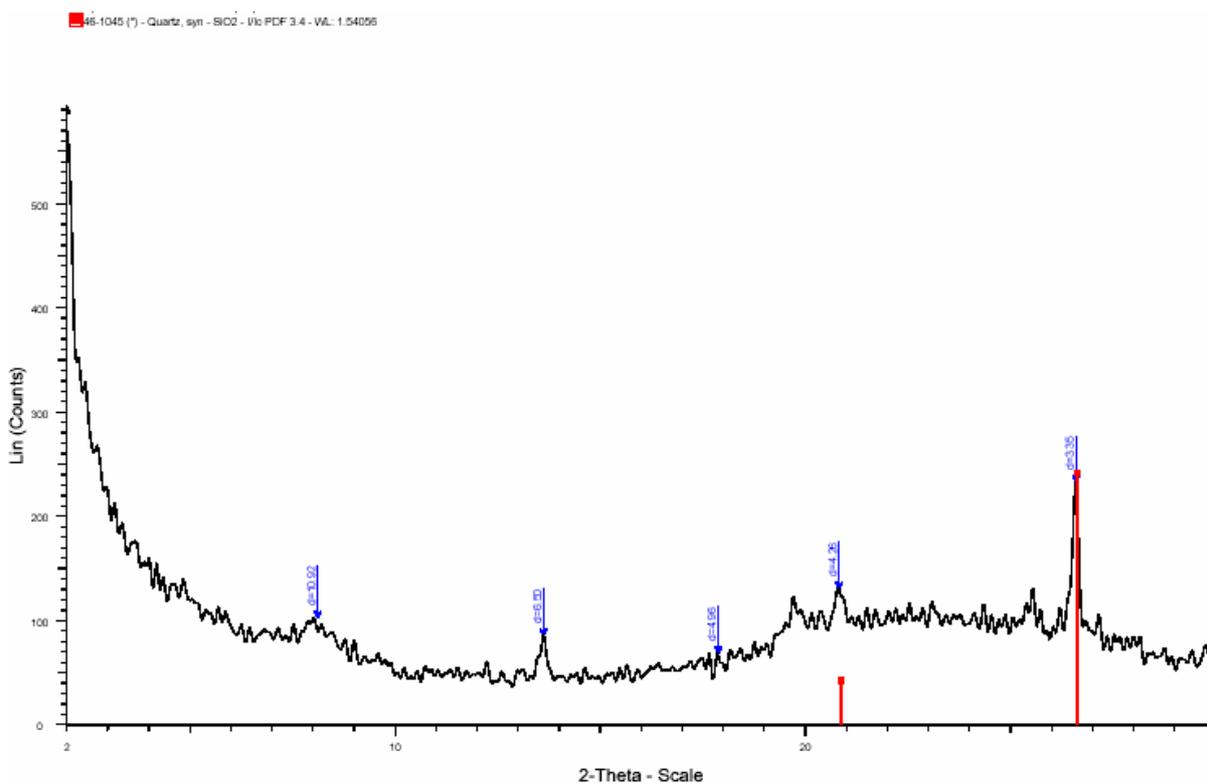


Figure III.9b : Diffractogramme du résidu sec de l'échantillon GS_B broyé à 200h

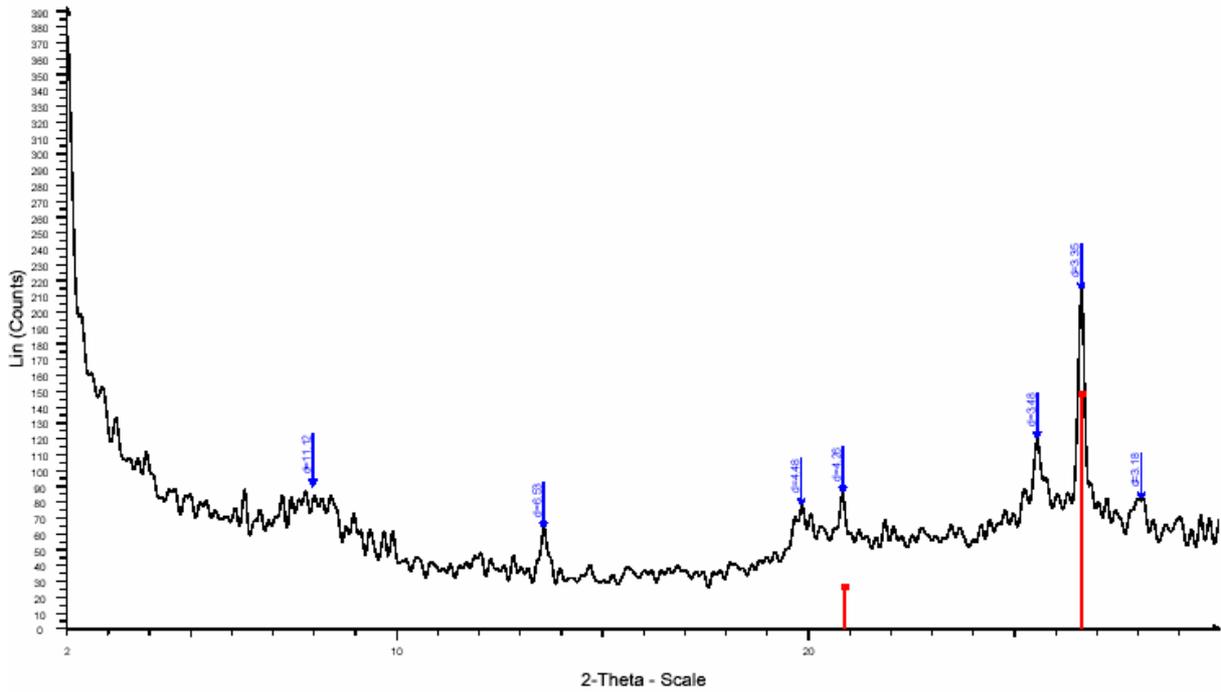


Figure III.9c : Diffractogramme du résidu sec de l'échantillon **OMK-I** broyé à 200h

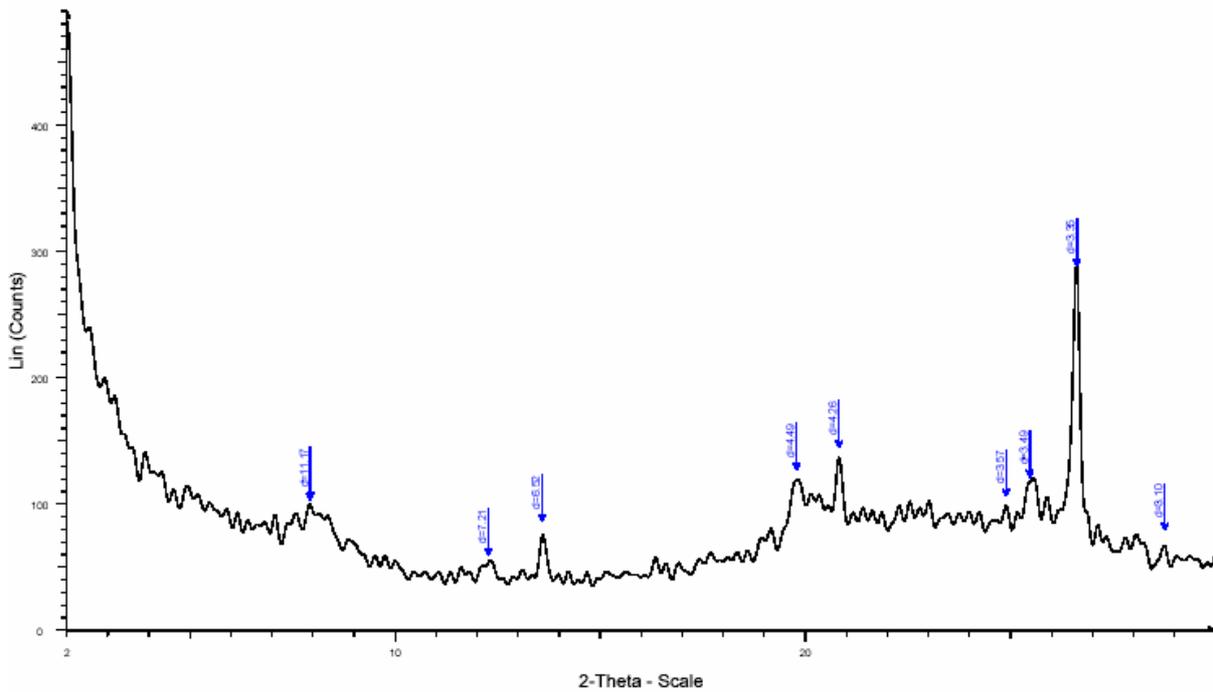


Figure III.9d : Diffractogramme du résidu sec de l'échantillon **OMK-II** broyé à 200h

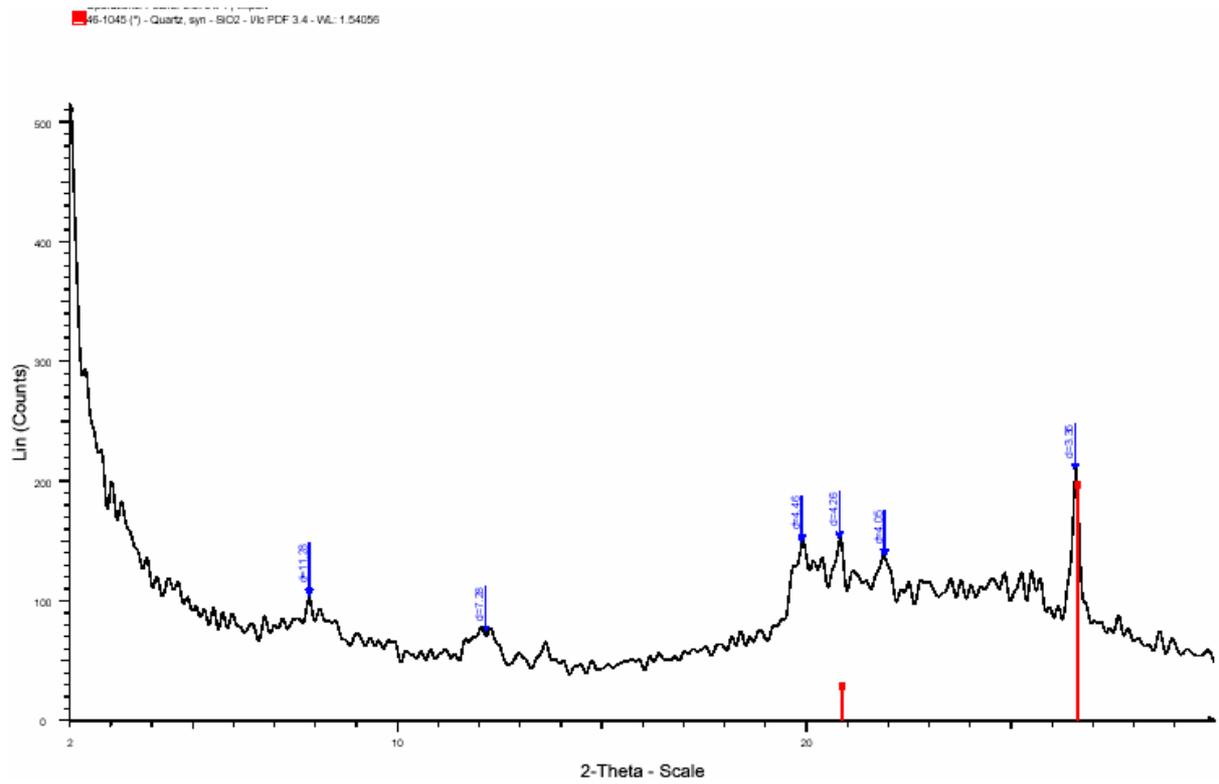


Figure III.9e : Diffractogramme du résidu sec de l'échantillon **OGS** broyé à 200h

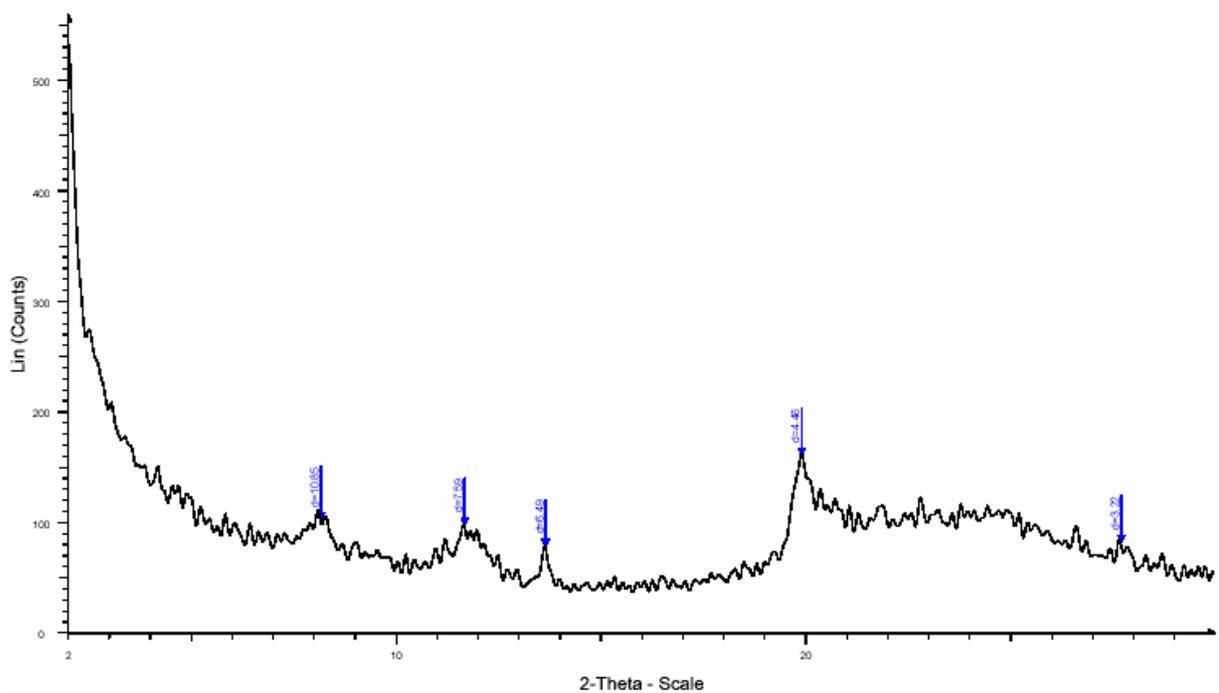


Figure III.9f : Diffractogramme du résidu sec de l'échantillon **OBK** broyé à 200h

Tableau III.5 : Principaux minéraux de constitution des résidus secs de diatomites broyées à 200h et révélés par diffraction R-X

Echantillons	Minéraux non argileux								Minéraux argileux	
	Quartz (%)	Calcite (%)	Dolomite (%)	Feldspaths (%)	Gypse (%)	Halite (%)	Cristobalite (%)	SiO ₂ amorphe (%)	Kaolinite (%)	Halloysite (%)
(GS _A) _{br.}	-	tr.	tr.	-	-	-	-	99,00	-	-
(GS _B) _{br.}	-	tr.	tr.	-	-	-	-	99,00	-	-
(OMK-I) _{br.}	-	-	-	-	-	-	tr.	99,00	tr.	-
(OMK-II) _{br.}	-	-	-	-	-	-	tr.	99,00	tr.	-
(OGS) _{br.}	-	tr.	-	-	-	-	tr.	99,00	-	tr.
(OBK) _{br.}	-	-	-	-	-	-	tr.	99,90	-	tr.

• tr. = présence en traces

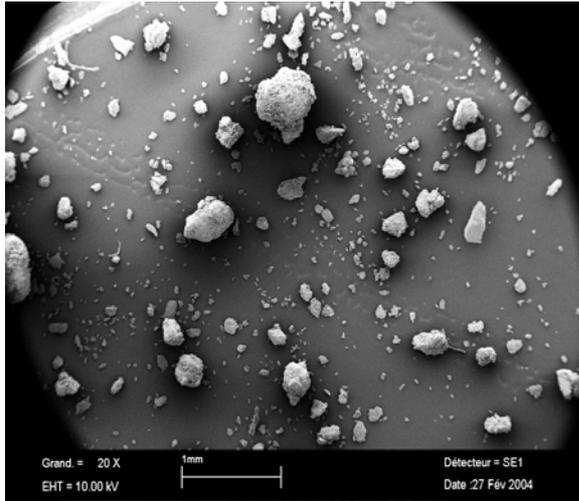
Les résultats de diffraction RX montrent qu'après 200 heures de broyage, les minéraux non argileux présents à l'état brut, tel que la calcite et la dolomite ont été éliminés. En outre, l'accroissement du taux des teneurs en silices amorphes dans tous les résidus secs de diatomites broyées est remarquable. Enfin, la silice cristalline présente dans les diatomites étudiées a été convertie en silice amorphe comme le montre les diffractogrammes des **Figures III.9a à III.9f**.

III.3.3.3 - Analyse par microscopie électronique à balayage

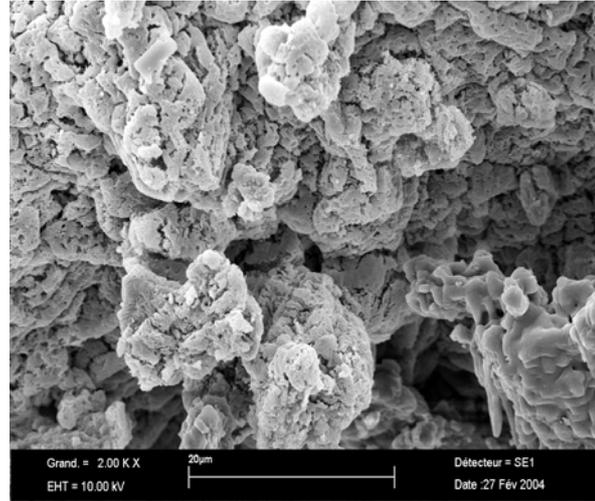
La microscopie électronique à balayage des résidus secs de diatomites broyées à 200 heures a été effectuée à l'aide du même protocole et du même appareil indiqués dans le chapitre précédent.

III.3.3.3.1 – Résultats et discussions

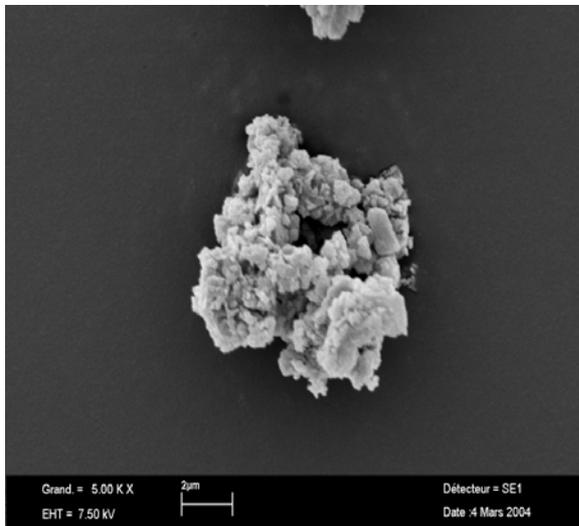
Les photos observées par le MEB sont représentées sur les Planches I et II.



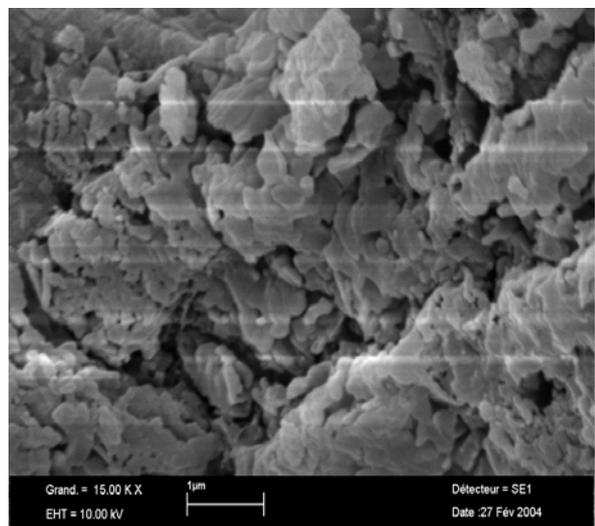
Grand=20X (a)



Grand=2 000X (b)

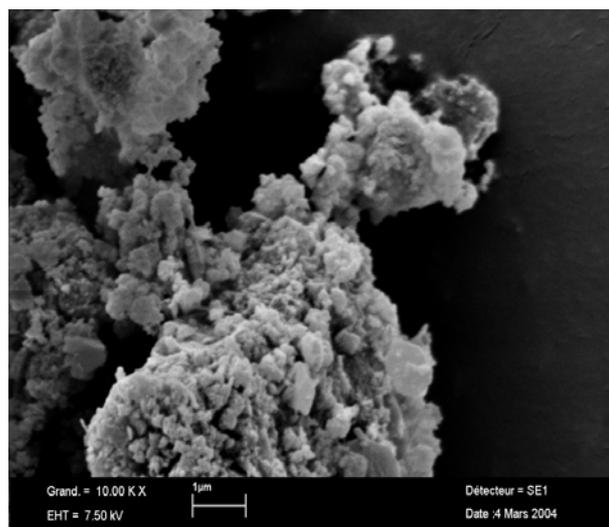


Grand=5 000X (c)

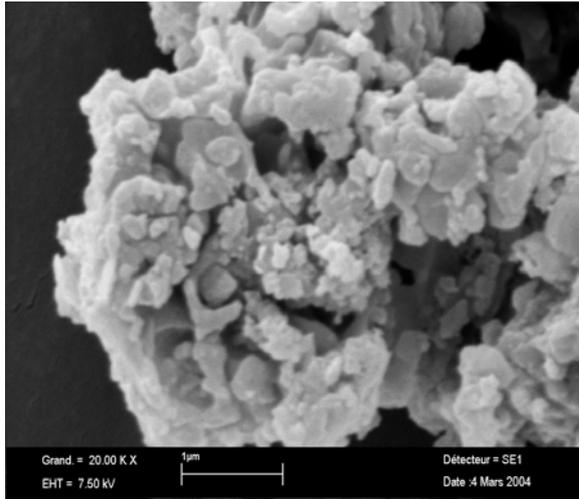


Grand=15 000X (d)

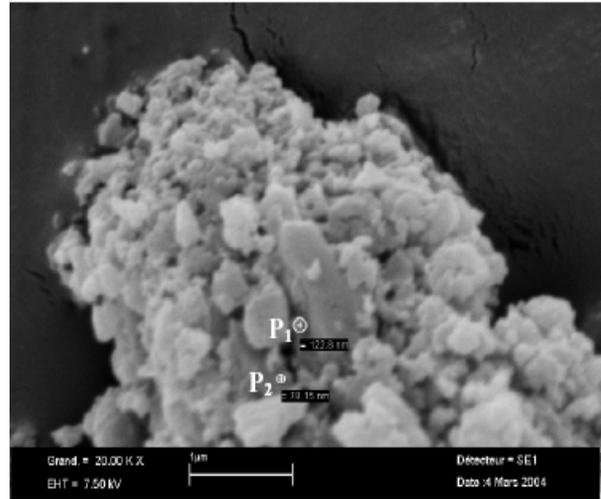
Fragments de résidus secs de diatomites
broyées de l'échantillon **GS_A** de Sig



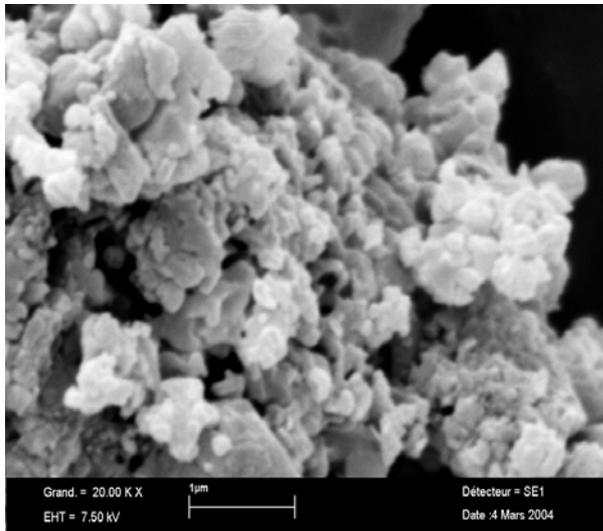
Grand=10 000X (e)



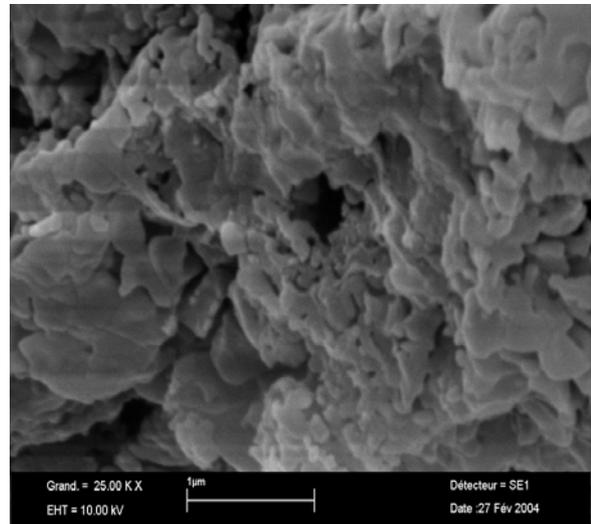
Grand=20 000X (a)



Grand=20 000X (b)



Grand=20 000X (c)



Grand=25 000X (d)

Fragments de résidus secs de diatomites broyées de l'échantillon **GS_A** de Sig

(b) : **P₁**, **P₂** : particules de tailles **122,8** et **78,15nm**.

De l'observation des photos, il apparaît que les résidus secs obtenus après broyage sont sous forme d'agrégats (voir photos des planches I et II). Ainsi, c'est les plus fines particules **P₁** et **P₂** (Planche II ; photo : **b**), qui s'agglomèrent pour former des agrégats. En outre, la structure des macropores (planches I, II ; photos : **b**, **c** ; **b** ; **c**) est assez homogène. Selon Iler, les particules fines **P₁** et **P₂** agglomérées ont une surface spécifique théorique S_c respectivement de 22,39 et 35,19 m²/g [5].

III.3.3.4 - Analyse par fluorescence X

L'évaluation des principaux minéraux constitutifs des résidus secs de diatomites broyées, a été effectuée par fluorescence X. L'appareil et le protocole utilisés sont identiques à ceux du chapitre précédent.

III.3.3.4.1 – Résultats et discussions

Les résultats obtenus, par gisement, sont rapportés par les **Tableaux III.6** et **III.7**.

Tableau III.6 : Constitution des résidus secs de diatomites des gisements de Sig broyées à 200h

Composés Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)
(GS _A) _{br.}	37,62	09,14	0,86	05,03	03,16	0,032	14,75	0,54	0,089	0,138	0,033
(GS _B) _{br.}	66,75	12,09	1,58	0,53	1,92	0,018	0,23	0,70	0,091	0,238	0,033
Composés Echantillons	SO ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	Rb ₂ O (%)	PbO (%)	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	PAF (%)	Total (%)
(GS _A) _{br.}	0,05	0,0069	0,0180	<0,001	0,0010	0,0184	0,0025	<0,001	0,1251	28,50	100,04
(GS _B) _{br.}	0,05	0,0075	0,0034	<0,001	<0,001	0,0042	0,0022	<0,001	0,0702	16,00	100,32

Tableau III.7 : Constitution des résidus secs de diatomites des gisements de Ouillis broyées à 200h

Composés Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)
(OMK-I) _{br.}	46,40	25,42	2,40	0,49	3,66	0,021	6,83	0,92	0,032	0,245	0,035
(OMK-II) _{br.}	62,16	21,08	1,00	<0,01	2,36	0,017	0,27	0,94	0,030	0,363	0,036
(OGS) _{br.}	70,09	15,80	0,40	<0,01	0,46	0,014	0,28	0,48	0,045	0,587	0,031
(OBK) _{br.}	65,43	11,64	3,70	0,10	0,12	0,010	0,23	0,17	0,088	0,649	0,023
Composés Echantillons	SO ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	Rb ₂ O (%)	PbO (%)	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	PAF (%)	Total (%)
(OMK-I) _{br.}	0,08	0,0069	0,0137	0,0049	<0,001	0,0209	0,0032	<0,001	0,4438	13,00	100,02
(OMK-II) _{br.}	0,04	0,0079	0,0075	<0,001	<0,001	<0,001	0,0022	<0,001	0,2979	11,50	100,09
(OGS) _{br.}	0,06	0,0085	0,0073	<0,001	<0,001	0,0038	0,0018	<0,001	0,2292	11,50	99,97
(OBK) _{br.}	0,03	0,0076	0,0116	0,0269	<0,001	<0,001	0,0029	0,0039	0,2692	17,50	100,03

Les résidus secs broyés des diatomites massives et riches en silice amorphe révèlent une diminution dans les teneurs en SiO₂ par rapport aux diatomites brutes. Ce qui dénote du passage en solution de cette différence de teneur en silice. Quant aux résidus secs broyés de diatomites de qualité litée, l'augmentation de la teneur en SiO₂ est probablement due à l'amorphisation de la silice cristalline. Par ailleurs et pour tous les résidus secs à l'exception de celui d'OBK, nous avons noté un accroissement significatif des teneurs en Al₂O₃, effet probable de l'action catalytique des alcalis pour y dissoudre la couche des sites oxydes en formant des aluminates Na[Al(OH)₄] et d'usure de boulets en céramiques[58]. Il en est de même pour les composé MgO, TiO₂, Na₂O et K₂O, où l'élévation de la teneur provient probablement des impuretés de la soude utilisées. Parallèlement à la diminution dans les résidus broyés de la teneur en oxyde de calcium, nous relevons que celle des traces en métaux lourds reste confinée dans l'intervalle entre 0,001 à 0,002 %.

III.3.3.4 - Analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (modèle B.E.T)

Les surfaces spécifiques des résidus secs de diatomites broyées, ont été mesurées à l'aide d'un porosimètre à gaz ASAP 2010M de marque Micromeritics.

III.3.3.4.1 – Résultats et discussions

Les valeurs de surfaces spécifiques obtenues sont rapportées par le **Tableau III.8**.

Tableau III.8 : Surfaces spécifiques des résidus secs de diatomites d'Algérie broyées à 200h

Echantillons	S_{B.E.T} (m²/g)
(GS_A)_{br.}	5,45
(GS_B)_{br.}	191,84
(OMK-I)_{br.}	17,61
(OMK-II)_{br.}	111,34
(OGS)_{br.}	87,75
(OBK)_{br.}	122,52

Les propriétés de surfaces des résidus secs de diatomites broyées à 200 heures montrent, comme le rapporte le **Tableau III.8**, un accroissement significatif des valeurs de surfaces spécifiques. Elles varient dans un intervalle de 5 à 123 m²/g. Les isothermes obtenues sont du type III et se rapportent à une morphologie de macropores.

III.3.3.5–Comportement rhéologique des solutions de silicate de sodium issues du broyage

Les propriétés rhéologiques des solutions de silicate de sodium issues du broyage sous forme de filtrat ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre du type C-VOR de Bohlin. Ces mesures ont été réalisées à l'institut de Mécanique des fluides de Toulouse (IMFT).

III.3.3.5.1 – Protocole opératoire

La solution à analyser est placée entre deux surfaces (entre deux plans parallèles ou entre un cône et un plan). L'une des deux surfaces est mise en mouvement à vitesse dite vitesse de cisaillement, alors que l'autre surface reste immobile. Ceci crée un gradient de cisaillement à l'intérieur de la solution. En effet, le fluide en contact avec la surface immobile a une vitesse nulle et le fluide en contact avec la surface mobile bouge à la même vitesse que la surface. On mesure alors la contrainte subie par la solution.

III.3.3.5.2 – Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont rapportés par les **Tableaux III.9, III.10** et les **Figures III.10 et III.11**.

Tableau III.9: Contraintes des solutions de silicate de sodium issues du broyage des diatomites de Sig

Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)		Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)	
	GS _A T= 25°C	GS _B T= 25°		GS _A T= 25°C	GS _B T= 25°C
3,01E+00	4,94E-03	1,42E-02	2,27E+02	4,94E-01	4,79E-01
7,96E+00	1,37E-02	1,52E-01	2,32E+02	4,84E-01	4,89E-01
1,30E+01	1,79E-02	4,82E-02	2,37E+02	4,99E-01	5,03E-01
1,79E+01	2,56E-02	5,79E-01	2,42E+02	4,99E-01	4,92E-01
2,29E+01	4,00E-02	4,29E-01	2,47E+02	5,13E-01	4,98E-01
2,79E+01	4,76E-02	1,36E-01	2,52E+02	5,24E-01	5,20E-01
3,30E+01	5,43E-02	1,18E-01	2,57E+02	5,14E-01	5,14E-01
3,80E+01	6,01E-02	1,03E-01	2,62E+02	5,37E-01	5,30E-01
4,29E+01	6,80E-02	9,14E-02	2,67E+02	5,32E-01	5,40E-01
4,79E+01	8,32E-02	1,37E-01	2,72E+02	5,46E-01	5,34E-01
5,28E+01	8,53E-02	9,19E-02	2,77E+02	5,53E-01	5,53E-01
5,78E+01	9,75E-02	1,31E-01	2,82E+02	5,58E-01	5,48E-01
6,28E+01	9,97E-02	1,07E-01	2,87E+02	5,54E-01	5,72E-01
6,79E+01	1,13E-01	1,33E-01	2,92E+02	5,68E-01	5,71E-01
7,29E+01	1,17E-01	1,24E-01	2,97E+02	5,84E-01	5,76E-01
7,79E+01	1,25E-01	1,32E-01	3,02E+02	7,87E-01	5,89E-01
8,29E+01	1,30E-01	1,49E-01	3,07E+02	6,03E-01	5,86E-01
8,79E+01	1,38E-01	-6,91E-02	3,12E+02	5,97E-01	6,09E-01
9,28E+01	-1,76E-01	1,62E-01	3,17E+02	6,07E-01	6,22E-01
9,78E+01	1,48E-01	1,78E-01	3,22E+02	6,37E-01	6,18E-01
1,03E+02	1,65E-01	2,00E-01	3,27E+02	6,43E-01	6,19E-01
1,08E+02	1,83E-01	2,08E-01	3,32E+02	6,42E-01	6,34E-01
1,13E+02	1,83E-01	2,07E-01	3,37E+02	6,46E-01	6,47E-01
1,18E+02	1,98E-01	2,14E-01	3,42E+02	6,60E-01	6,55E-01
1,23E+02	2,18E-01	2,42E-01	3,47E+02	6,62E-01	6,64E-01
1,28E+02	2,69E-01	2,84E-01	3,52E+02	6,88E-01	6,79E-01
1,33E+02	2,69E-01	2,85E-01	3,57E+02	6,87E-01	6,81E-01
1,38E+02	2,81E-01	2,75E-01	3,62E+02	6,94E-01	6,94E-01
1,43E+02	2,99E-01	3,03E-01	3,67E+02	7,13E-01	7,03E-01
1,48E+02	3,22E-01	3,21E-01	3,72E+02	7,23E-01	7,12E-01
1,53E+02	3,36E-01	3,06E-01	3,77E+02	7,39E-01	7,14E-01
1,58E+02	3,62E-01	3,55E-01	3,82E+02	7,29E-01	7,41E-01
1,63E+02	3,88E-01	3,75E-01	3,87E+02	7,51E-01	7,41E-01
1,68E+02	3,93E-01	3,90E-01	3,92E+02	7,49E-01	7,56E-01
1,73E+02	3,97E-01	4,00E-01	3,97E+02	7,71E-01	7,60E-01
1,78E+02	4,12E-01	4,18E-01	4,02E+02	7,73E-01	7,73E-01
1,83E+02	4,14E-01	4,17E-01	4,07E+02	7,85E-01	7,82E-01
1,88E+02	4,30E-01	4,29E-01	4,12E+02	7,87E-01	7,95E-01
1,93E+02	4,37E-01	4,35E-01	4,17E+02	8,04E-01	7,92E-01
1,98E+02	4,29E-01	4,53E-01	4,22E+02	8,21E-01	8,10E-01
2,03E+02	4,64E-01	4,65E-01	4,27E+02	8,25E-01	8,25E-01
2,08E+02	4,69E-01	4,58E-01	4,32E+02	8,37E-01	8,37E-01
2,13E+02	4,68E-01	4,53E-01	4,37E+02	8,39E-01	8,49E-01
2,17E+02	4,76E-01	4,83E-01	4,42E+02	8,73E-01	8,55E-01
2,22E+02	4,79E-01	4,78E-01	4,47E+02	8,70E-01	8,67E-01

Tableau III.10a: Contraintes des solutions de silicate de sodium issues du broyage des diatomites de Ouillis

Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)		Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)	
	OMK-I T= 25°C	OMK-II T= 25°		OMK-I T= 25°C	OMK-II T= 25°C
3,01E+00	4,87E-03	4,24E-03	2,27E+02	6,09E-01	4,90E-01
7,96E+00	1,87E-02	1,30E-02	2,32E+02	6,15E-01	4,93E-01
1,30E+01	3,29E-02	2,22E-02	2,37E+02	6,35E-01	5,04E-01
1,79E+01	4,22E-02	3,42E-02	2,42E+02	6,47E-01	5,00E-01
2,29E+01	5,53E-02	3,60E-02	2,47E+02	6,48E-01	5,13E-01
2,79E+01	6,16E-02	4,30E-02	2,52E+02	6,64E-01	5,14E-01
3,30E+01	7,54E-02	5,22E-02	2,57E+02	6,74E-01	5,31E-01
3,80E+01	8,72E-02	6,32E-02	2,62E+02	6,81E-01	5,27E-01
4,29E+01	9,85E-02	6,82E-02	2,67E+02	6,82E-01	5,29E-01
4,79E+01	1,13E-01	7,36E-02	2,72E+02	7,10E-01	5,49E-01
5,28E+01	1,29E-01	9,58E-02	2,77E+02	7,11E-01	5,45E-01
5,79E+01	1,29E-01	9,46E-02	2,82E+02	7,32E-01	5,56E-01
6,29E+01	1,48E-01	1,05E-01	2,87E+02	7,33E-01	5,57E-01
6,78E+01	1,55E-01	1,10E-01	2,92E+02	7,48E-01	5,73E-01
7,29E+01	1,70E-01	1,15E-01	2,97E+02	7,55E-01	5,74E-01
7,79E+01	1,81E-01	1,27E-01	3,02E+02	7,80E-01	5,95E-01
8,29E+01	1,94E-01	1,38E-01	3,07E+02	7,88E-01	6,07E-01
8,79E+01	2,07E-01	1,44E-01	3,12E+02	8,02E-01	6,03E-01
9,28E+01	2,18E-01	1,52E-01	3,17E+02	8,08E-01	6,22E-01
9,78E+01	2,30E-01	1,64E-01	3,22E+02	8,21E-01	6,07E-01
1,03E+02	2,43E-01	1,73E-01	3,27E+02	8,34E-01	6,31E-01
1,08E+02	2,51E-01	1,82E-01	3,32E+02	8,54E-01	6,53E-01
1,13E+02	2,69E-01	1,91E-01	3,37E+02	8,59E-01	6,56E-01
1,18E+02	2,85E-01	2,12E-01	3,42E+02	8,64E-01	6,64E-01
1,23E+02	3,23E-01	2,47E-01	3,47E+02	8,81E-01	6,84E-01
1,28E+02	3,65E-01	2,56E-01	3,52E+02	8,99E-01	6,85E-01
1,33E+02	3,67E-01	2,72E-01	3,57E+02	9,06E-01	6,91E-01
1,38E+02	3,94E-01	2,85E-01	3,62E+02	9,23E-01	7,04E-01
1,43E+02	4,04E-01	3,07E-01	3,67E+02	9,31E-01	7,21E-01
1,48E+02	4,29E-01	3,06E-01	3,72E+02	9,56E-01	7,16E-01
1,53E+02	4,31E-01	3,40E-01	3,77E+02	9,64E-01	7,25E-01
1,58E+02	4,83E-01	3,55E-01	3,82E+02	9,69E-01	7,39E-01
1,63E+02	5,08E-01	3,77E-01	3,87E+02	9,85E-01	7,47E-01
1,68E+02	5,05E-01	3,88E-01	3,92E+02	1,01E+00	7,47E-01
1,73E+02	5,17E-01	3,99E-01	3,97E+02	1,02E+00	7,79E-01
1,78E+02	5,29E-01	4,09E-01	4,02E+02	1,05E+00	7,80E-01
1,83E+02	5,30E-01	4,11E-01	4,07E+02	1,04E+00	7,81E-01
1,88E+02	5,44E-01	4,35E-01	4,12E+02	1,07E+00	8,08E-01
1,93E+02	5,56E-01	4,40E-01	4,17E+02	1,06E+00	8,07E-01
1,98E+02	5,61E-01	4,43E-01	4,22E+02	1,09E+00	8,25E-01
2,03E+02	5,76E-01	4,54E-01	4,27E+02	1,09E+00	8,42E-01
2,08E+02	5,60E-01	4,57E-01	4,32E+02	1,11E+00	8,43E-01
2,13E+02	5,93E-01	4,80E-01	4,37E+02	1,12E+00	8,41E-01
2,17E+02	5,83E-01	4,73E-01	4,42E+02	1,14E+00	8,58E-01
2,22E+02	6,14E-01	4,74E-01	4,47E+02	1,15E+00	8,75E-01

Tableau III.10b: Contraintes des solutions de silicate de sodium issues du broyage des diatomites de Ouillis

Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)		Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)	
	OGS T= 25°C	OBK T= 25°		OGS T= 25°C	OBK T= 25°C
3,01E+00	6,48E-03	1,06E-02	2,27E+02	4,79E-01	4,18E-01
7,96E+00	1,33E-02	1,32E-02	2,32E+02	4,89E-01	4,17E-01
1,30E+01	1,83E-02	1,94E-02	2,37E+02	5,08E-01	4,08E-01
1,79E+01	2,34E-02	2,35E-02	2,42E+02	4,96E-01	4,17E-01
2,29E+01	3,75E-02	2,78E-02	2,47E+02	5,17E-01	4,52E-01
2,80E+01	3,98E-02	3,31E-02	2,52E+02	5,14E-01	4,39E-01
3,29E+01	5,20E-02	3,90E-02	2,57E+02	5,20E-01	4,61E-01
3,79E+01	6,45E-02	4,35E-02	2,62E+02	5,26E-01	4,46E-01
4,29E+01	6,77E-02	5,11E-02	2,67E+02	5,31E-01	4,68E-01
4,79E+01	7,58E-02	5,38E-02	2,72E+02	5,49E-01	4,72E-01
5,29E+01	8,89E-02	6,89E-02	2,77E+02	5,39E-01	4,70E-01
5,79E+01	9,90E-02	7,01E-02	2,82E+02	5,48E-01	4,66E-01
6,28E+01	1,02E-01	8,09E-02	2,87E+02	5,58E-01	4,86E-01
6,78E+01	1,13E-01	8,11E-02	2,92E+02	5,68E-01	4,88E-01
7,29E+01	1,25E-01	8,68E-02	2,97E+02	5,87E-01	4,85E-01
7,79E+01	1,27E-01	9,96E-02	3,02E+02	5,89E-01	4,91E-01
8,29E+01	1,35E-01	1,01E-01	3,07E+02	5,98E-01	5,10E-01
8,79E+01	1,44E-01	1,12E-01	3,12E+02	6,01E-01	8,99E-01
9,28E+01	1,53E-01	1,22E-01	3,17E+02	6,11E-01	4,61E-01
9,78E+01	1,62E-01	1,32E-01	3,22E+02	6,10E-01	5,25E-01
1,03E+02	1,69E-01	1,44E-01	3,27E+02	6,29E-01	5,42E-01
1,08E+02	1,75E-01	1,38E-01	3,32E+02	6,26E-01	5,37E-01
1,13E+02	2,00E-01	1,56E-01	3,37E+02	6,57E-01	5,48E-01
1,18E+02	1,95E-01	1,59E-01	3,42E+02	6,59E-01	5,47E-01
1,23E+02	2,26E-01	1,84E-01	3,47E+02	6,69E-01	5,57E-01
1,28E+02	2,57E-01	2,04E-01	3,52E+02	6,71E-01	5,70E-01
1,33E+02	2,86E-01	2,22E-01	3,57E+02	6,88E-01	5,59E-01
1,38E+02	2,85E-01	2,33E-01	3,62E+02	7,14E-01	5,76E-01
1,43E+02	3,03E-01	2,24E-01	3,67E+02	7,21E-01	5,86E-01
1,48E+02	3,05E-01	2,36E-01	3,72E+02	7,08E-01	5,86E-01
1,53E+02	3,34E-01	2,66E-01	3,77E+02	7,29E-01	5,91E-01
1,58E+02	3,65E-01	2,94E-01	3,82E+02	7,40E-01	6,07E-01
1,63E+02	3,86E-01	2,99E-01	3,87E+02	7,58E-01	6,23E-01
1,68E+02	3,84E-01	3,14E-01	3,92E+02	7,43E-01	6,27E-01
1,73E+02	3,87E-01	3,20E-01	3,97E+02	7,59E-01	6,36E-01
1,78E+02	4,15E-01	3,29E-01	4,02E+02	7,72E-01	6,38E-01
1,83E+02	4,17E-01	3,41E-01	4,07E+02	7,87E-01	6,62E-01
1,88E+02	4,25E-01	3,65E-01	4,12E+02	7,90E-01	6,49E-01
1,93E+02	4,22E-01	3,81E-01	4,17E+02	8,14E-01	6,63E-01
1,98E+02	4,36E-01	3,74E-01	4,22E+02	8,21E-01	6,65E-01
2,03E+02	4,53E-01	3,73E-01	4,27E+02	8,31E-01	6,88E-01
2,08E+02	4,55E-01	3,74E-01	4,32E+02	8,38E-01	6,95E-01
2,13E+02	4,63E-01	3,95E-01	4,37E+02	8,42E-01	7,02E-01
2,17E+02	4,77E-01	3,90E-01	4,42E+02	8,69E-01	7,17E-01
2,22E+02	4,88E-01	4,05E-01	4,47E+02	8,70E-01	7,18E-01

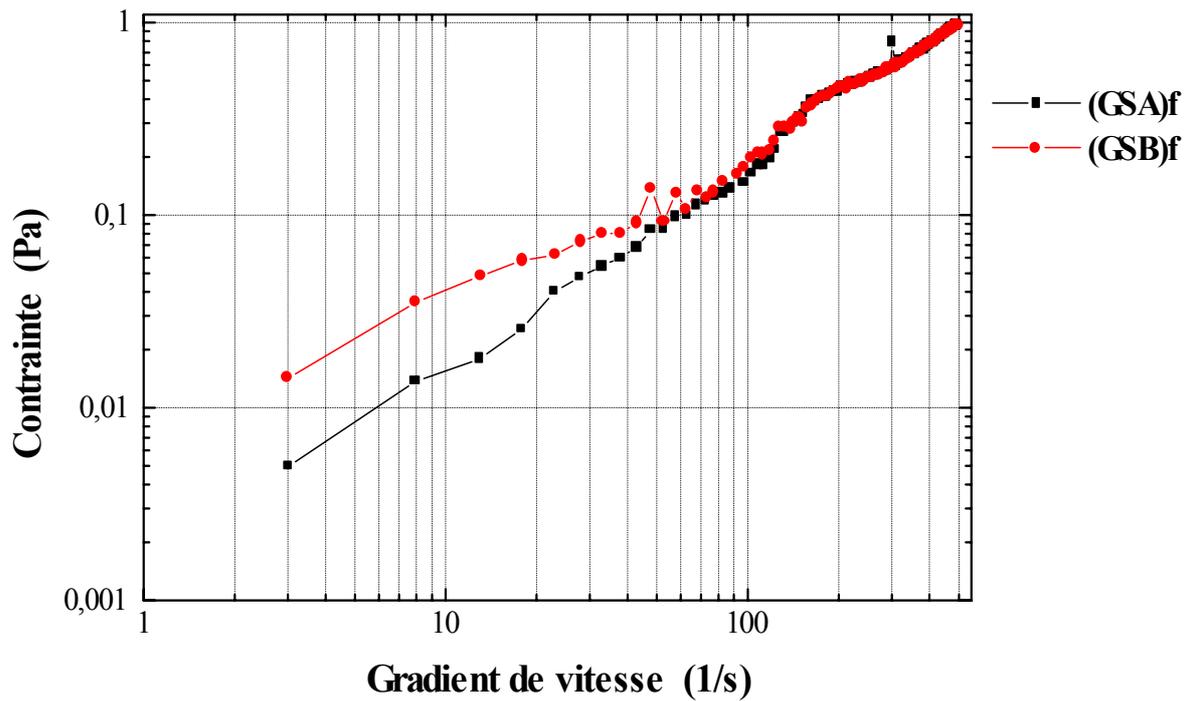


Figure III.10: Courbes d'écoulement en régime permanent des solutions de silicates de sodium issues du filtrat de broyage des diatomites de Sig ($T=24+1^{\circ}\text{C}$)

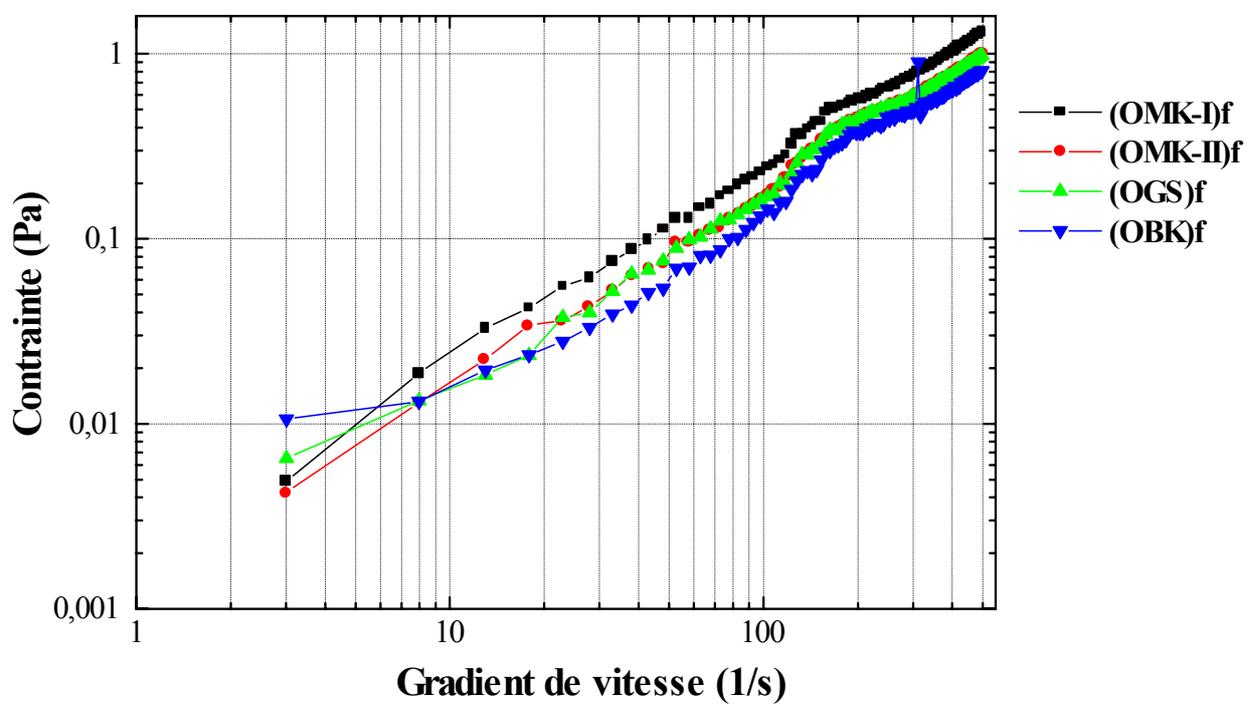


Figure III.11 : Courbes d'écoulement en régime permanent des solutions de silicates de sodium issues du filtrat de broyage des diatomites de Ouillis ($T=24+1^{\circ}\text{C}$)

Globalement, les rhéogrammes des **Figures III.10** et **III.11** révèlent que les dispersions de solutions de silicate de sodium issues du filtrat de broyage ont un comportement newtonien. Enfin, l'intervalle des valeurs moyennes de la viscosité de ces dernières dispersions oscille entre $1,62.10^{-3}$ et $2,73.10^{-3}$ Pa.s.

III.4-Lessivage et caractérisation des résidus secs des diatomites broyées

Le lessivage à l'acide chlorhydrique vise à éliminer les minéraux indésirables à la surface du matériau. En effet, il a été démontré que l'activation acide entraînait des modifications importantes dans les propriétés physiques et chimiques du matériau. Il peut, notamment, s'opérer un accroissement de leur surface spécifique dû probablement à l'élimination des oxydes métalliques de constitution [59]. A cet effet, nous avons procédé à un traitement à chaud successif à l'acide chlorhydrique à 10 et 20% des résidus de diatomites broyées [59]. Ces opérations sont suivies de lavages à l'eau distillée jusqu'à pH neutre et à la fin desquelles sont prélevés, après séchage, des échantillons pour analyses.

III.4.1-Protocole opératoire du lessivage à l'acide chlorhydrique

Le lessivage des résidus secs de diatomite broyées a été effectué sur la base du rapport solide/liquide : 1/2 [59]. Une prise de masse d'échantillon séché est placée dans un bûcher en Téflon. Elle est traitée à chaud et sous agitation à l'acide chlorhydrique à 10% durant trois heures. La même opération est répétée quatre fois de suite, mais à l'acide chlorhydrique à 20% et à 95-100°C. L'agitation mécanique est assurée par un agitateur en verre à ailettes. Au terme de cette opération, l'échantillon est séparé par filtration sous vide et lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis séché à 110°C. La **Figure III.12** représente le schéma de procédé de lessivage à l'acide chlorhydrique.

III.4.2-Caractérisation des résidus secs lessivés et lavés de diatomites broyées

Les résidus secs lessivés et lavés ont été caractérisés par granulométrie Laser, par diffraction-RX, par fluorescence X, par MEB et par la méthode B.E.T.

Les appareils utilisés et le protocole de mesure suivi sont identiques à ceux indiqués précédemment.

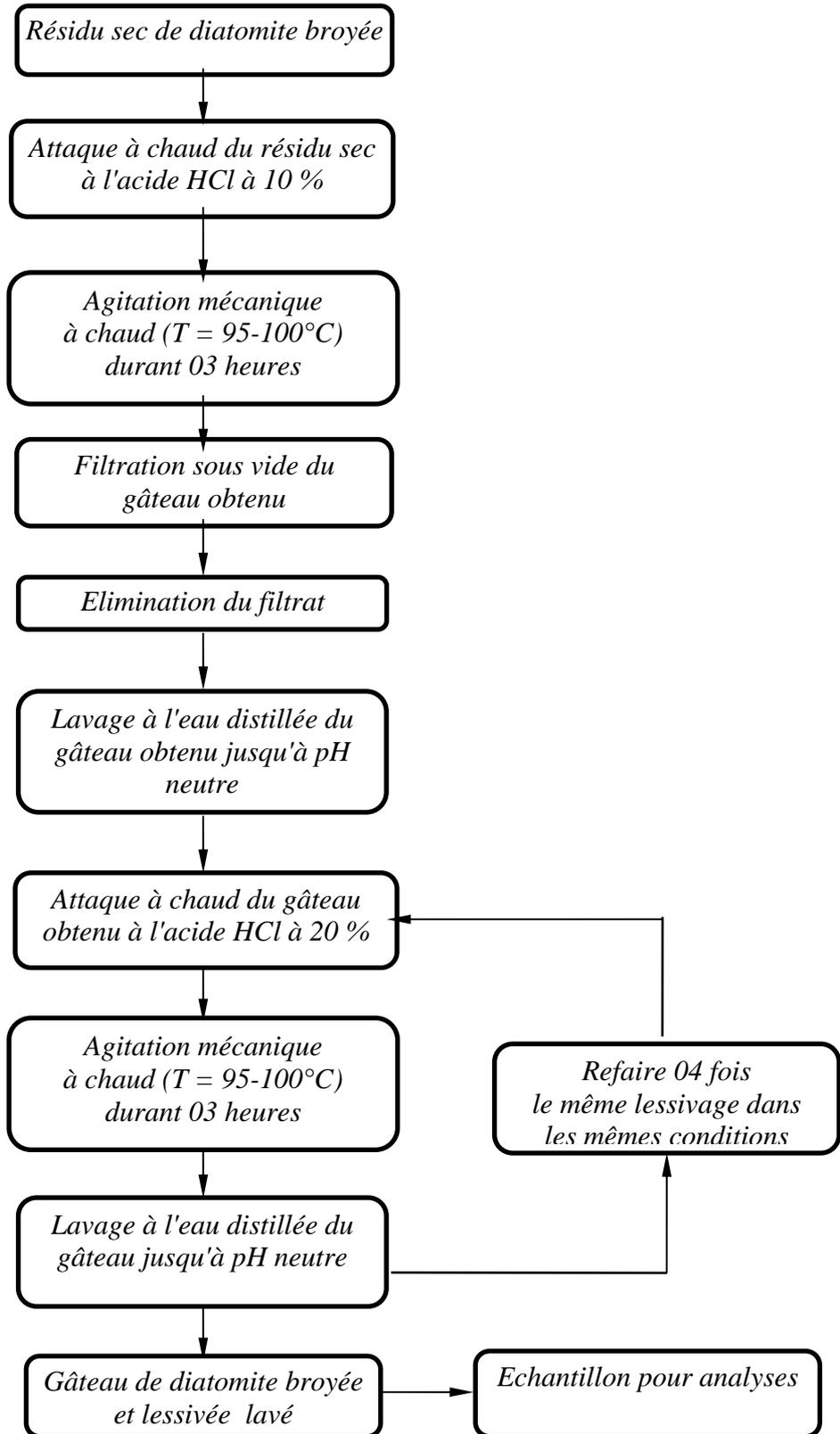


Figure III.12 : Schéma de procédé de lessivage des résidus secs de diatomites broyées

III.4.2.1-Analyse granulométrique

Les résultats obtenus, par gisement, sont rapportés dans les **Tableaux III.11, III.12** et par les **figures III.13a, III.13b** et **III.14a à III.14d**.

Tableau III.11 : Analyse granulométrique des résidus secs de diatomite de Sig broyée et lessivée

Parametres	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	d(4.3)
	Fines particules (µm)	Diametre médian (µm)	Grosses particules (µm)	Diametre moyen (µm)
(GS_A) les.	1,73	15,83	41,50	18,92
(GS_B) les.	1,88	32,46	159,00	58,49

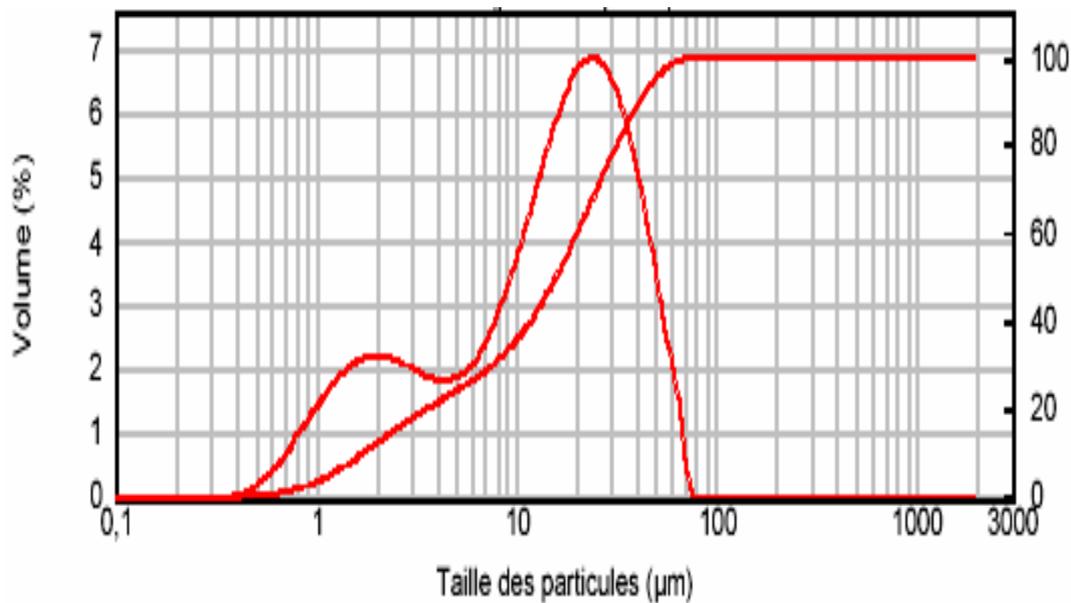


Figure III.13a : Distribution granulométrique du résidu sec broyé et lessivé de l'échantillon **GS_A**

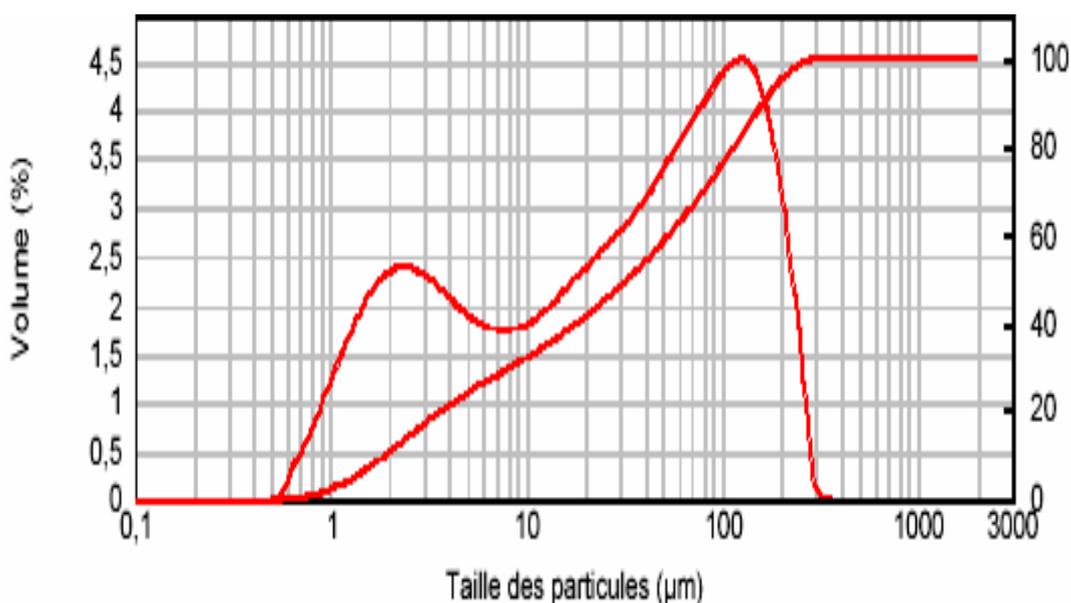


Figure III.13b : Distribution granulométrique du résidu sec broyé et lessivé de l'échantillon **GS_B**

Tableau III.12 : Analyse granulométrique des résidus secs de diatomite de Ouillis broyée et lessivée

Parametres	d(0.1) Fines particules (μm)	d(0.5) Diametre médian (μm)	d(0.9) Grosses particules (μm)	d(4.3) Diametre moyen (μm)
(OMK-I) les.	2,07	30,95	76,95	35,41
(OMK-II) les.	1,05	15,11	369,86	76,09
(OGS) les.	1,70	29,39	82,07	36,08
(OBK) les.	1,15	20,60	160,20	58,15

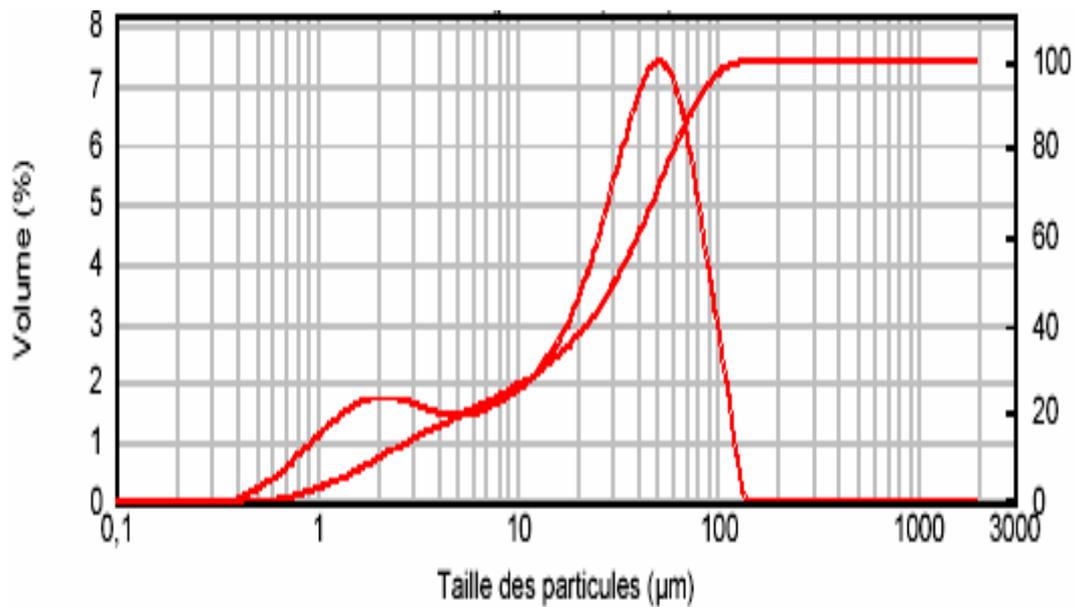


Figure III.14a : Distribution granulométrique du résidu sec broyé et lessivé de l'échantillon **OMK-I**

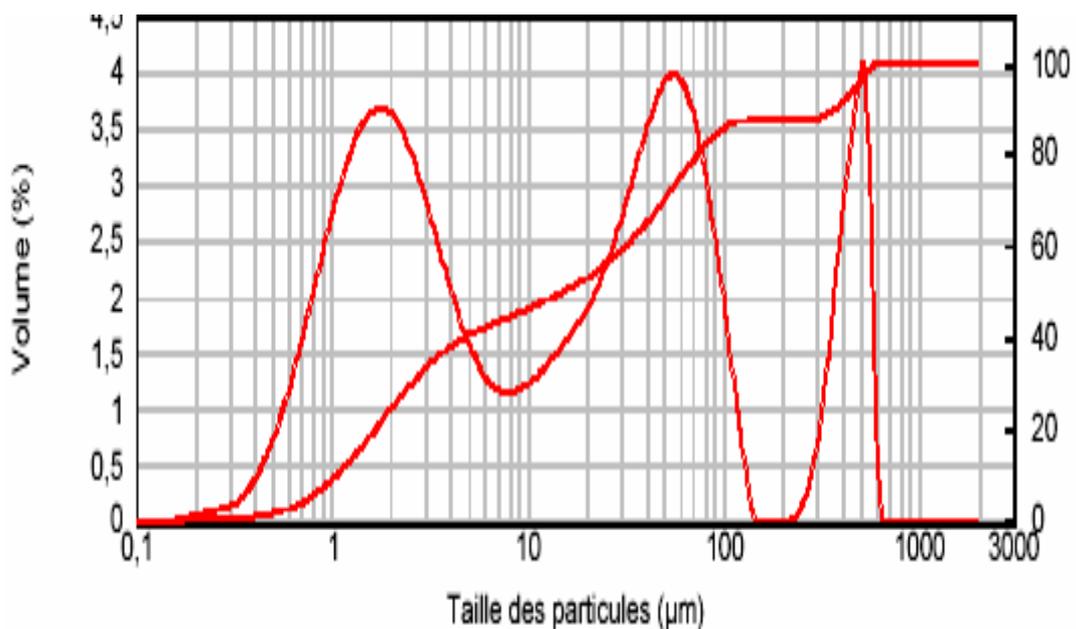


Figure III.14b : Distribution granulométrique du résidu sec broyé et lessivé de l'échantillon **OMK-II**

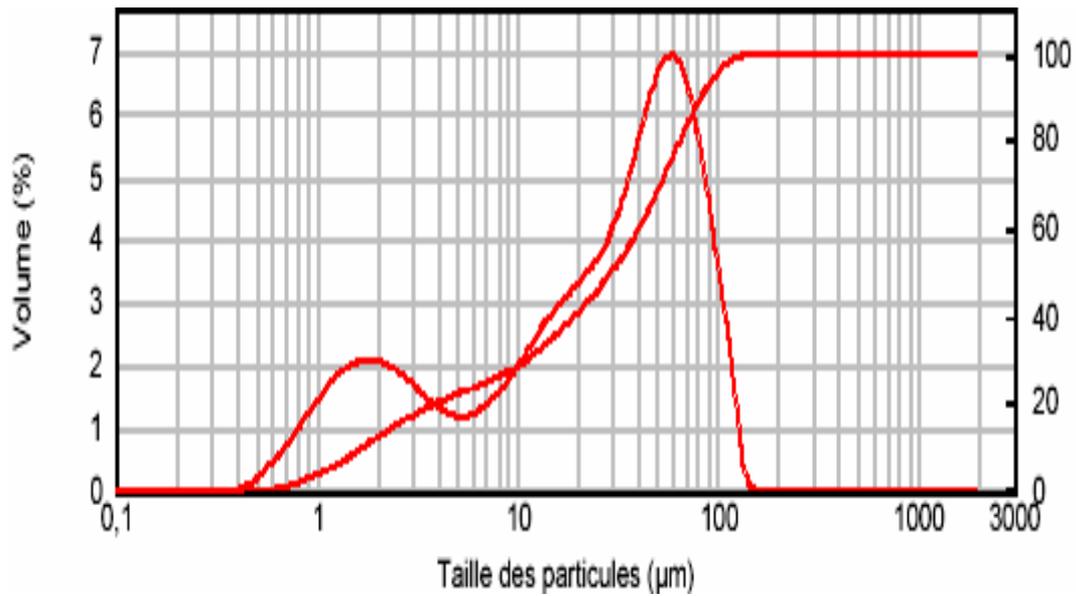


Figure III.14c: Distribution granulométrique du résidu sec broyé et lessivé de l'échantillon **OGS**

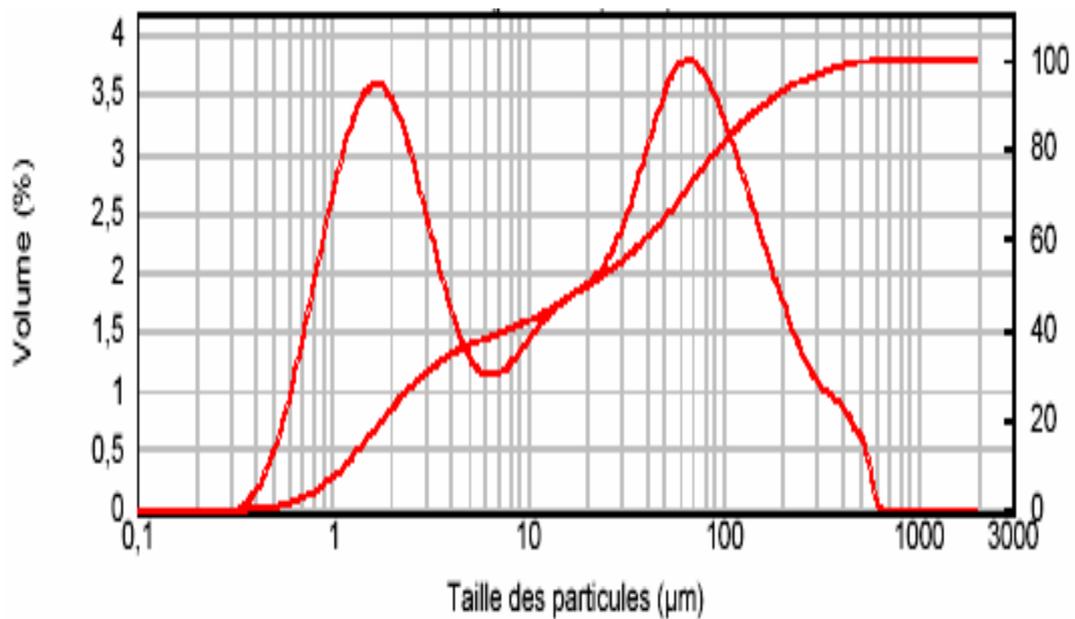


Figure III.14d: Distribution granulométrique du résidu sec broyé et lessivé de l'échantillon **OBK**

La granulométrie laser des résidus secs lessivés de diatomites broyées révèle une distribution bimodale des particules. Il est à noter que l'allure de la deuxième courbe de distribution est plus importante. Cela signifie que le lessivage acide a engendré une élévation de la quantité des particules fines. Ces particules fines sont de l'ordre de 100nm environ. Ces mêmes particules se sont agglomérées à leur tour pour former de grosses particules.

III.4.2.2 - Analyse par diffraction RX

Les résultats de diffraction RX des résidus secs lessivés de diatomites broyées sont rapportés par les **Figures III.15a à III.15f** et résumés dans le **Tableau III.13**.

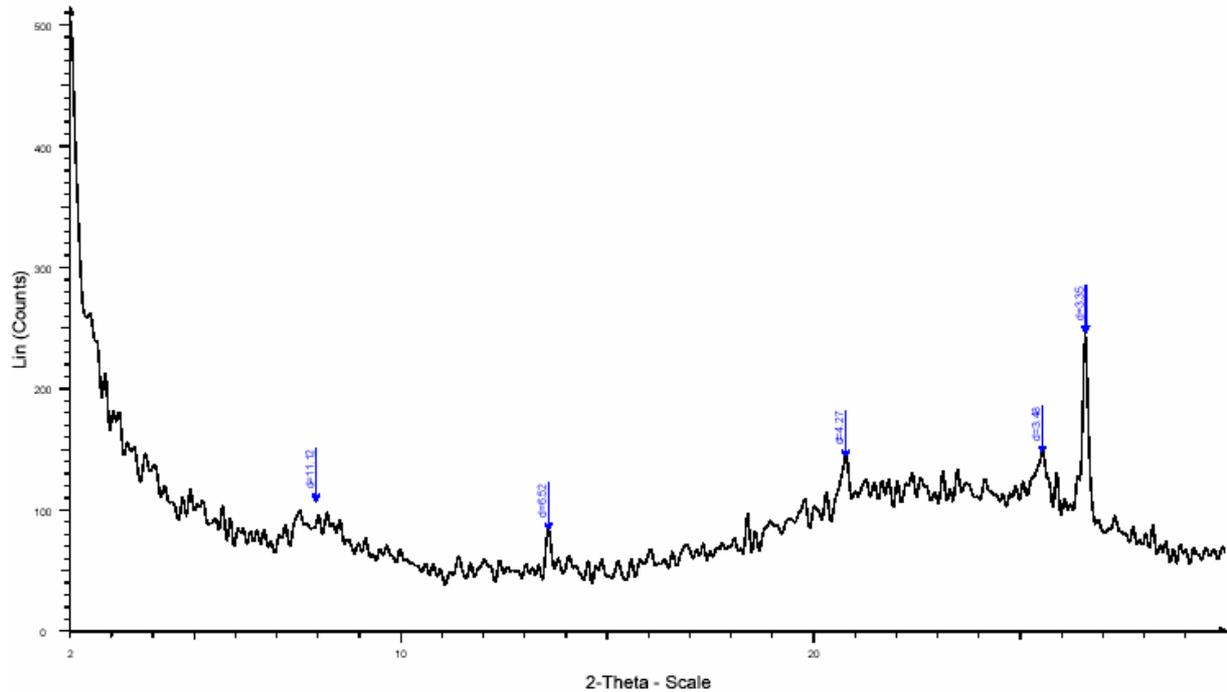


Figure III.15a : Diffractogramme du résidu sec lessivé de l'échantillon GS_A broyé

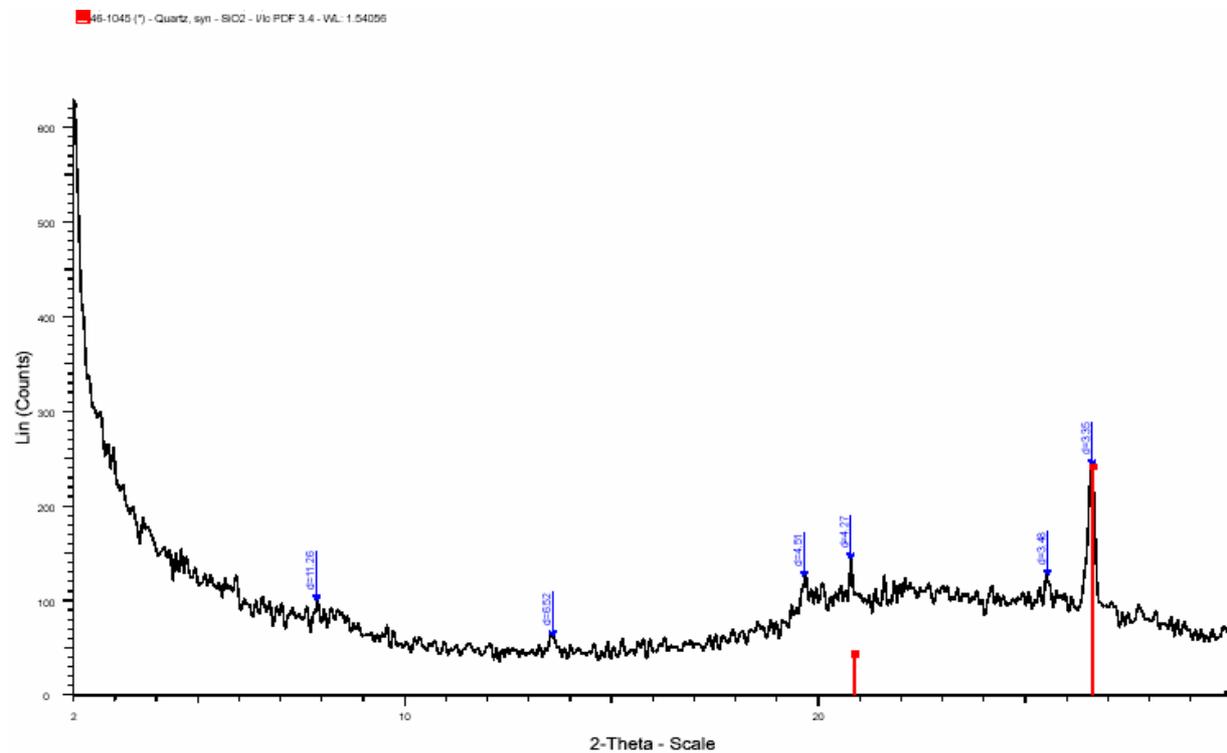


Figure III.15b : Diffractogramme du résidu sec lessivé de l'échantillon GS_B broyé

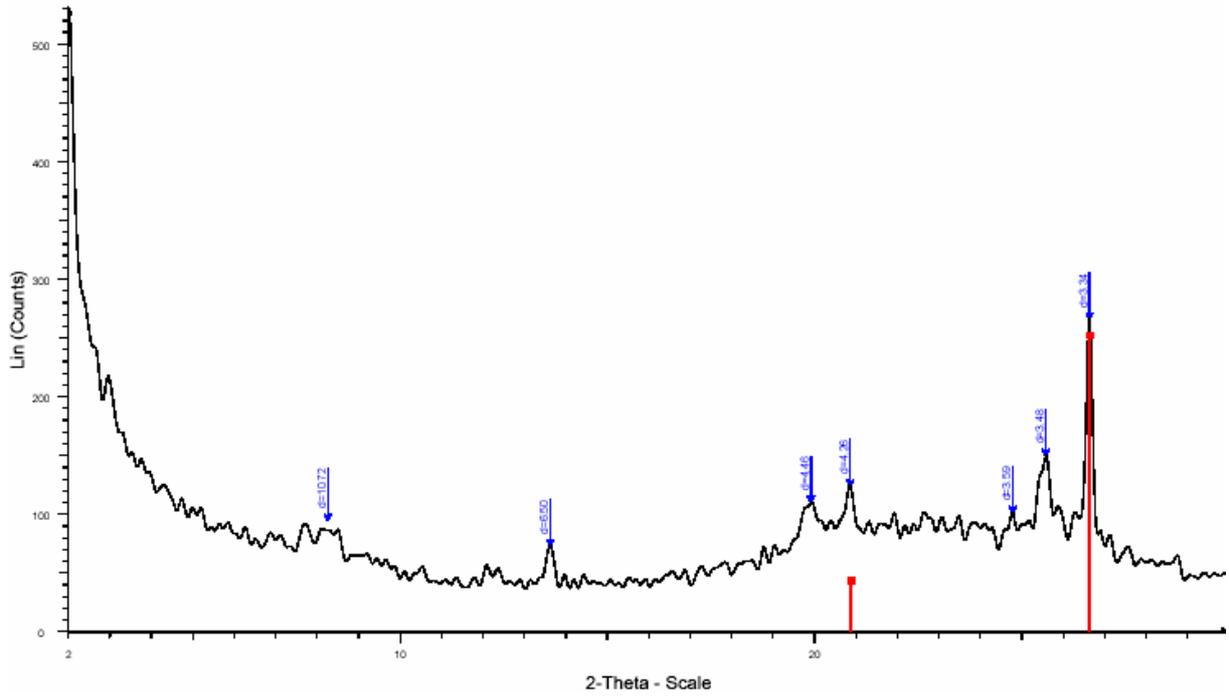


Figure III.15c : Diffractogramme du résidu sec lessivé de l'échantillon **OMK-I** broyé

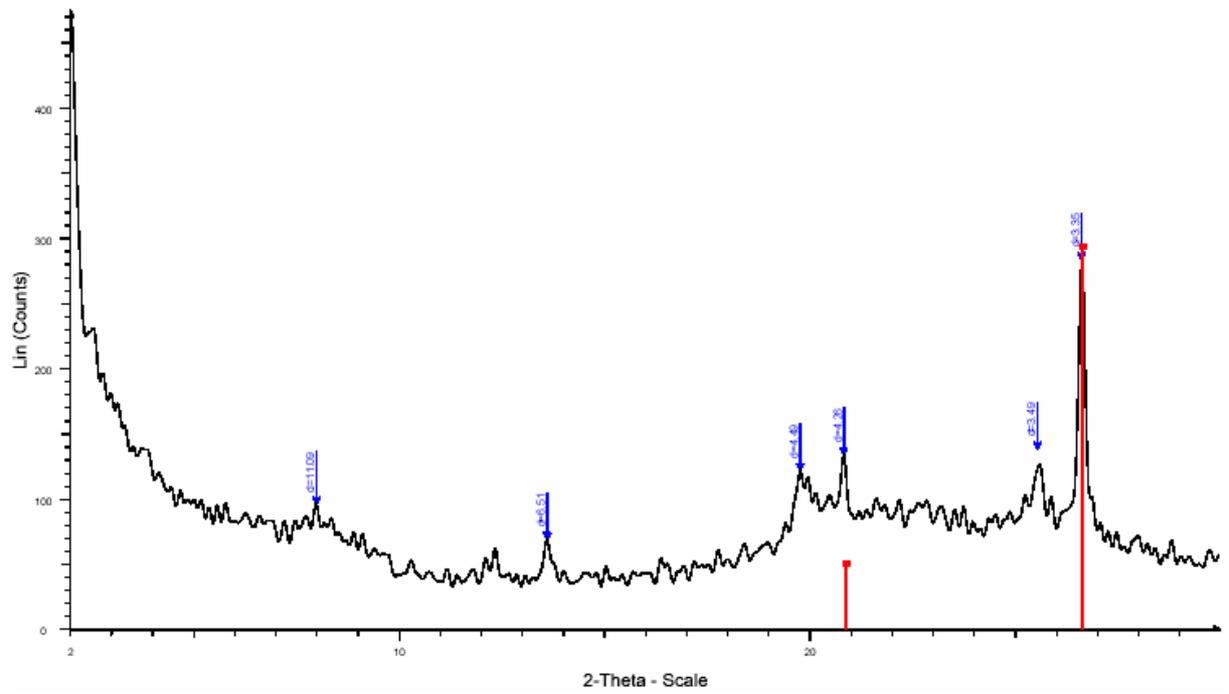


Figure III.15d : Diffractogramme du résidu sec lessivé de l'échantillon **OMK-II** broyé

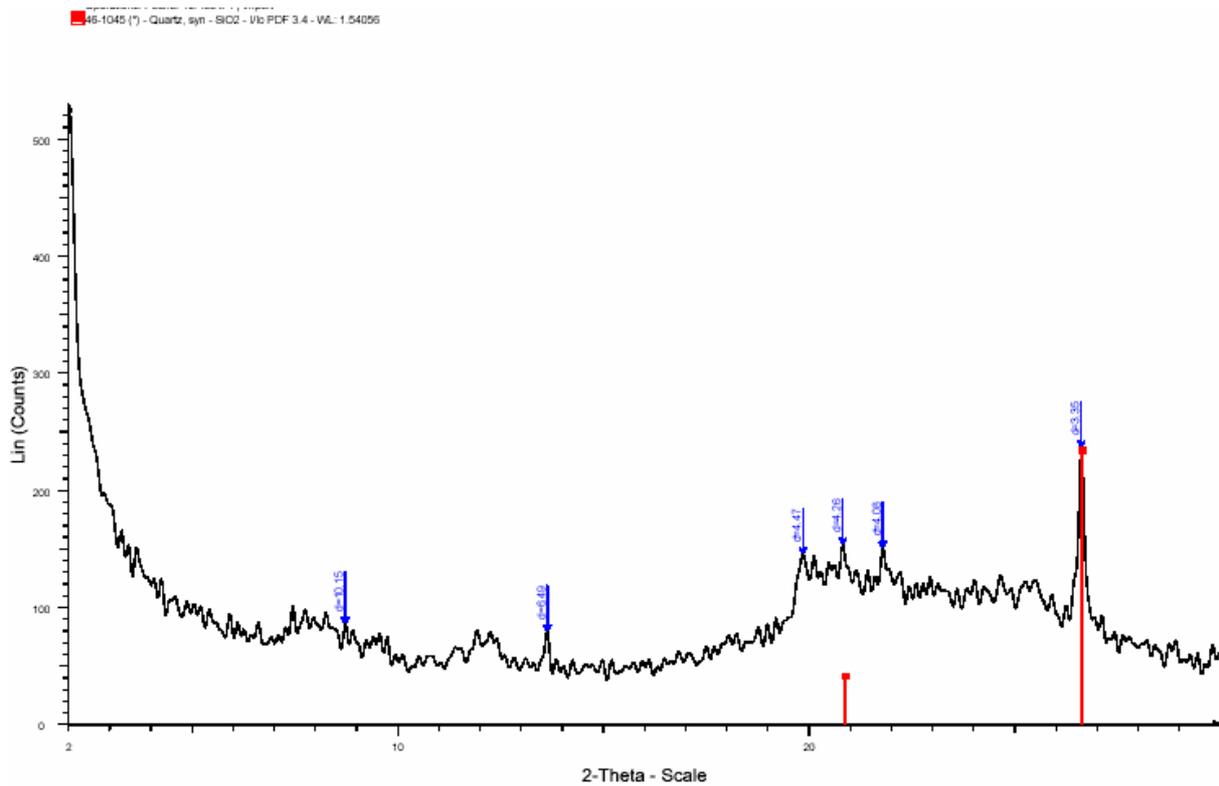


Figure III.15e : Diffractogramme du résidu sec lessivé de l'échantillon **OGS** broyé

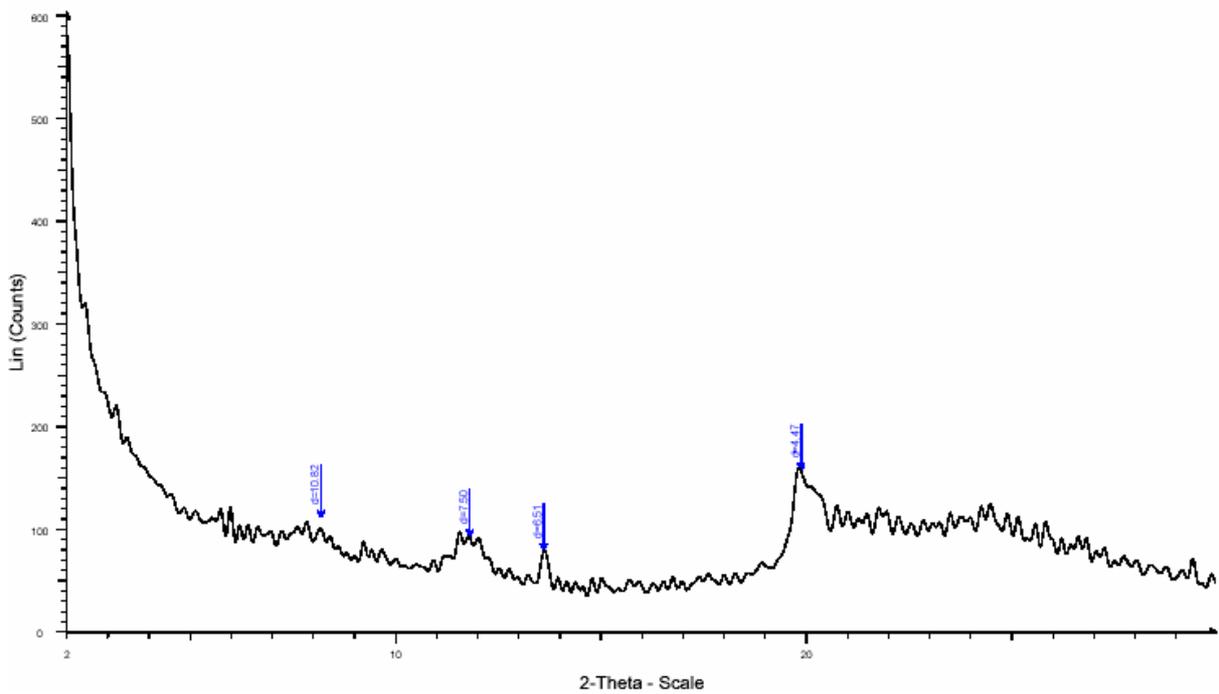


Figure III.15f : Diffractogramme du résidu sec lessivé de l'échantillon **OBK** broyé

Tableau III.13 : Principaux minéraux de constitution des résidus secs lessivés de diatomites broyées et révélés par diffraction R-X

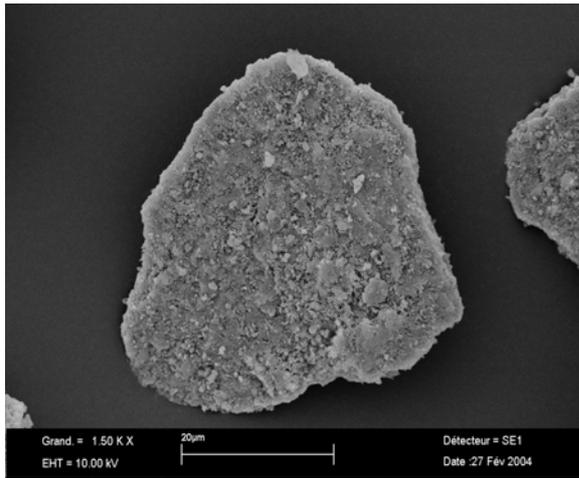
Echantillons	Minéraux non argileux								Minéraux argileux	
	Quartz (%)	Calcite (%)	Dolomite (%)	Feldspaths (%)	Gypse (%)	Halite (%)	Cristobalite (%)	SiO ₂ amorphe (%)	Kaolinite (%)	Halloysite (%)
(GSA) les.	-	-	-	-	-	-	-	99,99	-	-
(GSB) les.	-	-	-	-	-	-	-	99,99	-	-
(OMK-I) les.	-	-	-	-	-	-	-	99,99	-	-
(OMK-II) les.	-	-	-	-	-	-	-	99,99	-	-
(OGS) les.	-	-	-	-	-	-	-	99,99	-	-
(OBK) les.	-	-	-	-	-	-	-	99,99	-	-

Les résultats obtenus montrent un accroissement du taux des teneurs en silices amorphes dans tous les résidus secs lessivés de diatomites broyées. Par ailleurs, on remarque une absence totale des minéraux argileux et non argileux.

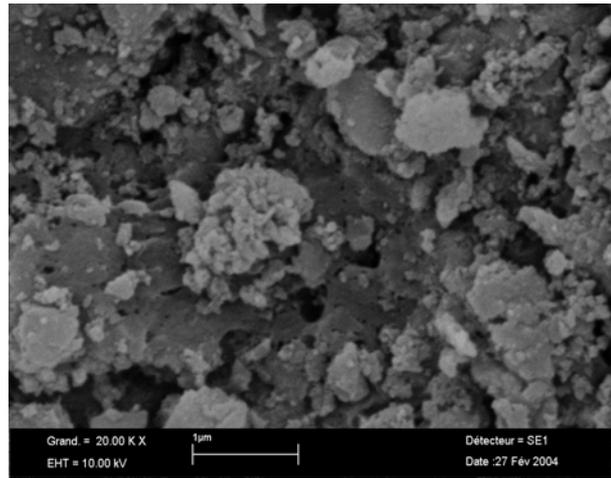
III.4.2.3 - Analyse par microscopie électronique à balayage

L'observation des résidus secs lessivés de diatomites broyées au MEB est rapportée par la Planche I.

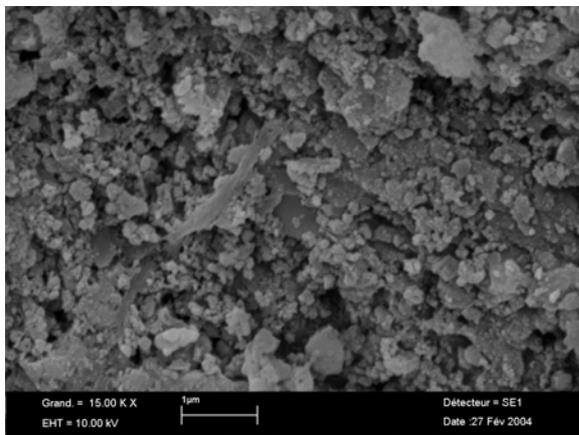
La microscopie électronique à balayage révèle bien que les résidus secs lessivés de diatomites broyées sont sous forme d'agrégats (voir photos de la planches I). Ainsi, c'est la plus fine particules **P₁** (planche I ; photo : **f**), qui s'agglomère pour former des agrégats.



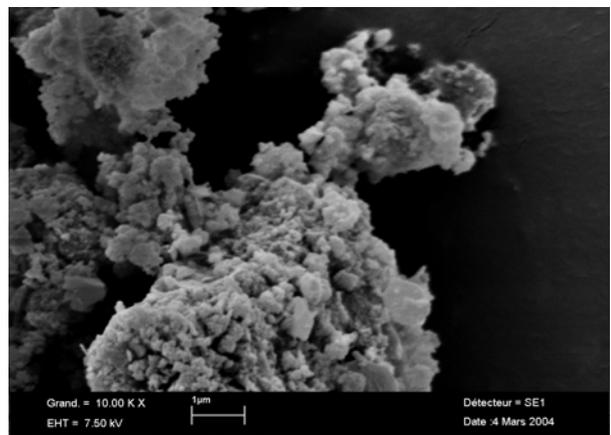
Grand=1500X (a)



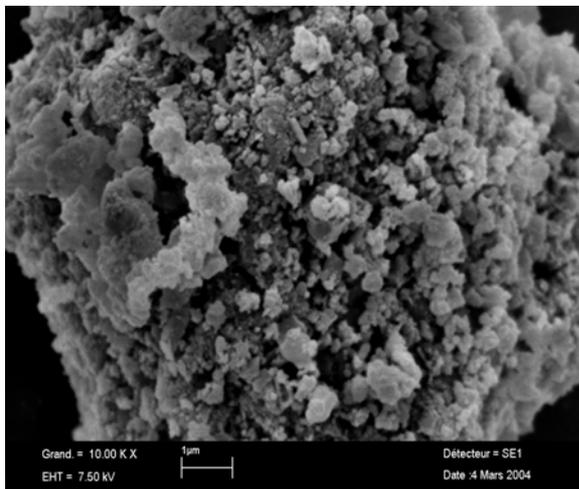
Grand=20 000X (b)



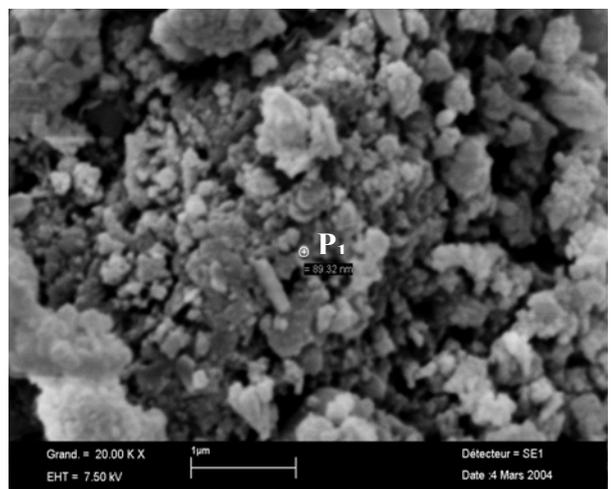
Grand=15 000X (c)



Grand=10 000X (d)



Grand=10 000X (e)



Grand=20 000X (f)

Fragments de résidus secs lessivés de diatomites broyées de l'échantillon GS_A de Sig

(f) : P_1 : particule de taille 80,32 nm.

III.4.2.4 - Analyse par fluorescence X

Les résultats de fluorescence X des résidus secs lessivés de diatomites broyées, obtenus sont regroupés dans les **Tableaux III.14** et **III.15**.

Tableau III.14: Constitution des résidus secs broyées et lessivés de diatomites des gisements de Sig

Composés Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)
(GS _A) _{les.}	69,51	14,91	0,15	<0,01	0,38	0,014	0,23	0,26	0,016	0,221	0,034
(GS _B) _{les.}	67,79	12,32	1,54	0,54	1,95	0,019	0,21	0,69	0,084	0,249	0,035
Composés Echantillons	SO ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	Rb ₂ O (%)	PbO (%)	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	PAF (%)	Total (%)
(GS _A) _{les.}	0,04	0,0086	0,0023	<0,001	0,0011	<0,001	0,0011	<0,001	0,0326	14,00	99,78
(GS _B) _{les.}	0,03	0,0076	0,0042	<0,001	<0,001	0,0032	0,0021	<0,001	0,0611	14,50	99,93

Tableau III.15: Constitution des résidus secs broyées et lessivés de diatomites des gisements de Ouillis

Composés Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)
(OMK-I) _{les.}	58,30	27,19	0,77	0,02	1,89	0,015	0,32	0,73	0,024	0,283	0,033
(OMK-II) _{les.}	63,11	21,71	1,06	<0,01	2,39	0,017	0,42	0,95	0,013	0,366	0,032
(OGS) _{les.}	70,58	15,78	0,44	<0,01	0,40	0,013	0,23	0,49	0,060	0,588	0,032
(OBK) _{les.}	65,60	11,80	3,55	0,12	0,14	0,012	0,27	0,17	0,074	0,648	0,025
Composés Echantillons	SO ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	Rb ₂ O (%)	PbO (%)	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	PAF (%)	Total (%)
(OMK-I) _{les.}	0,04	0,0079	0,0054	0,0011	<0,001	0,0025	0,0018	<0,001	0,2626	10,50	100,40
(OMK-II) _{les.}	0,12	0,0080	0,0077	0,0039	<0,001	0,0015	0,0018	<0,001	0,2964	10,00	100,48
(OGS) _{les.}	0,09	0,0085	0,0070	<0,001	<0,001	0,0036	0,0027	<0,001	0,2496	11,00	99,95
(OBK) _{les.}	0,04	0,0077	0,0112	0,0255	<0,001	<0,001	0,0028	0,0018	0,2757	17,50	100,27

Des résultats de la fluorescence X, on relève globalement, un enrichissement remarquable des teneurs en SiO₂ pour tous les résidus secs broyées, lessivés et lavés. Par ailleurs et pour tous les échantillons, nous avons noté un accroissement significatif des teneurs en Al₂O₃. Cela résulte probablement de la dissolution aisée des sites d'oxydes d'aluminium dans l'acide chlorhydrique à chaud [58]. Aussi, il faut relever une diminution notable de la teneur en impuretés d'oxydes minéraux avec quasi absence de métaux lourds.

III.4.2.5 - Analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (modèle B.E.T)

Les mesures des surfaces spécifiques des résidus secs de diatomites broyées ont été effectuées à l'aide d'un porosimètre à gaz ASAP 2010M de marque Micromeritics.

Tableau III.16 : Surfaces spécifiques des résidus secs lessivés et lavés de diatomites broyées

Echantillons	$S_{B,E.T}$ (m ² /g)
(GS _A) _{les.}	253,51
(GS _B) _{les.}	197,67
(OMK-I) _{les.}	94,12
(OMK-II) _{les.}	102,79
(OGS) _{les.}	81,46
(OBK) _{les.}	266,55

Les résidus secs lessivés et lavés de diatomites broyées à 200 heures montrent, comme le rapporte le **tableau III.16**, des valeurs de surfaces spécifiques élevées. Elles sont de l'ordre de 82 à 267 m²/g. Cela est probablement dû à l'élimination massive des impuretés antérieurement présentes à la surface des particules de silice [59]. Les isothermes d'adsorption-désorption montre que la procédure de lessivage acide n'a pas eu un effet notable sur la régularité de la texture de macropores.

III.5- Conclusions

L'identification et l'optimisation des paramètres de broyage ont permis de convertir la silice cristalline en silice amorphe par amorphisation de l' α -quartz présent dans les diatomites étudiées. Les résidus secs de diatomites broyées sont constitués de fines particules et leur granulométrie paraît plus homogène. En outre, ils sont totalement amorphes avec quasi absence des minéraux argileux et non argileux. Le lessivage à l'acide chlorhydrique a permis l'élimination totale des minéraux présents à la surface.

Chapitre quatrième

Elaboration des gels de silice à base des diatomites étudiées

Elaboration des gels de silice à base des diatomites étudiées

Pour l'élaboration de gels de silice à base des diatomites étudiées, nous utilisons le procédé sol-gel. Ce procédé est une méthode chimique de synthèse de matériaux au cours de laquelle on provoque l'apparition de micelles dans un solvant, et puis, l'agrégation de ces micelles en un réseau solide ramifié qui occupe tout l'espace disponible au sein du solvant. Ainsi, le gel obtenu peut être défini comme un réseau solide, minéral ou organique, tridimensionnel, ramifié, plus ou moins ténu, baigné par un solvant liquide qui peut être aqueux ou non [60]. Après la formation du gel, des liaisons continuent de se former. Le gel est toujours en évolution. On parle ainsi de vieillissement du gel [60-61]. Dans le cas de la silice, la condensation peut se poursuivre encore plusieurs jours à température ambiante. Au fur et à mesure que le gel grandit, le réseau devient plus rigide. Il se contracte, en expulsant le liquide présent à l'intérieur des pores, emprisonné pendant la polymérisation. Le gel devient moins poreux et plus dur. Enfin, le séchage du gel par évaporation conduit à un matériau amorphe appelé *xérogel* [60-61]. En 1919, W. A. Patrick a breveté la production du gel de silice par le procédé sol-gel [3]. Dans ce brevet, cette méthode de préparation consiste à reprécipiter la silice amorphe des silicates de sodium par une solution d'acide chlorhydrique à 10% [3,62].

Dans ce travail, deux gels de silice sont préparés. Ces gels sont obtenus par reprécipitation des solutions de silicates de sodium issues du broyage et de dissolution des résidus secs lessivés de diatomites broyées. Ces dernières solutions de silicates de sodium résultent de l'attaque directe à la soude et à chaud des résidus secs lessivés [10].

IV.1- Elaboration des solutions de silicates de sodium à base des résidus lessivés de diatomites broyées et leur caractérisation

La préparation des solutions de silicates de sodium à base de résidus secs lessivés de diatomites broyées a nécessité une attaque alcaline à chaud avec une solution de soude NaOH [10]. Cette attaque a été menée selon les mécanismes et les réactions mises en jeu lors de la dissolution de la silice en milieu basique tout en tenant compte de l'influence de la quantité initiale de silice introduite sur la quantité de silice dissoute de résidus secs lessivés de diatomites broyées [63-64].

Lorsqu'une solution d'hydroxyde alcalin est mélangée à la silice, plusieurs réactions chimiques, entrent en jeu [63] :

- Réaction de dissolution de la silice



- Réaction d'ionisation des espèces silicatées



- Réaction de condensation des espèces silicatées



F. GABORIAUD et al [63] ont bien décrit l'évolution de la quantité de silice dissoute et du pH en fonction de la quantité de silice initialement introduite. Il en résulte que dans une solution d'hydroxyde de sodium à 6% soit 1,5 mole/L, la dissolution de la silice atteint son maximum pour une quantité de silice initiale introduite de 3,1 mole/L (voir **Figure IV.1**).

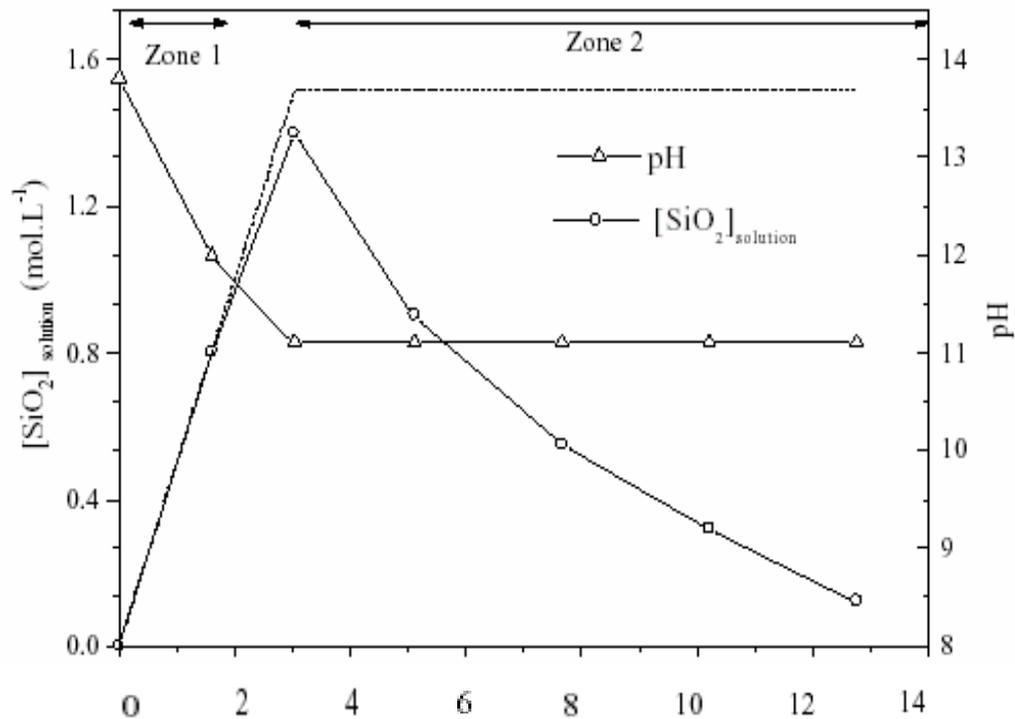


Figure IV.1 : Evolution de la quantité de silice dissoute et du pH en fonction de la quantité de silice introduite initialement dans une solution de soude de concentration 1,5 mole/L [63]

La courbe d'évolution de la quantité de silice dissoute et du pH fait apparaître deux zones bien distinctes selon la quantité de silice introduite initialement. La première zone correspond à la dissolution complète de la silice. Cette dissolution est accompagnée d'une diminution de pH, c'est-à-dire une consommation des ions hydroxydes, lorsque la quantité de silice introduite augmente. Les équilibres d'ionisation (b), (c) et de condensation (d) entraînent une consommation du monomère neutre formé à partir de la réaction de dissolution (a) provoquant ainsi une diminution du pH [63]. La deuxième zone correspond à une dissolution partielle de la silice introduite. Elle se traduit par une diminution de la quantité de silice dissoute lorsque la quantité de silice initiale augmente. Il y a par conséquent coexistence entre la solution et un solide non dissout (silice résiduelle). L'augmentation du nombre de liaisons silanols lorsque la quantité initiale de silice augmente implique une consommation plus grande des ions hydroxydes. Comme le pH est constant dans cette partie, la quantité d'ions hydroxydes restant pour dissoudre la silice est de plus en plus faible provoquant ainsi la diminution de la quantité de silice dissoute [63]. Il faut signaler, que la courbe en pointillé correspond à la courbe de solubilité.

IV.1.1- Protocole de préparation des silicates de sodium

Les solutions de silicates de sodium ont été préparées par ajouts de petites quantités à partir d'un échantillon de 3g de résidu sec lessivé de diatomites broyées. Rappelons que la granulométrie de ce dernier est prise inférieure à 25 μ m, favorisant ainsi la dissolution de la silice en milieu alcalin. Le volume de solution de NaOH à 6% requis pour l'attaque de 3g d'échantillon est de 15,3mL. Les solutions de silicates de sodium résultantes sont de couleur marron nègre.

IV.1.2- Résultats et discussion

Le volume de silicate de sodium recueilli dans 100g de résidu sec lessivé de diatomites broyées pour chaque échantillon est rapporté dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1 : Propriétés de Na₂SiO₃ de dissolution des résidus secs lessivés de diatomites broyées.

Echantillon	V _{Na₂SiO₃} recueilli (L)	C (g/L)
(GS _A) _{les.}	0,38	2,30
(GS _B) _{les.}	0,99	1,14
(OMK-I) _{les.}	0,93	1,43
(OMK-II) _{les.}	0,96	1,51
(OGS) _{les.}	0,48	1,47
(OBK) _{les.}	0,88	1,82

Le **Tableau IV.1** indique que les volumes de silicates de sodium de dissolution des résidus secs lessivés sont plus importants par rapport à ceux du filtrat de broyage à l'exception de l'échantillon GS_A. Les particules des silices des résidus lessivés de diatomites broyées sont très fines, de l'ordre du nanomètre, et les paramètres opératoires tels que la température et la concentration de l'attaque alcaline sont différents.

IV.1.3- Caractérisation rhéologique des solutions de silicates de sodium obtenues

Les propriétés rhéologiques des solutions de silicates de sodium de dissolution des résidus secs lessivés de diatomites broyées, ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre du type C-VOR de Bohlin. Le protocole opératoire suivi est identique à celui indiqué dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus par gisement sont rapportés dans les **Tableaux IV.2, IV.3a, IV.3b** et les **Figures IV.2 et IV.3**.

Tableau IV.2: Contraintes des solutions de silicate de sodium de dissolution des diatomites de Sig

Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)		Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)	
	GS _A T= 25°C	GS _B T= 25°		GS _A T= 25°C	GS _B T= 25°
3,01E+00	2,12E-03	1,52E-02	2,27E+02	5,20E-01	4,61E-01
7,96E+00	1,47E-02	1,51E-02	2,32E+02	5,32E-01	4,68E-01
1,30E+01	2,31E-02	2,87E-02	2,37E+02	5,34E-01	4,67E-01
1,79E+01	3,35E-02	3,52E-02	2,42E+02	5,40E-01	4,85E-01
2,29E+01	4,11E-02	3,12E-02	2,47E+02	5,56E-01	4,93E-01
2,79E+01	5,78E-02	4,30E-02	2,52E+02	5,54E-01	4,87E-01
3,29E+01	6,06E-02	5,48E-02	2,57E+02	5,63E-01	4,92E-01
3,79E+01	6,92E-02	5,79E-02	2,62E+02	5,68E-01	4,96E-01
4,29E+01	7,90E-02	6,70E-02	2,67E+02	5,75E-01	4,99E-01
4,80E+01	8,12E-02	8,19E-02	2,72E+02	5,86E-01	5,08E-01
5,30E+01	1,02E-01	7,62E-02	2,77E+02	5,91E-01	5,16E-01
5,78E+01	1,07E-01	9,03E-02	2,82E+02	5,95E-01	5,14E-01
6,28E+01	1,16E-01	1,03E-01	2,87E+02	6,08E-01	5,27E-01
6,78E+01	1,25E-01	1,01E-01	2,92E+02	6,20E-01	5,39E-01
7,29E+01	1,34E-01	1,06E-01	2,97E+02	6,13E-01	5,49E-01
7,79E+01	1,41E-01	1,23E-01	3,02E+02	6,27E-01	5,46E-01
8,29E+01	1,48E-01	1,30E-01	3,07E+02	6,41E-01	5,58E-01
8,79E+01	1,70E-01	1,29E-01	3,12E+02	6,64E-01	5,75E-01
9,28E+01	1,75E-01	1,38E-01	3,17E+02	6,60E-01	5,71E-01
9,78E+01	1,92E-01	1,46E-01	3,22E+02	6,60E-01	5,79E-01
1,03E+02	1,90E-01	1,61E-01	3,27E+02	6,73E-01	5,94E-01
1,08E+02	2,05E-01	1,69E-01	3,32E+02	6,87E-01	5,88E-01
1,13E+02	2,23E-01	1,84E-01	3,37E+02	7,06E-01	6,01E-01
1,18E+02	2,28E-01	1,96E-01	3,42E+02	7,08E-01	6,11E-01
1,23E+02	2,63E-01	2,14E-01	3,47E+02	7,20E-01	6,13E-01
1,28E+02	2,83E-01	2,47E-01	3,52E+02	7,24E-01	6,10E-01
1,33E+02	3,05E-01	2,52E-01	3,57E+02	7,41E-01	6,37E-01
1,38E+02	3,07E-01	2,60E-01	3,62E+02	7,43E-01	6,43E-01
1,43E+02	1,41E-01	2,72E-01	3,67E+02	7,56E-01	6,54E-01
1,48E+02	3,46E-01	2,91E-01	3,72E+02	7,83E-01	6,54E-01
1,53E+02	3,59E-01	3,07E-01	3,77E+02	7,79E-01	6,72E-01
1,58E+02	3,82E-01	3,33E-01	3,82E+02	7,81E-01	6,73E-01
1,63E+02	4,17E-01	3,50E-01	3,87E+02	8,04E-01	6,82E-01
1,68E+02	4,36E-01	3,69E-01	3,92E+02	8,09E-01	6,96E-01
1,73E+02	4,33E-01	3,69E-01	3,97E+02	8,17E-01	7,02E-01
1,78E+02	4,47E-01	3,85E-01	4,02E+02	8,24E-01	7,00E-01
1,83E+02	4,55E-01	4,06E-01	4,07E+02	8,45E-01	7,30E-01
1,88E+02	4,74E-01	4,08E-01	4,12E+02	8,53E-01	7,27E-01
1,93E+02	4,75E-01	4,11E-01	4,17E+02	8,57E-01	7,40E-01
1,98E+02	4,95E-01	4,13E-01	4,22E+02	8,81E-01	7,57E-01
2,03E+02	5,01E-01	4,22E-01	4,27E+02	8,87E-01	7,65E-01
2,08E+02	4,95E-01	4,30E-01	4,32E+02	8,86E-01	8,04E-01
2,13E+02	5,05E-01	4,50E-01	4,37E+02	8,99E-01	7,90E-01
2,17E+02	5,13E-01	4,47E-01	4,39E+02	9,05E-01	7,87E-01
2,22E+02	5,29E-01	4,54E-01	4,47E+02	9,25E-01	7,95E-01

Tableau IV.3a : Contraintes des solutions de silicate de sodium de dissolution des diatomites de Ouillis

Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)		Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)	
	OMK-I T= 25°C	OMK-II T= 25°		OMK-I T= 25°C	OMK-II T= 25°
3,01E+00	7,80E-03	7,42E-03	2,27E+02	4,93E-01	4,47E-01
7,96E+00	1,18E-02	1,35E-02	2,32E+02	4,96E-01	4,67E-01
1,30E+01	2,31E-02	1,75E-02	2,37E+02	5,01E-01	4,73E-01
1,79E+01	3,22E-02	2,81E-02	2,42E+02	4,97E-01	4,67E-01
2,30E+01	3,47E-02	3,74E-02	2,47E+02	5,06E-01	4,82E-01
2,79E+01	4,40E-02	4,86E-02	2,52E+02	5,18E-01	4,80E-01
3,29E+01	4,83E-02	4,89E-02	2,57E+02	5,16E-01	4,89E-01
3,79E+01	6,07E-02	5,10E-02	2,62E+02	5,19E-01	5,00E-01
4,29E+01	6,53E-02	6,36E-02	2,67E+02	5,31E-01	5,03E-01
4,80E+01	7,68E-02	6,88E-02	2,72E+02	5,50E-01	4,93E-01
5,28E+01	9,22E-02	7,41E-02	2,77E+02	5,42E-01	5,07E-01
5,78E+01	9,03E-02	8,77E-02	2,82E+02	5,58E-01	5,24E-01
6,29E+01	1,06E-01	9,04E-02	2,87E+02	5,71E-01	5,19E-01
6,78E+01	1,11E-01	9,77E-02	2,92E+02	5,73E-01	5,22E-01
7,29E+01	1,16E-01	1,08E-01	2,97E+02	5,78E-01	5,29E-01
7,79E+01	1,35E-01	1,12E-01	3,02E+02	5,94E-01	5,50E-01
8,29E+01	1,35E-01	1,15E-01	3,07E+02	5,86E-01	5,41E-01
8,79E+01	1,40E-01	1,24E-01	3,12E+02	6,05E-01	5,48E-01
9,28E+01	1,50E-01	1,34E-01	3,17E+02	6,06E-01	5,49E-01
9,78E+01	1,67E-01	1,38E-01	3,22E+02	6,13E-01	5,72E-01
1,03E+02	1,75E-01	1,56E-01	3,27E+02	6,27E-01	5,80E-01
1,08E+02	1,79E-01	1,80E-01	3,32E+02	6,38E-01	5,84E-01
1,13E+02	2,05E-01	1,74E-01	3,37E+02	6,52E-01	5,92E-01
1,18E+02	2,11E-01	1,89E-01	3,42E+02	6,53E-01	6,09E-01
1,23E+02	2,37E-01	2,19E-01	3,47E+02	6,65E-01	6,12E-01
1,28E+02	2,73E-01	2,40E-01	3,52E+02	6,70E-01	6,07E-01
1,33E+02	2,86E-01	2,54E-01	3,57E+02	6,84E-01	6,17E-01
1,38E+02	2,96E-01	2,57E-01	3,62E+02	7,07E-01	6,20E-01
1,43E+02	2,91E-01	2,77E-01	3,67E+02	6,89E-01	6,44E-01
1,48E+02	2,94E-01	2,81E-01	3,72E+02	7,11E-01	6,44E-01
1,53E+02	3,30E-01	2,97E-01	3,77E+02	7,25E-01	6,60E-01
1,58E+02	3,52E-01	3,31E-01	3,82E+02	7,35E-01	6,61E-01
1,63E+02	3,87E-01	3,69E-01	3,87E+02	7,28E-01	6,78E-01
1,68E+02	3,78E-01	3,66E-01	3,92E+02	7,42E-01	6,82E-01
1,73E+02	3,87E-01	3,65E-01	3,97E+02	7,45E-01	7,43E-01
1,78E+02	4,12E-01	3,89E-01	4,02E+02	7,76E-01	7,06E-01
1,83E+02	4,22E-01	3,83E-01	4,07E+02	7,76E-01	7,12E-01
1,88E+02	4,24E-01	3,92E-01	4,12E+02	8,00E-01	7,22E-01
1,93E+02	4,31E-01	4,14E-01	4,17E+02	7,95E-01	7,22E-01
1,98E+02	4,54E-01	4,05E-01	4,22E+02	8,18E-01	7,37E-01
2,03E+02	4,58E-01	4,22E-01	4,27E+02	8,29E-01	7,44E-01
2,08E+02	4,59E-01	4,28E-01	4,32E+02	8,27E-01	7,57E-01
2,13E+02	4,70E-01	4,35E-01	4,37E+02	8,41E-01	7,64E-01
2,17E+02	4,70E-01	4,41E-01	4,42E+02	8,60E-01	7,80E-01
2,22E+02	4,81E-01	4,58E-01	4,47E+02	8,60E-01	7,79E-01

Tableau IV.3b : Contraintes des solutions de silicate de sodium de dissolution des diatomites de Ouillis

Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)		Gradient de vitesse (1/s)	Contrainte (Pa)	
	OGS T= 25°C	OBK T= 25°		OGS T= 25°C	OBK T= 25°
3,01E+00	7,58E-03	1,35E-03	2,27E+02	5,00E-01	5,17E-01
7,96E+00	1,63E-02	1,69E-02	2,32E+02	5,17E-01	5,11E-01
1,30E+01	2,36E-02	2,08E-02	2,37E+02	5,16E-01	5,14E-01
1,79E+01	3,37E-02	3,28E-02	2,42E+02	5,24E-01	5,25E-01
2,29E+01	3,86E-02	4,07E-02	2,47E+02	5,30E-01	5,30E-01
2,79E+01	4,67E-02	4,54E-02	2,52E+02	5,41E-01	5,46E-01
3,29E+01	5,63E-02	5,30E-02	2,57E+02	5,38E-01	5,40E-01
3,79E+01	6,79E-02	6,98E-02	2,62E+02	5,50E-01	5,45E-01
4,29E+01	7,16E-02	1,14E-01	2,67E+02	5,59E-01	5,54E-01
4,79E+01	8,56E-02	8,79E-02	2,72E+02	5,66E-01	5,66E-01
5,28E+01	9,41E-02	9,05E-02	2,77E+02	5,65E-01	5,69E-01
5,78E+01	1,00E-01	9,67E-02	2,82E+02	5,78E-01	5,70E-01
6,29E+01	1,05E-01	1,06E-01	2,87E+02	5,84E-01	5,93E-01
6,79E+01	1,13E-01	1,13E-01	2,92E+02	6,00E-01	5,90E-01
7,29E+01	1,24E-01	1,19E-01	2,97E+02	6,09E-01	6,08E-01
7,79E+01	1,41E-01	1,37E-01	3,02E+02	6,22E-01	6,14E-01
8,29E+01	1,42E-01	1,52E-01	3,07E+02	6,27E-01	6,18E-01
8,79E+01	1,55E-01	1,53E-01	3,12E+02	6,36E-01	6,32E-01
9,28E+01	1,65E-01	1,69E-01	3,17E+02	6,46E-01	6,35E-01
9,78E+01	1,64E-01	1,66E-01	3,22E+02	6,48E-01	6,38E-01
1,03E+02	1,87E-01	2,22E-01	3,27E+02	6,56E-01	6,69E-01
1,08E+02	1,85E-01	1,87E-01	3,32E+02	6,84E-01	6,61E-01
1,13E+02	2,09E-01	2,01E-01	3,37E+02	6,74E-01	6,77E-01
1,18E+02	2,06E-01	2,20E-01	3,42E+02	6,93E-01	6,92E-01
1,23E+02	2,46E-01	2,32E-01	3,47E+02	6,94E-01	6,90E-01
1,28E+02	2,73E-01	2,69E-01	3,52E+02	7,10E-01	7,09E-01
1,33E+02	2,83E-01	2,84E-01	3,57E+02	7,23E-01	7,07E-01
1,38E+02	2,96E-01	3,06E-01	3,62E+02	7,43E-01	7,12E-01
1,43E+02	3,02E-01	3,09E-01	3,67E+02	7,47E-01	7,33E-01
1,48E+02	3,15E-01	3,33E-01	3,72E+02	7,55E-01	7,56E-01
1,53E+02	3,40E-01	3,52E-01	3,77E+02	7,68E-01	7,66E-01
1,58E+02	3,61E-01	3,65E-01	3,82E+02	7,66E-01	7,61E-01
1,63E+02	3,97E-01	3,92E-01	3,87E+02	7,79E-01	7,78E-01
1,68E+02	4,22E-01	4,13E-01	3,92E+02	7,95E-01	7,92E-01
1,73E+02	4,24E-01	4,09E-01	3,97E+02	8,05E-01	7,93E-01
1,78E+02	4,26E-01	4,27E-01	4,02E+02	8,06E-01	8,12E-01
1,83E+02	4,52E-01	4,34E-01	4,07E+02	8,31E-01	8,22E-01
1,88E+02	4,56E-01	4,47E-01	4,12E+02	8,36E-01	8,21E-01
1,93E+02	4,56E-01	4,46E-01	4,17E+02	8,50E-01	8,26E-01
1,98E+02	4,58E-01	4,66E-01	4,22E+02	8,62E-01	8,34E-01
2,03E+02	4,96E-01	4,74E-01	4,27E+02	8,78E-01	8,58E-01
2,08E+02	4,83E-01	4,84E-01	4,32E+02	8,80E-01	8,76E-01
2,13E+02	4,88E-01	4,76E-01	4,37E+02	8,94E-01	8,78E-01
2,17E+02	4,85E-01	4,83E-01	4,42E+02	9,02E-01	8,91E-01
2,22E+02	5,02E-01	5,04E-01	4,47E+02	9,05E-01	9,09E-01

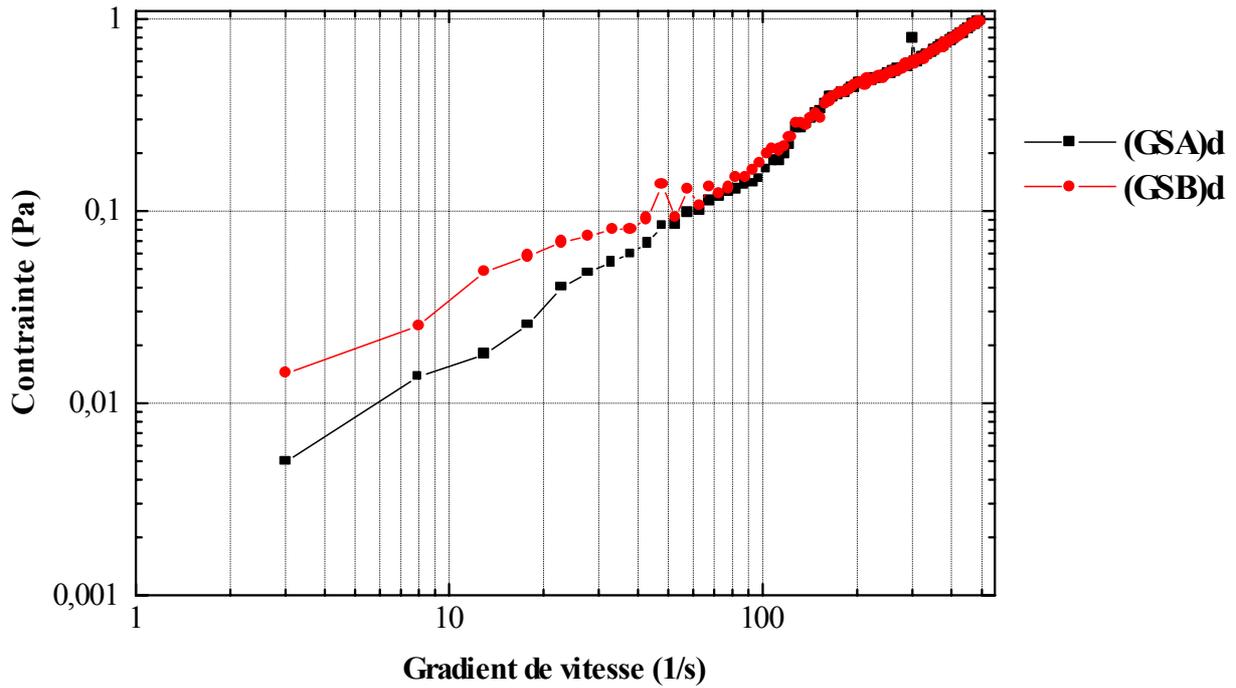


Figure IV.2: Courbes d'écoulement en régime permanent des solutions de silicates de sodium de dissolution des résidus secs de diatomites broyées ($T=25^{\circ}\text{C}$)

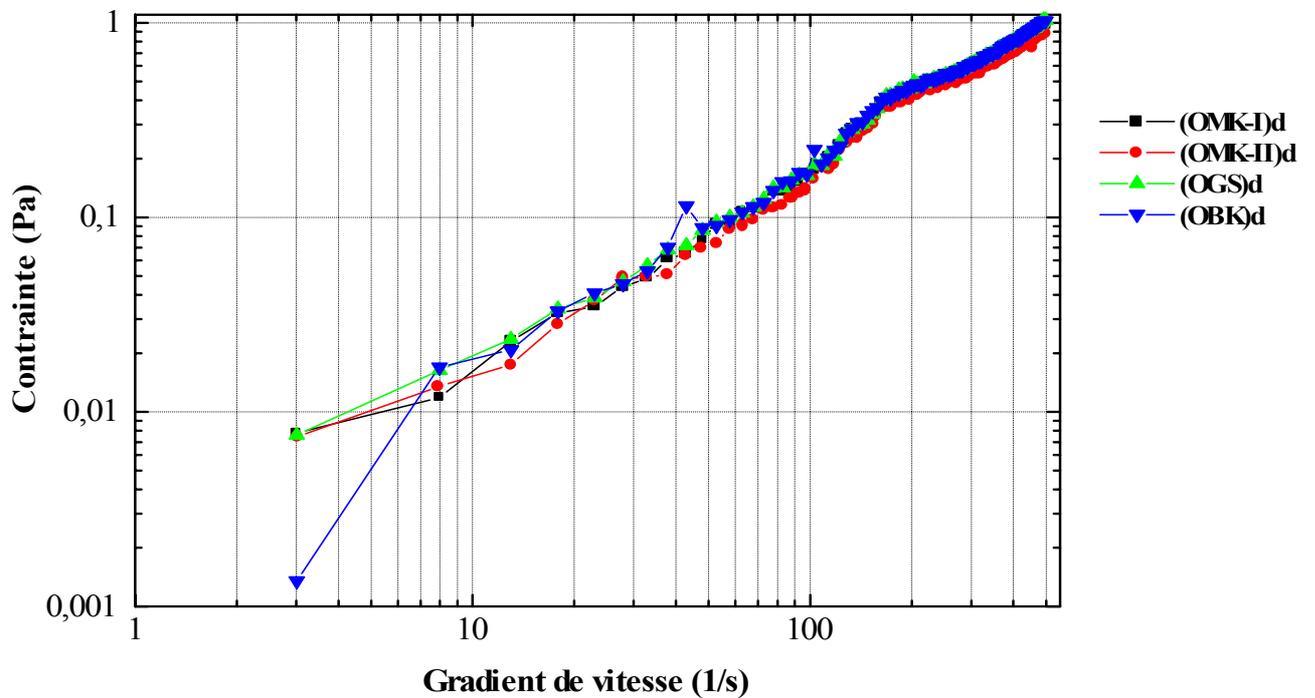


Figure IV.3: Courbes d'écoulements en régime permanent des solutions de silicates de sodium de dissolution des résidus secs de diatomites de Ouillis broyées ($T=25^{\circ}\text{C}$)

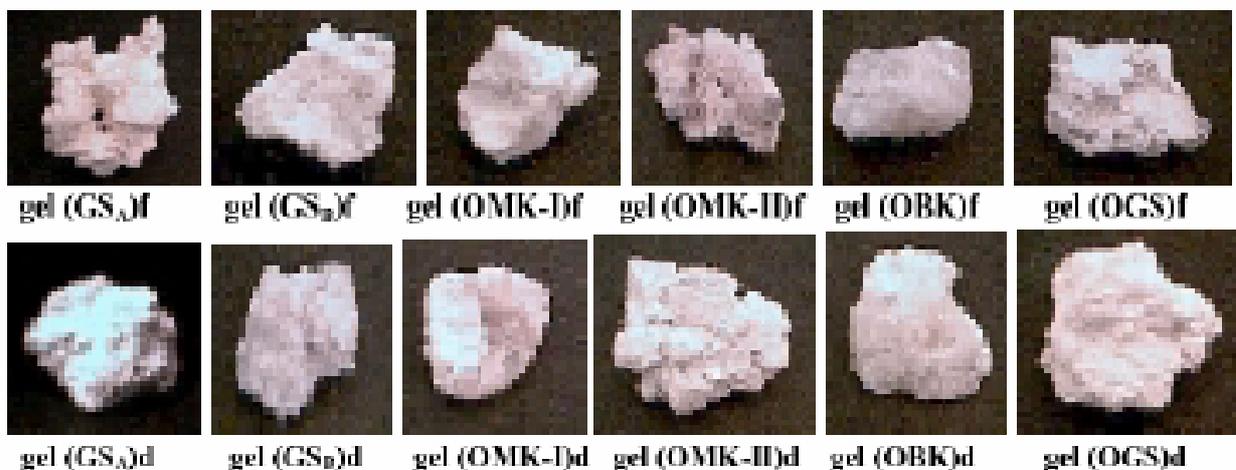
Le comportement rhéologique des solutions de silicate de sodium issues de la dissolution des résidus secs lessivés de diatomites broyées est décrit par les **Figures IV.2** et **IV.3**. Il en ressort que ces derniers, ont un comportement Newtonien lorsque le gradient de vitesse augmente. L'écart moyen de la viscosité se situe entre $1,78.10^{-3}$ et $2,08.10^{-3}$ Pa.s.

IV.2- Essais d'élaboration de gels de silice

Des solutions Na_2SiO_3 ou filtrat issues du broyage de 200heures et de l'attaque des résidus secs lessivés de diatomites broyées à la soude à 6%, deux différents gels de silice ont été élaborés et caractérisés. Rappelons que ces gels sont obtenus par reprecipitation à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 10%. Ces gels sont des silices amorphes [4,63].

IV.2.1- Procédure expérimentale

Dans 10 mL de solution Na_2SiO_3 agitée manuellement et après contrôle du pH, il est ajouté à l'aide d'une burette par incrément de 0,5mL, une solution d'HCl à 10 % jusqu'à l'apparition d'une substance blanche monolithe. Cette opération est poursuivie jusqu'à reprecipitation entière du gel de silice. Lors de cette opération, il faut signaler que les particules de gel de silice se dépose régulièrement en monocouche ou monolithe. Ensuite et après contrôle à nouveau du pH, la solution obtenu est placée durant sept jours dans un flacon en polyvinyle pour y subir un vieillissement. Le gel de silice ainsi obtenu est séparé pour être séché dans une étuve régulant la température 40 à 60°C [65]. Les fragments compacts de gel de silice recueillis, voir **FigureIV.4**, sont réduits en poudre à l'aide d'un mortier en céramique, séché à 100°C et caractérisés par différentes techniques analytiques.



FigureIV.4: Fragments de gels de silice à base de diatomites de Sig et de Ouillis.

IV.2.2- Résultats et discussion

Les quantités de xérogels de silice obtenues, à base des différentes solutions de silicates de sodium, sont rapportées dans les **Tableau IV.4** et **IV.5**.

Tableau IV.4 : Quantités de xérogels de silices à base de Na_2SiO_3 du filtrat de broyage

Echantillon	V_{HCl} (mL)	Q_g (g)	(pH) _f	(pH) _v	Re (%)
GS_A	2,20	0,64	11,00	11,01	75
GS_B	3,50	0,61	11,00	09,78	66
OMK-I	1,90	1,79	11,00	11,23	35
OMK-II	1,70	1,26	11,00	11,14	47
OGS	3,40	0,70	09,00	09,40	72
OBK	1,50	0,35	11,00	11,19	35

V_{HCl} : volume d'HCl dépensé pour obtenir du gel de silice.

Q_g : Quantité de xérogel de silice obtenue dans 10mL de Na_2SiO_3 .

(pH)_f : pH du gel au moment de sa formation.

(pH)_v : pH du gel après vieillissement.

Re : Rendement massique des silices de reprecipitation.

Tableau IV.5 : Quantités de xérogels de silices à base de Na_2SiO_3 des résidus de broyage

Echantillon	V_{HCl} (mL)	Q_g (g)	(pH) _f	(pH) _v	Re (%)
GS_A	3,50	1,15	11,00	11,02	11
GS_B	3,20	0,65	11,00	10,74	16
OMK-I	3,90	0,80	11,00	10,44	14
OMK-II	3,85	0,87	11,70	10,64	19
OGS	4,00	1,24	11,00	9,49	17
OBK	3,80	0,93	11,70	11,16	10

V_{HCl} : volume d'HCl dépensé pour obtenir du gel de silice.

Q_g : Quantité de xérogel de silice obtenue dans 10mL de Na_2SiO_3 .

(pH)_f : pH du gel au moment de sa formation.

(pH)_v : pH du gel après vieillissement.

Re : Rendement massique des silices de reprecipitation.

Durant le titrage de la solution de silicate de sodium à l'acide chlorhydrique à 10%, les silices de réprécipitation se forment selon la réaction suivante :



Les rendements massiques des silices réprécipitées pour chacun des échantillons peuvent être aisément calculés selon la réaction (e).

D'après la réaction (e), 1 mole de Na_2SiO_3 donne 1 mole de SiO_2 . Connaissant la masse molaire des deux composés, la concentration de silicate de sodium (donnée dans les **Tableaux III.2** et **IV.1**) et son volume prélevé ($V_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}=10\text{mL}$), on pourra calculer la masse théorique des silices réprécipitées pour chaque échantillon. Le rendement massique est exprimé par le rapport de la masse expérimentale obtenue sur la masse théorique.

Les **Tableaux IV.4** et **IV.5** indiquent que les rendements massiques en silices réprécipitées à base de filtrat de broyage sont beaucoup plus importants par rapport à ceux obtenus par dissolution des résidus de broyage. Cela est probablement dû à la concentration des solutions de silicate de sodium qui est élevée dans les filtrats de broyage. Par ailleurs, on relève que les quantités de xérogels de silice à base de filtrat de broyage sont élevées, à l'exception de l'échantillon OMK-I, par rapport à celles des xérogels de dissolution des résidus de broyage. Enfin, les valeurs des pH des gels obtenus montrent que les gels obtenus sont des gels friables (voir **Figure I.4**).

IV.3- Caractérisation des xérogels de silice obtenus

L'emploi des xérogels de silice obtenus nécessite impérativement leur caractérisation. A cet égard, nous avons utilisé la granulométrie laser, la diffraction-RX, la fluorescence X, la microscopie électronique à balayage, la mesure de surface par B.E.T et la rhéologie.

IV.3.1- Caractérisation des xérogels de silice à base de filtrat de broyage

Les appareils et les protocoles opératoires utilisés pour la caractérisation des xérogels de silice sont identiques à ceux indiqués dans le chapitre précédent.

IV.3.1.1- Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique des xérogels de silice, à base de filtrat de broyage, est donnée aussi bien sous forme numérique que sous forme graphique.

IV.3.1.1.1- Résultats et discussion

Les résultats obtenus par gisement sont rapportés dans les **Tableaux IV.6, IV.7** et par les **Figures IV.5a, IV.5b** et **IV.6a à IV.6d**.

Tableau IV.6: Granulométrie des xérogels de silice à base de filtrat de broyage des diatomites de Sig

Parametres Echantillons	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	d(4.3)
	Fines particules (μm)	Diametre médian (μm)	Grosses particules (μm)	Diametre moyen (μm)
Xg(GS_A) f	3,52	32,81	120,79	49,25
Xg(GS_B) f	5,32	60,23	203,66	84,30

Tableau IV.7: Granulométrie des xérogels de silice à base de filtrat de broyage de diatomites Ouillis

Parametres Echantillons	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	d(4.3)
	Fines particules (μm)	Diametre médian (μm)	Grosses particules (μm)	Diametre moyen (μm)
Xg(OMK-I)f	3,58	72,38	229,63	96,13
Xg(OMK-II)f	5,38	82,40	232,78	101,88
Xg(OGS)f	5,16	56,70	188,58	79,33
Xg(OBK)f	6,62	56,35	206,47	83,53

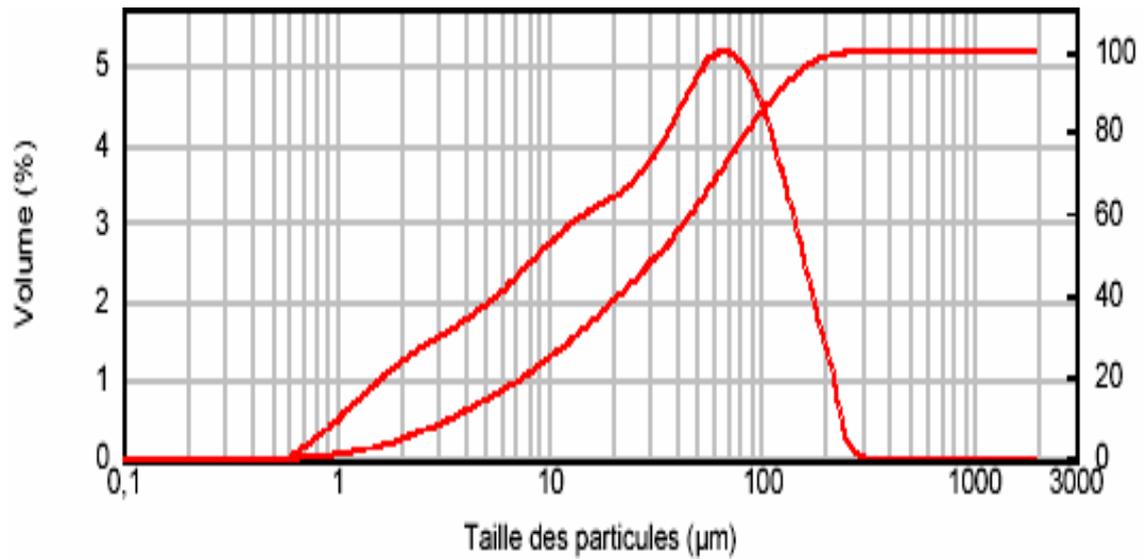


Figure IV.5a : Distribution granulométrique du xérogel de silice à base de filtrat de broyage de GS_A

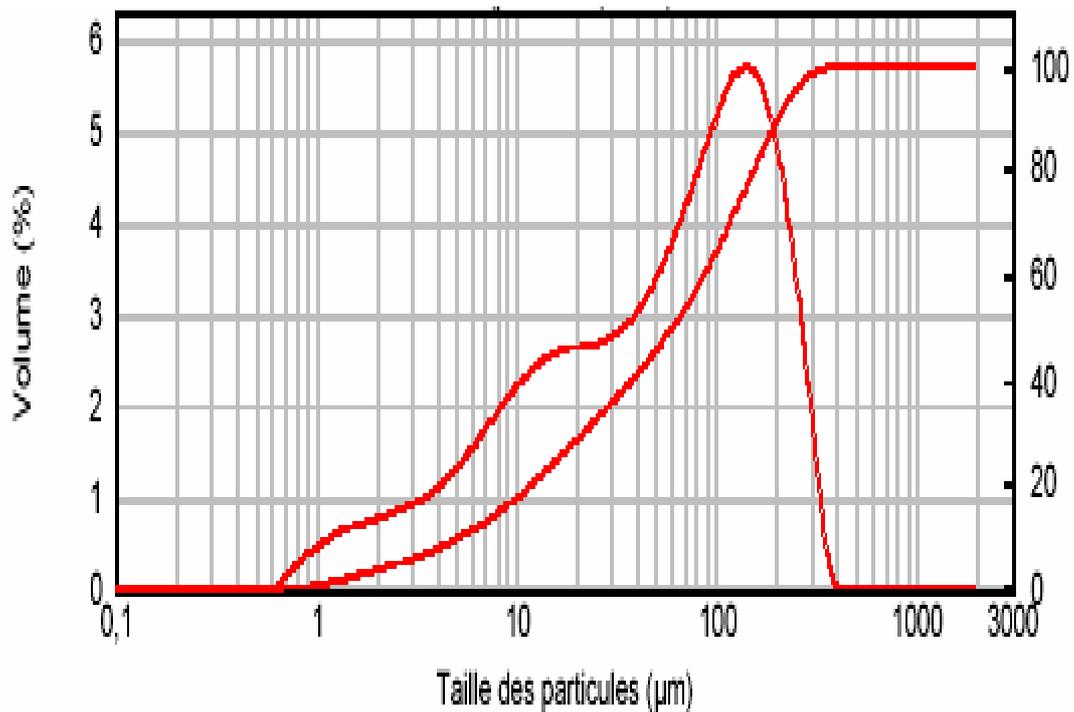


Figure IV.5b: Distribution granulométrique du xérogel de silice à base de filtrat de broyage de GS_B

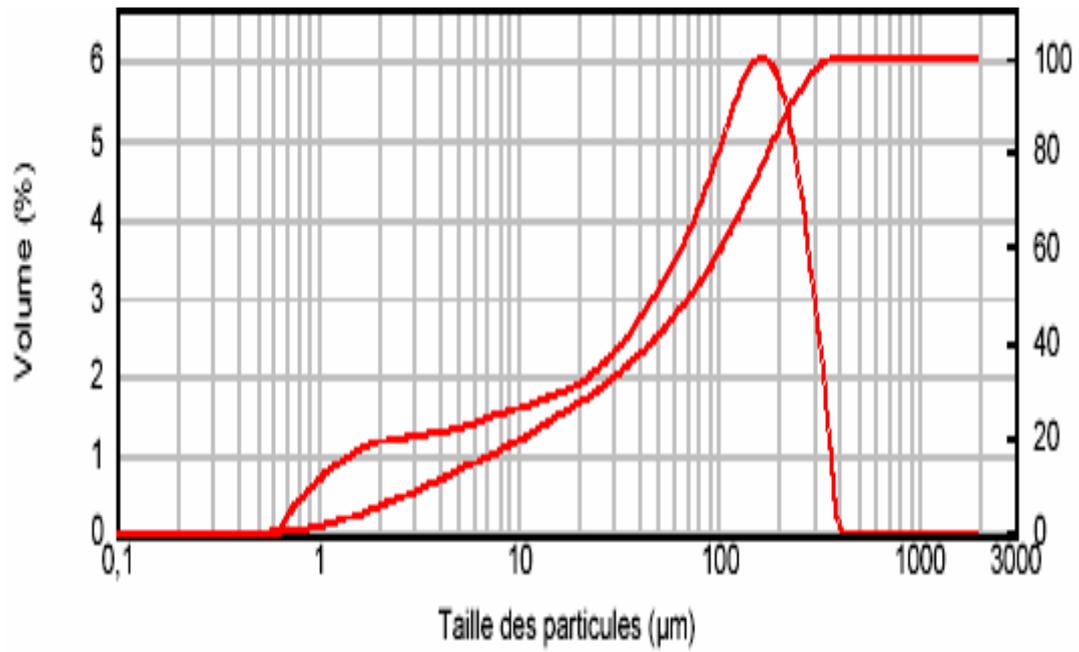


Figure IV.6a: Distribution granulométrique de xérogel de silice à base de filtrat de broyage de **OMK-I**

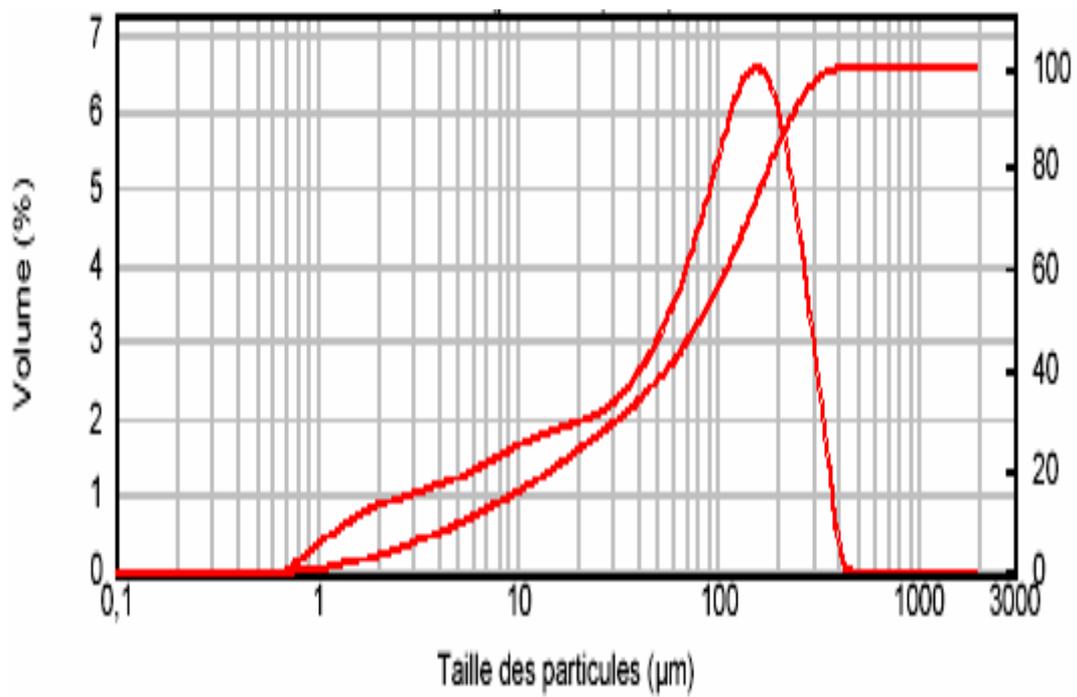


Figure IV.6b : Distribution granulométrique de xérogel de silice à base de filtrat de broyage de **OMK-II**

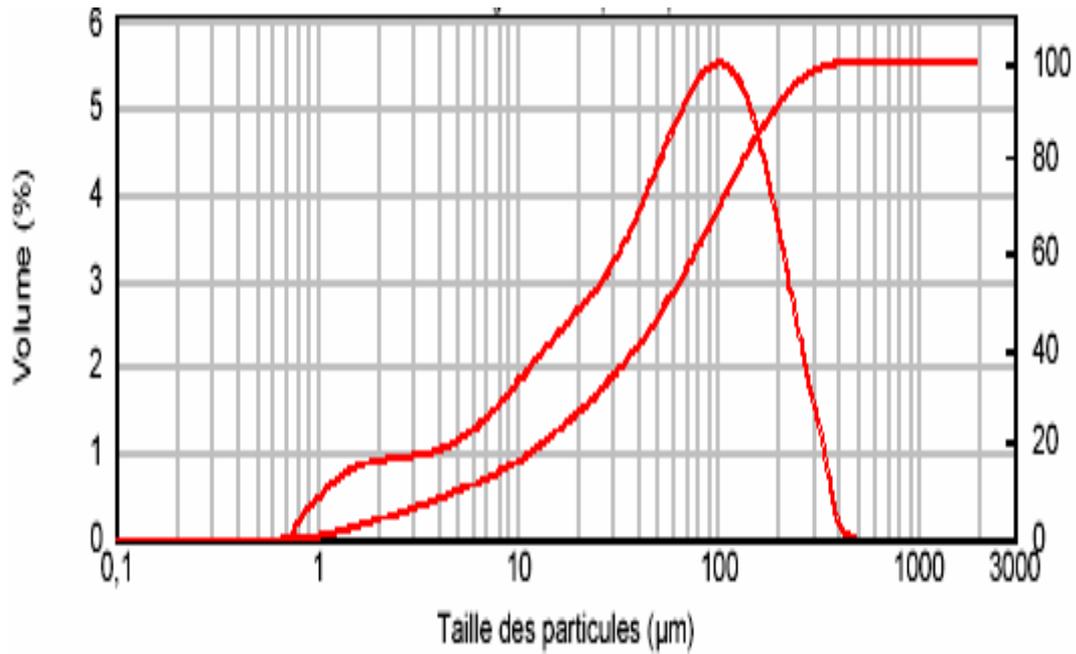


Figure IV.6c : Distribution granulométrique de xérogel de silice à base de filtrat de broyage de **OGS**

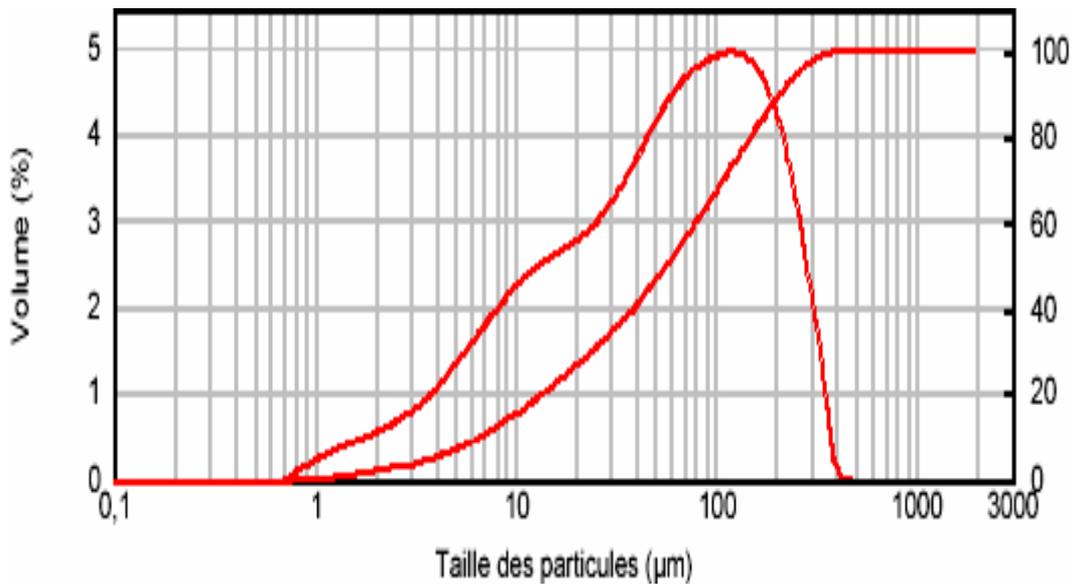


Figure IV.6d : Distribution granulométrique du xérogel de silice à base de filtrat de broyage de **OBK**

Les xérogels de silice obtenus à base de filtrat de broyage ont une distribution monomodale des particules à diamètre moyen élevé. Cela est dû probablement à l'agglomération des fines particules de silice. Ces particules de silice seraient tellement fines, soit de l'ordre du nanomètre, qu'elles ont engendrées leur agglomération en agrégats.

IV.3.1.2- Analyse par diffraction RX

Les résultats obtenus par gisement sont représentés par les **Figures IV.7a à IV.7f** et regroupés dans le **Tableau IV.8**.

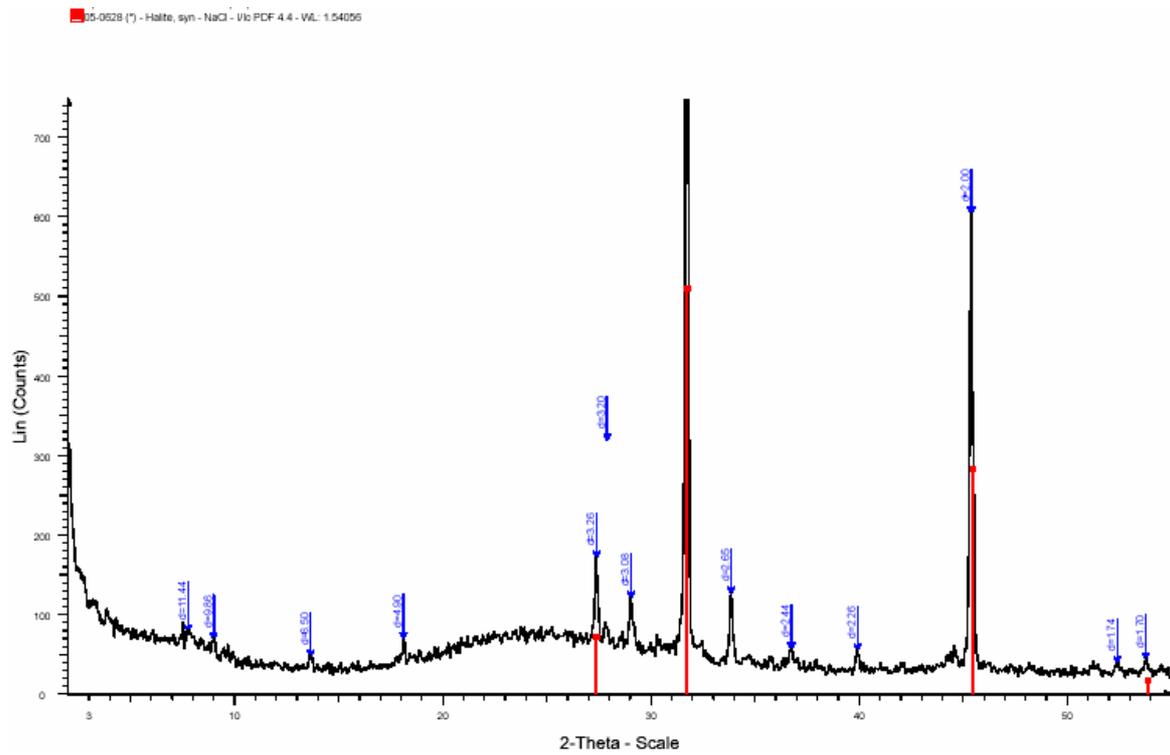


Figure IV.7a : Diffractogramme de xérogel de silice à base de filtrat de broyage de l'échantillon GS_A

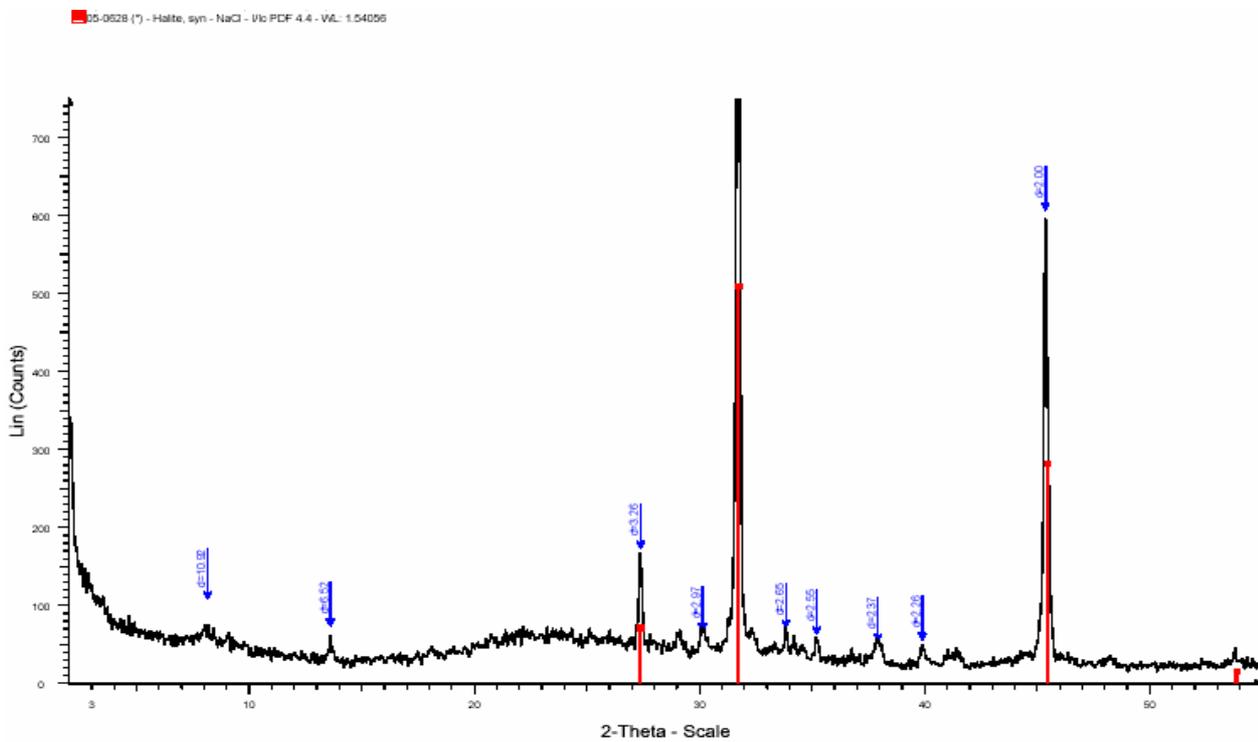


Figure IV.7b: Diffractogramme de xérogel de silice à base de filtrat de broyage de l'échantillon GS_B

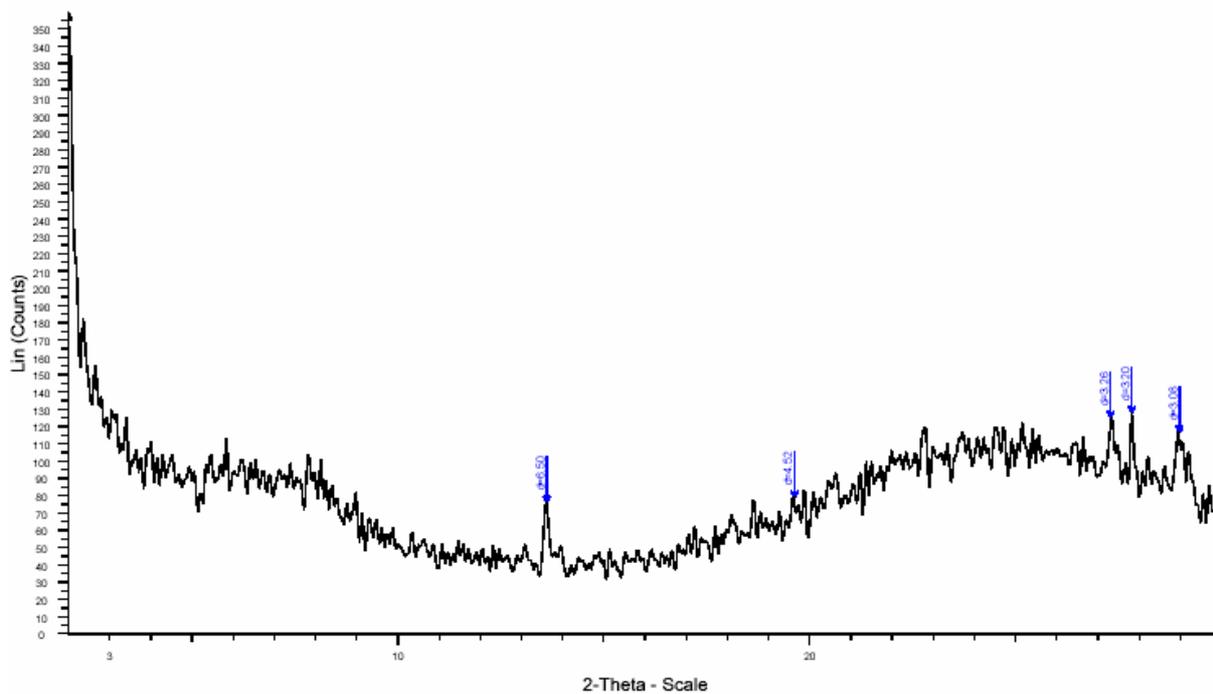


Figure IV.7c : Diffractogramme de xérogel de silice à base de filtrat de broyage de l'échantillon **OMK-I**

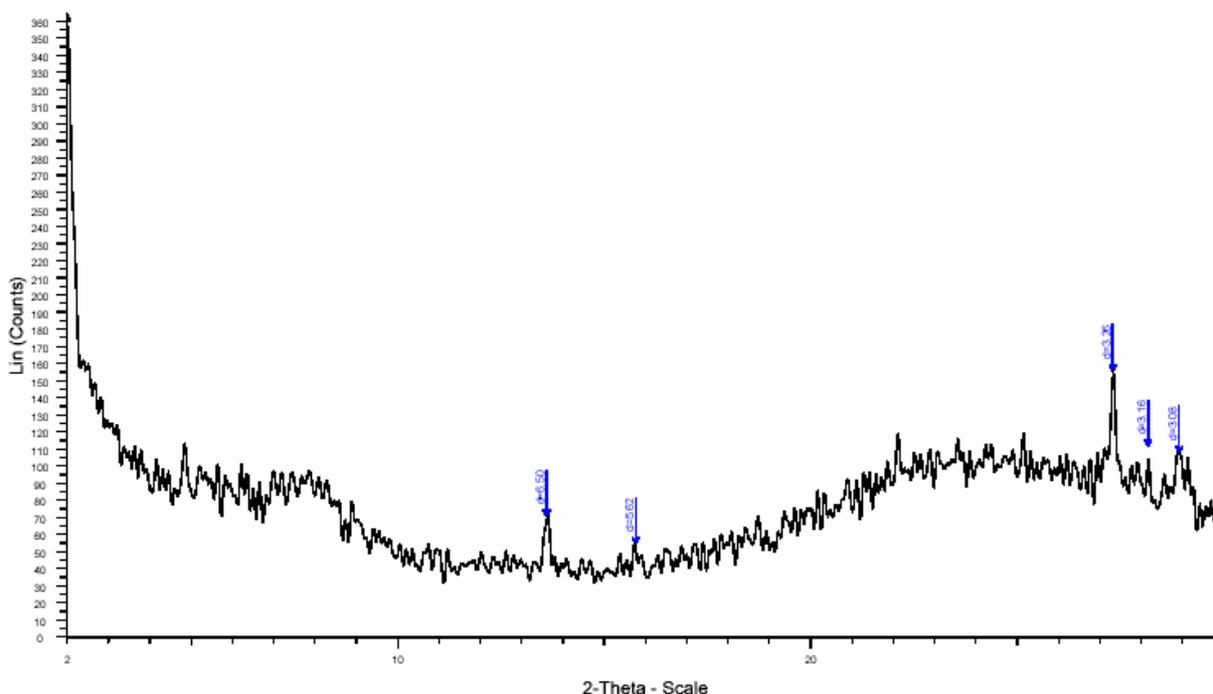


Figure IV.7d : Diffractogramme de xérogel de silice à base de filtrat de broyage de **OMK-II**

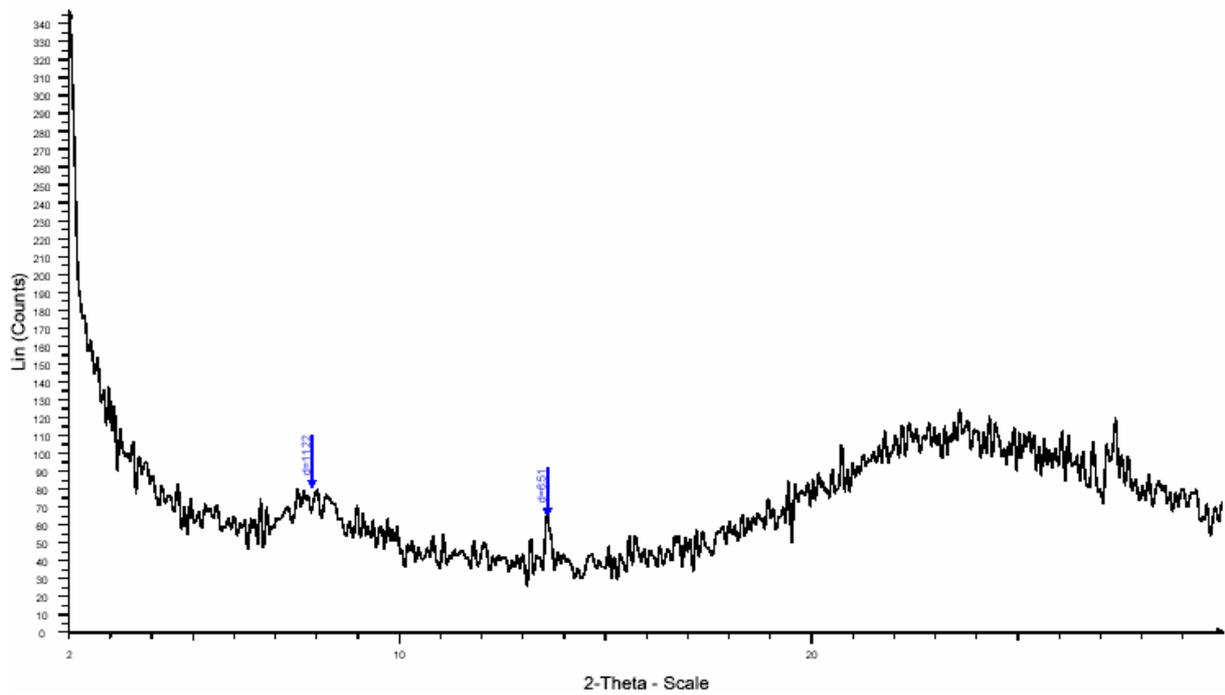


Figure IV.7e : Diffractogramme de xérogel de silice à base de filtrat de broyage de **OGS**

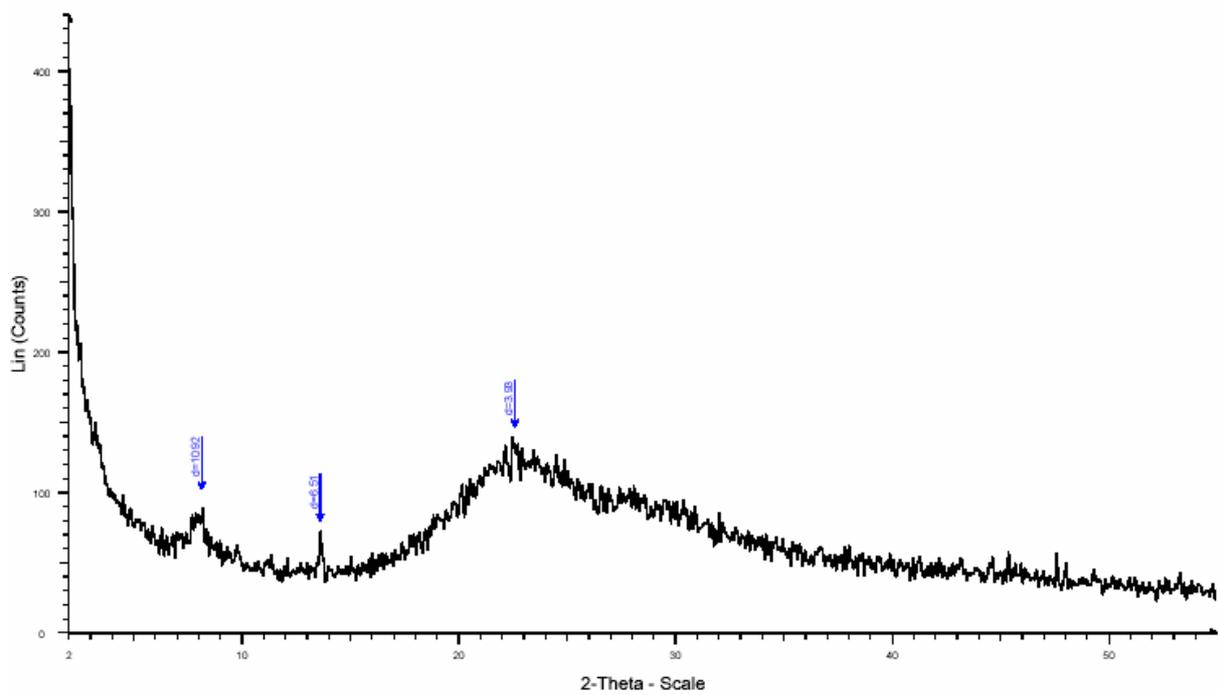


Figure IV.7f : Diffractogramme de xérogel de silice obtenu à base de filtrat de broyage de **OBK**

Tableau IV.8: Principaux minéraux de constitution de xérogels de silice à base de Na_2SiO_3 du filtrat de broyage et révélés par diffraction R-X.

Echantillons	Minéraux non argileux							Minéraux argileux		
	Quartz (%)	Calcite (%)	Dolomite (%)	Feldspaths (%)	Gypse (%)	Halite (%)	Cristobalite (%)	SiO ₂ amorphe (%)	Kaolinite (%)	Halloysite (%)
Xg(GS_A)f	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-
Xg(GS_B)f	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-
Xg(OMK-I)f	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-
Xg(OMK-II)f	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-
Xg(OGS)f	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-
Xg(OBK)f	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-

IV.3.1.2.1- Résultats et discussion

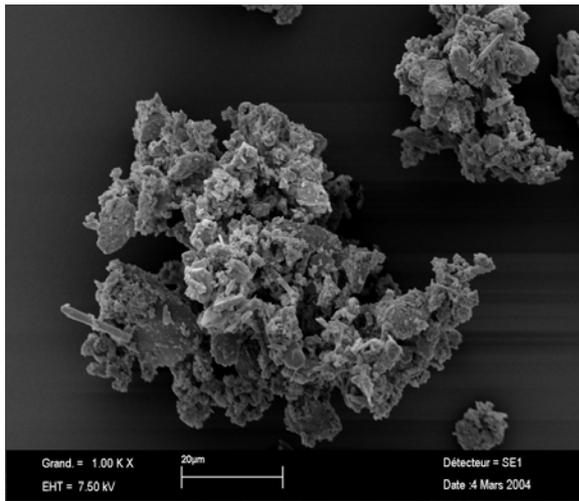
Les diffractogrammes des **Figures IV.7a à IV.7f** montrent clairement que les xérogels de silice obtenus à base de filtrat de broyage des diatomites sont entièrement amorphes. Par ailleurs, la présence de cristaux de NaCl dans les xérogels de diatomites du gisement de Sig est probablement le résultat du lavage à l'eau distillée qui n'a pas été mené à terme.

IV.3.1.3- Analyse par microscopie électronique à balayage

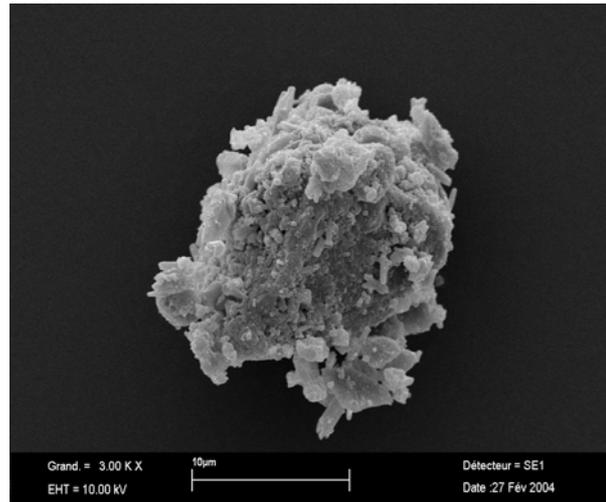
La connaissance de la microstructure des xérogels de silice obtenus a nécessité leur examen au microscope électronique à balayage. Les résultats obtenus sont rapportés par les **Planches I à III**.

IV.3.1.3.1- Résultats et discussion

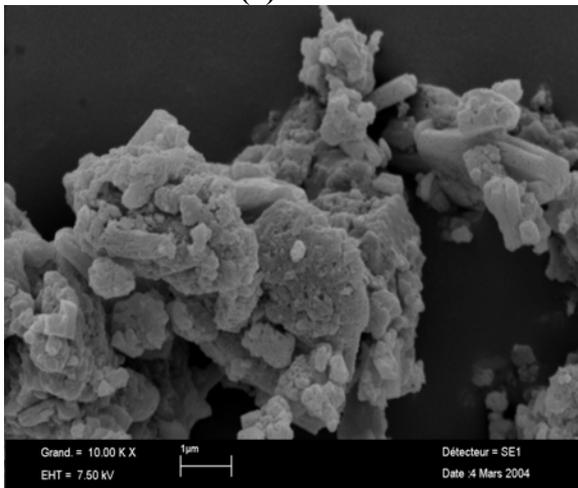
Il apparaît des **Planches I, II et III**, que les xérogels de silice à base de filtrat de broyage des diatomites sont compacts. En effet et durant le séchage par évaporation, les filaments solides se rapprochent les uns des autres et se fixent dans une position rapprochée par réaction des fonctions hydroxyles dont ils sont couverts. Il s'agit le plus souvent de la condensation de deux fonctions hydroxyles [60]. D'autre part, les xérogels de silice paraissent entièrement amorphes car les fragments des agrégats ne semblent pas agencés selon un modèle de réseau régulier. Enfin, la dimension des pores est d'apparence régulière mais la porosité ne semble pas conservée.



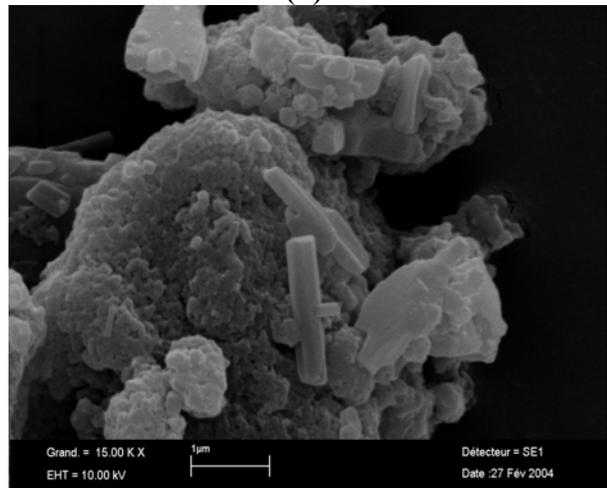
Grand=1000X (a)



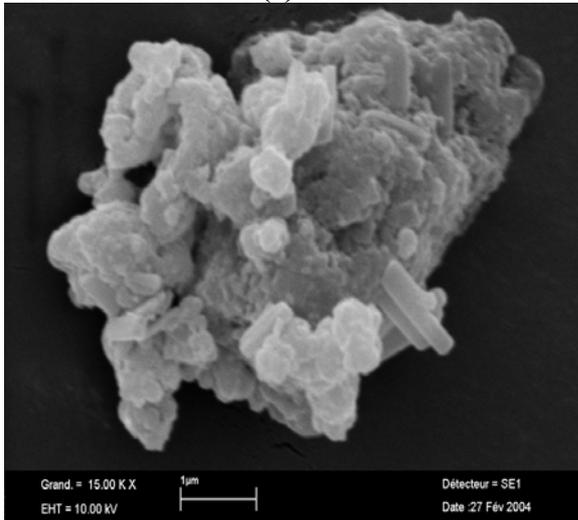
Grand=3 000X (b)



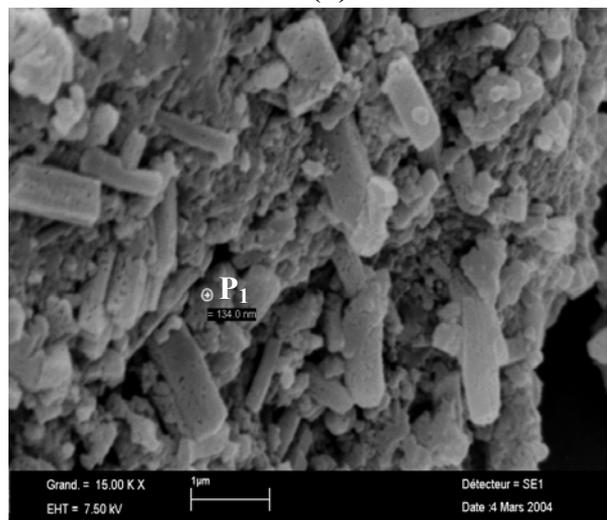
Grand=10 000X (c)



Grand=15 000X (d)



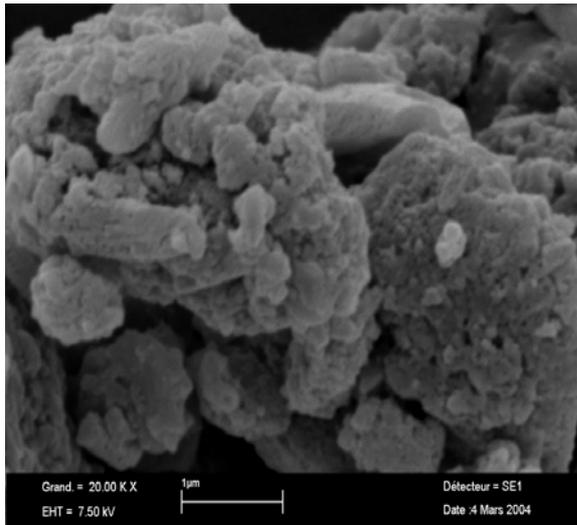
Grand=15 000X (e)



Grand=15 000X (f)

Agrégats de xérogels de silice à base de Na_2SiO_3 du filtrat de broyage de l'échantillon GS_A

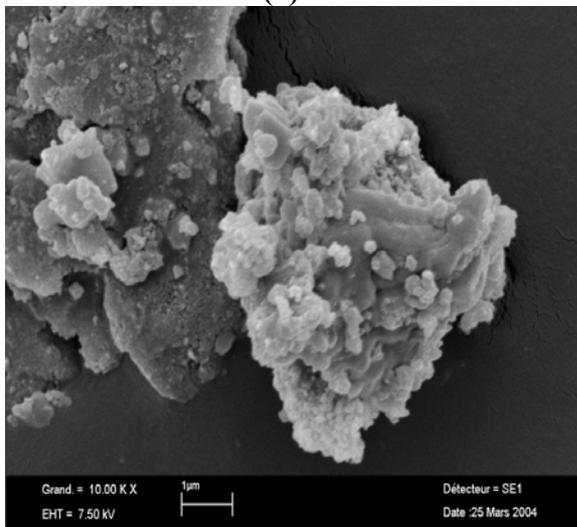
(f) : P_1 : particule de taille 134 nm.



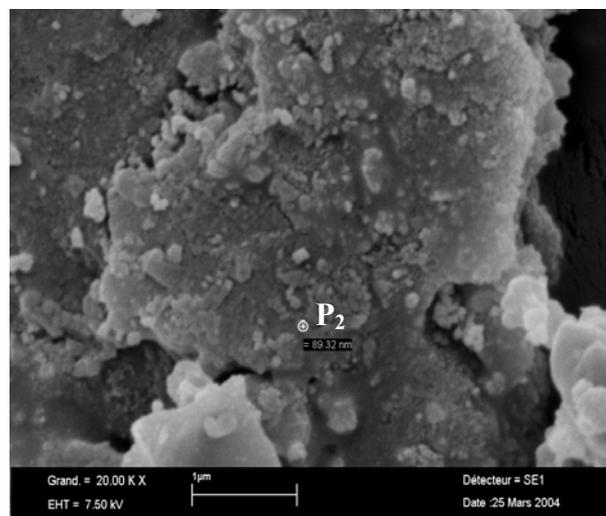
Grand=20 000X (a)



Grand=25 000X (b)



Grand=10 000X (c)



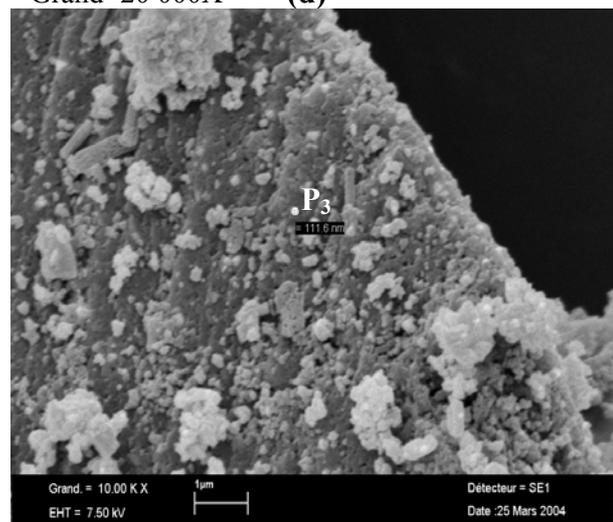
Grand=20 000X (d)

Agrégats de xérogels de silice à base de Na_2SiO_3 du filtrat de broyage des échantillons GS_A (a, b) ; GS_B (c, d) et OMK-I (e)

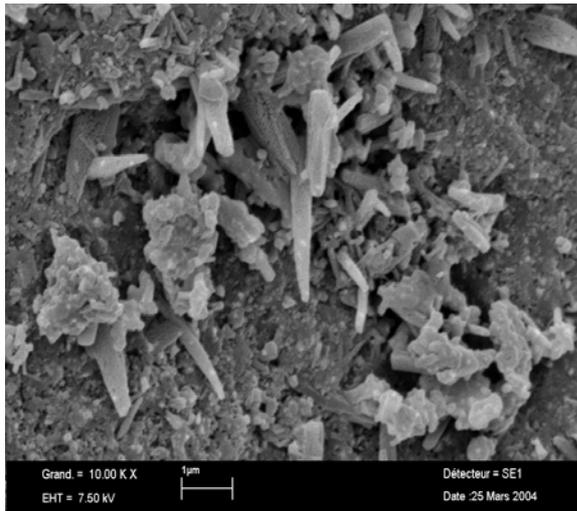
(b) : P_1 : particule de taille **84,85 nm** ;

(d) : P_2 : particule de taille **89,32 nm** ;

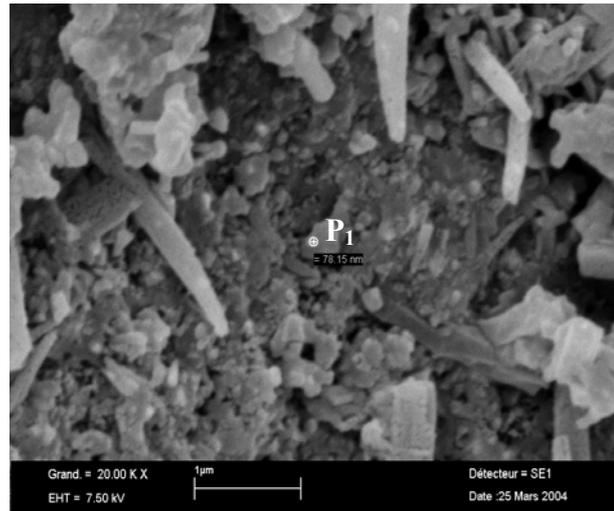
(e) : P_3 : particule de taille **111,6 nm**.



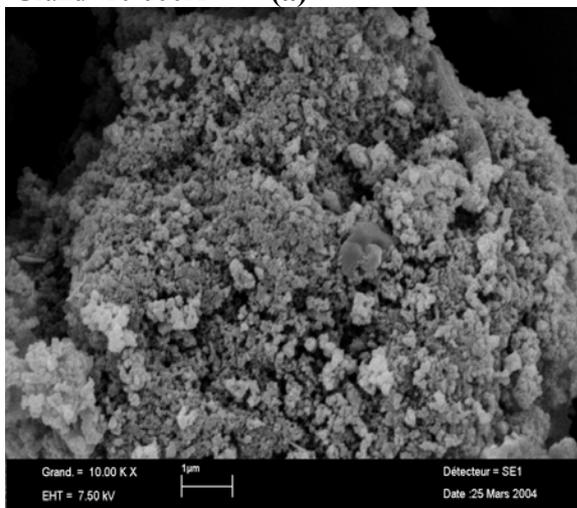
Grand=10 000X (e)



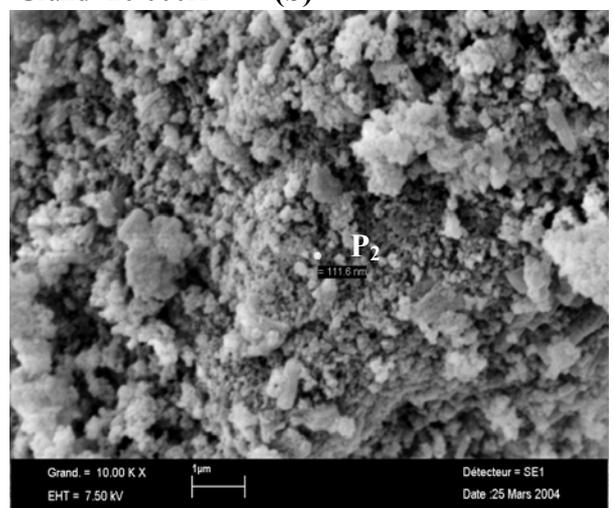
Grand=10 000X (a)



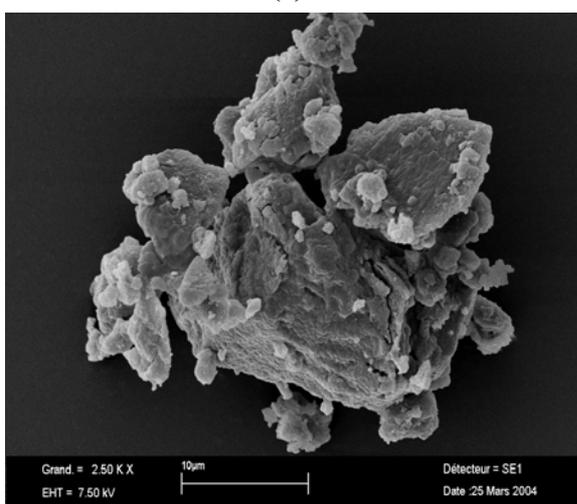
Grand=20 000X (b)



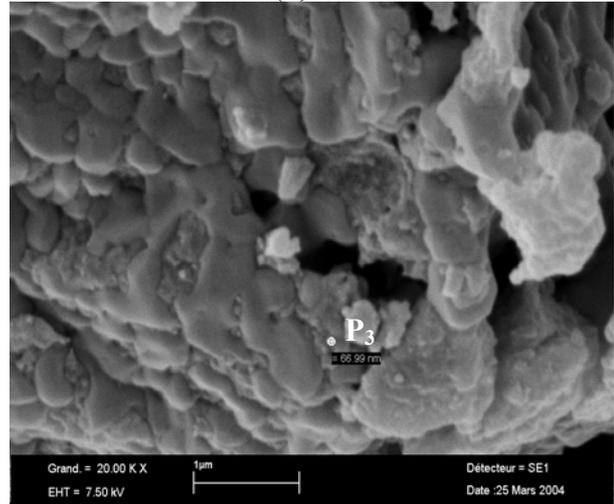
Grand=10 000X (c)



Grand=10 000X (d)



Grand=250X (e)



Grand=20 000X (f)

Agrégats de xérogels de silice à base de Na_2SiO_3 du filtrat de broyage
des échantillons OMK-II (a, b) ; OGS (c, d) ; OBK (e, f)
(b, d, f) : P₁, P₂ et P₃ : particules de taille 78,15 ; 111,6 et 66,99 nm.

IV.3.1.4- Analyse par fluorescence X

Afin d'identifier la composition des espèces chimiques contenues dans les xérogels de silice obtenus, nous avons eu recours à la fluorescence X. L'appareillage et le protocole utilisés sont identiques à ceux employés précédemment.

IV.3.1.4.1- Résultats et discussion

Les résultats obtenus par gisement sont rapportés dans les **Tableaux IV.9** et **IV.10**.

Tableau IV.9: Constitution des xérogels de silice obtenus à base de Na_2SiO_3 du filtrat de broyage des diatomites de Sig

Composés Echantillons	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	NaCl (%)	K_2O (%)	P_2O_5 (%)	TiO_2 (%)	Cr_2O_3 (%)
Xg(GS_A)f	59,17	0,42	0,13	<0,01	<0,03	0,025	39,75	0,24	0,035	0,022	0,035
Xg(GS_B)f	47,97	0,21	0,02	<0,01	<0,03	0,024	51,29	0,23	0,053	0,018	0,034
Composés Echantillons	SO_3 (%)	ZrO_2 (%)	SrO (%)	Rb_2O (%)	PbO (%)	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	PAF (%)	Total (%)
Xg(GS_A)f	0,11	<0,001	0,0019	<0,001	0,0013	0,0021	0,0021	<0,001	<0,010	0,00	100,00
Xg(GS_B)f	0,10	<0,001	0,0011	<0,001	0,0011	<0,001	0,0027	<0,001	<0,010	0,00	100,00

Tableau IV.10: Constitution des xérogels de silice obtenus à base de Na_2SiO_3 du filtrat de broyage des diatomites de Ouillis

Composés Echantillons	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	NaCl (%)	K_2O (%)	P_2O_5 (%)	TiO_2 (%)	Cr_2O_3 (%)
Xg(OMK-I)f	72,61	1,05	0,16	0,06	0,16	0,020	25,47	0,21	0,029	0,025	0,038
Xg(OMK-II)f	70,94	0,33	0,07	<0,01	<0,03	0,026	27,96	0,18	0,029	0,023	0,037
Xg(OGS)f	70,41	0,49	0,009	<0,01	<0,03	0,026	28,23	0,08	0,040	0,026	0,032
Xg(OBK)f	48,70	0,23	0,18	0,01	<0,03	0,028	50,61	0,09	0,039	0,029	0,042
Composés Echantillons	SO_3 (%)	ZrO_2 (%)	SrO (%)	Rb_2O (%)	PbO (%)	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	PAF (%)	Total (%)
Xg(OMK-I)f	0,09	<0,001	0,0020	<0,001	0,0014	0,0042	0,0031	<0,001	0,0514	0,00	100,00
Xg(OMK-II)f	0,34	<0,001	0,0020	<0,001	0,0016	0,0023	0,0030	<0,001	<0,010	0,00	100,00
Xg(OGS)f	0,52	<0,001	0,0020	<0,001	0,0012	0,0065	0,0030	<0,001	0,0514	0,00	100,00
Xg(OBK)f	0,09	<0,001	0,0019	<0,001	0,0019	0,0025	0,0022	<0,001	<0,010	0,00	100,00

Les résultats de la fluorescence X montrent un relèvement significatif des teneurs en SiO₂ pour tous les xérogels de silice obtenus. Parallèlement, on relève dans ces xérogels de silices des teneurs en NaCl variables allant jusqu'à 52%. Ces taux en NaCl seraient la conséquence probable des opérations de lavage à l'eau distillée qui n'ont pas été menés à terme. Aussi, il faut relever une diminution notable des impuretés en oxydes minéraux.

IV.3.1.5- Analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (modèle B.E.T)

La détermination des surfaces spécifiques des xérogels de silice obtenus a été réalisée à l'aide d'un porosimètre à gaz ASAP 2010 M de marque Micromeritics.

IV.3.1.5.1- Résultats et discussion

Les mesures de surfaces spécifiques sont regroupées dans le **Tableau IV.11** suivant.

Tableau IV.11 : Surfaces spécifiques de xérogels de silices obtenus à base de filtrat de broyage

Echantillons	$S_{B.E.T}$ (m ² /g)
Xg(GS _A)f	6,52
Xg(GS _B)f	5,93
Xg(OMK-I)f	5,67
Xg(OMK-II)f	2,13
Xg(OGS)f	21,11
Xg(OBK)f	49,57

Les surfaces spécifiques des xérogels de silice semblent relativement faibles et demeurent en deçà des produits du commerce [1]. Cependant, ces résultats de surfaces spécifiques restent nettement en dessous de ceux des résidus secs broyés ou lessivés. Ces faibles valeurs de surfaces spécifiques de xérogels de silice obtenus résultent probablement de leur nature compacte et de l'interférence de l'agglomération de fines particules de silice. En effet, la surface spécifique des produits en silice agglomérés est inversement proportionnelle au diamètre des particules de silice [5].

IV.3.1.6- Propriétés rhéologiques des xérogels de silice à base de filtrat de broyage

La rhéologie permet d'identifier et de relier les caractéristiques mécaniques des gels aux phénomènes d'agrégation. Il faut signaler que le temps de gel est généralement défini par l'apparition d'un agrégat infini. Lors de la rhéologie en mode dynamique (oscillatoire), ce temps de gel correspond au parallélisme entre les modules élastique (G') et visqueux (G'') au cours d'un balayage en fréquence [42,63,66]. Pour comprendre nos résultats, une présentation très succincte des concepts généraux de la rhéologie en mode dynamique nous paraît nécessaire.

Rappelons que le principe de la rhéologie en mode dynamique est l'application d'une déformation (ou d'une contrainte suivant l'appareil) sinusoïdale au matériau. Pour satisfaire à la condition de viscoélasticité linéaire, l'amplitude de cette déformation doit être inférieure à la déformation critique au delà de laquelle le matériau commence à se déstructurer. Lorsqu'un matériau est soumis à une déformation sinusoïdale de fréquence ω et d'amplitude γ_0 , il en résulte une contrainte sinusoïdale déphasée de δ (déphasage) par rapport à la déformation [42,63,66].

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad ; \quad \tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t + \delta) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (1)$$

Le module complexe est défini par la relation suivante :

$$G^*(\omega) = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (2)$$

La partie réelle de ce module complexe est appelée module élastique ou module de conservation G' et la partie imaginaire est appelée module visqueux ou module de perte G'' .

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad G^* = G' + iG'' \quad (3)$$

Si le module visqueux est égale à zéro, soit $G''=0$, on se rapporte au cas d'un solide pur. Le déphasage est nul ($\delta=0$) et la valeur du module complexe est une constante réelle.

$$G^*(\omega) = G' \quad (4)$$

Si le module élastique est égale à zéro, soit $G'=0$, on se rapporte au cas d'un liquide Newtonien. Le déphasage est $\delta= \pi/2$ et la valeur du module complexe est un imaginaire pur.

$$G^*(\omega) = i G'' \quad (5)$$

D'après les équations (4) et (5), le module élastique G' rend compte du caractère élastique, à savoir du comportement solide du matériau, alors que G'' renseigne sur les caractéristiques visqueuses, c'est-à-dire son comportement liquide. Lorsque un matériau est dit viscoélastique, ses propriétés rhéologiques se situent entre ces deux cas extrêmes. Par conséquent, le déphasage sera compris entre 0 et $\pi/2$. Si le module élastique G' est supérieur au module visqueux G'' , soit $G''/G' < 1$, on se rapporte au cas d'un gel. Si le module élastique G' est inférieur au module visqueux G'' , soit $G''/G' > 1$, on se rapporte au cas d'un sol [42,63].

Afin de déterminer la nature des produits obtenus par le procédé sol gel, à base de filtrat de broyage, nous avons eu recours à l'analyse rhéologique. Il s'agit d'identifier si ces derniers produits, sont-ils des gels ou non. Cette analyse a été menée à l'aide d'un rhéomètre du type C-VOR de Bohlin à plan strié de l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT).

IV.3.1.6.1- Résultats et discussion

Les résultats obtenus, par gisement, sont rapportés dans les **Tableaux IV.12, IV.13** et les **Figures IV.8a à IV.9h**.

Tableau IV.12: Propriétés rhéologiques des gels de silice à base de filtrat de broyage des diatomites de Sig

GS _A (T=25°C)				GS _B (T=25°C)			
Temps (s)	Déformation (%)	Module élastique (Pa)	Module visqueux (Pa)	Temps (s)	Déformation (%)	Module élastique (Pa)	Module visqueux (Pa)
1,038	3,98E-04	1,26E+04	7,19E+02	1,035	1,77E-03	2,85E+03	2,19E+02
11,048	3,94E-04	1,27E+04	6,40E+02	11,055	1,44E-03	3,49E+03	2,20E+02
21,055	4,04E-04	1,24E+04	9,28E+02	21,041	1,45E-03	3,48E+03	2,28E+02
31,037	4,17E-04	1,20E+04	6,43E+02	31,03	1,45E-03	3,47E+03	2,34E+02
41,041	4,11E-04	1,22E+04	6,29E+02	41,038	1,50E-03	3,36E+03	2,29E+02
51,024	3,95E-04	1,27E+04	7,40E+02	51,05	1,50E-03	3,37E+03	2,22E+02
61,038	4,08E-04	1,23E+04	6,67E+02	61,049	1,51E-03	3,35E+03	2,18E+02
71,044	4,11E-04	1,22E+04	6,00E+02	71,026	1,54E-03	3,27E+03	2,30E+02
81,025	4,19E-04	1,20E+04	6,95E+02	81,054	1,57E-03	3,21E+03	2,12E+02
91,035	4,22E-04	1,19E+04	7,16E+02	91,031	1,59E-03	3,18E+03	2,19E+02
101,043	4,32E-04	1,16E+04	6,45E+02	101,038	1,61E-03	3,14E+03	2,07E+02
111,049	4,38E-04	1,14E+04	6,53E+02	111,048	1,63E-03	3,09E+03	1,90E+02
121,05	4,42E-04	1,14E+04	7,16E+02	121,046	1,64E-03	3,07E+03	1,88E+02
131,03	4,39E-04	1,14E+04	6,96E+02	131,03	1,65E-03	3,05E+03	1,89E+02
141,042	4,41E-04	1,14E+04	8,16E+02	141,054	1,67E-03	3,02E+03	1,88E+02
151,034	4,43E-04	1,13E+04	6,05E+02	151,028	1,69E-03	2,99E+03	1,87E+02
161,042	4,48E-04	1,12E+04	5,38E+02	161,038	1,68E-03	3,00E+03	1,93E+02
171,052	4,71E-04	1,07E+04	7,24E+02	171,053	1,71E-03	2,96E+03	1,81E+02
181,053	4,65E-04	1,08E+04	6,05E+02	181,05	1,69E-03	2,98E+03	1,81E+02
191,032	4,66E-04	1,08E+04	6,31E+02	191,026	1,72E-03	2,94E+03	1,93E+02

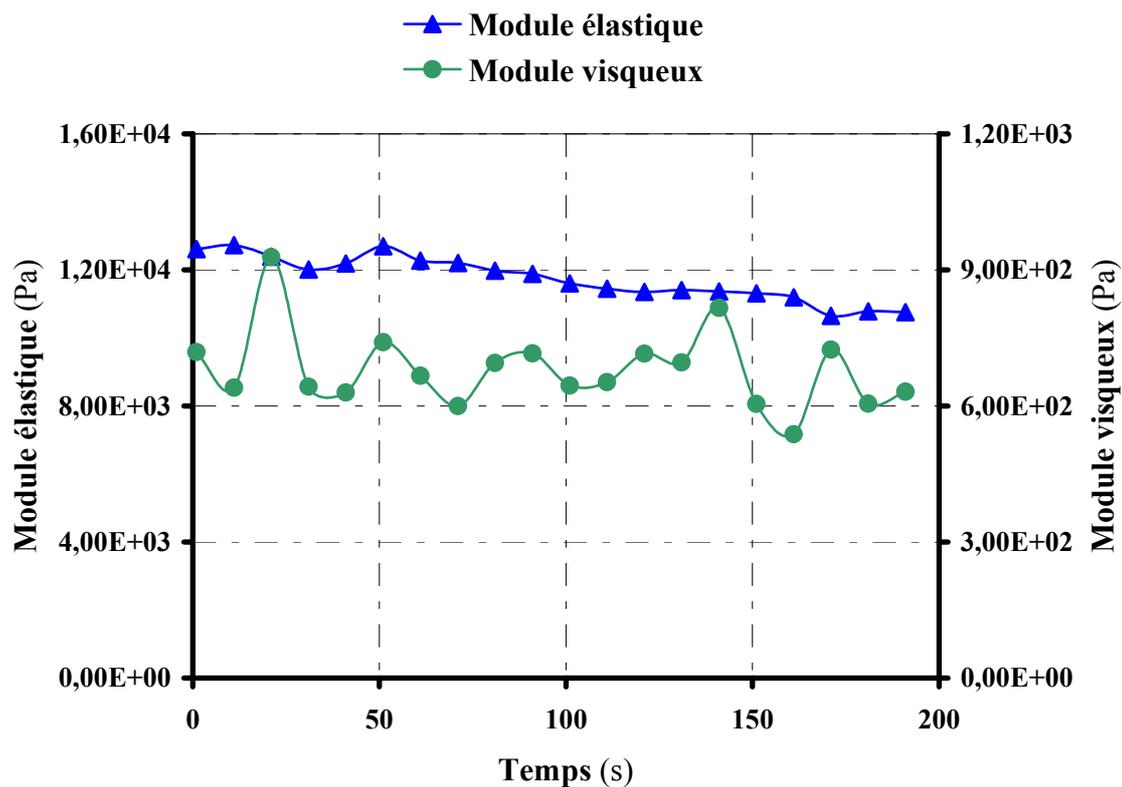


Figure IV.8a : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps du gel de silice à base de filtrat de broyage de diatomite de Sig GS_A

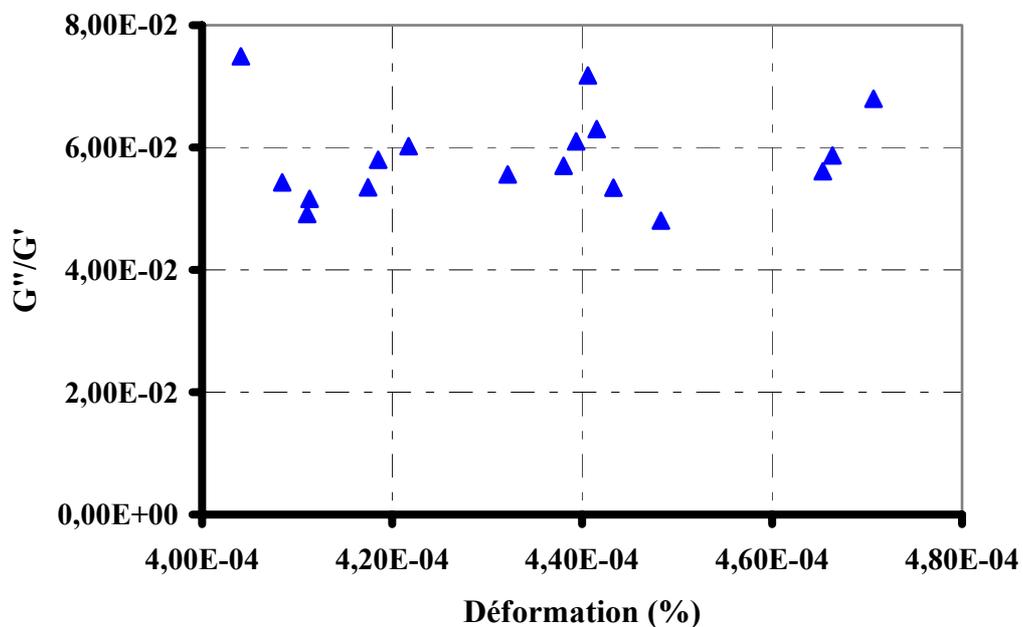


Figure IV.8b : Variation du rapport de la composante visqueuse sur la composante élastique en fonction de la déformation du gel de silice de filtrat de broyage de l'échantillon GS_A

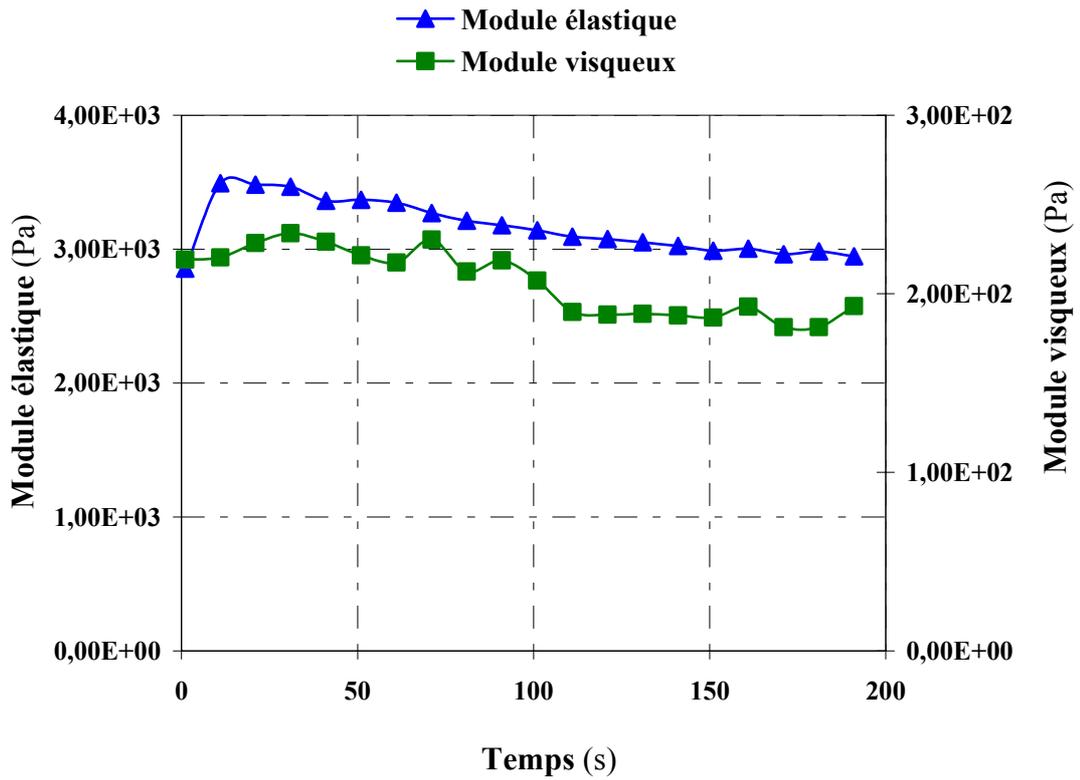


Figure IV.8c : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps du gel de silice à base de filtrat de broyage de diatomite de Sig GS_B

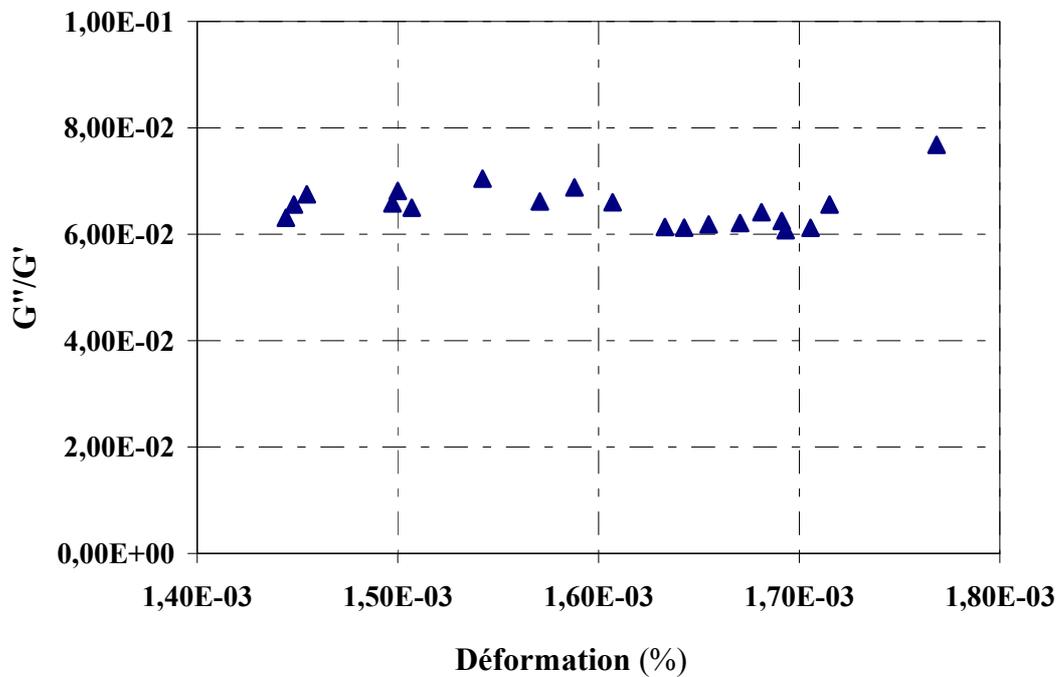


Figure IV.9d : Variation du rapport de la composante visqueuse sur la composante élastique en fonction de la déformation du gel de silice de filtrat de broyage de l'échantillon GS_B

Tableau IV.13: Propriétés rhéologiques des gels de silice à base de filtrat de broyage des diatomites de Ouillis

OMK-I (T=25°C)				OMK-II (T=25°C)			
Temps (s)	Déformation (%)	Module élastique (Pa)	Module visqueux (Pa)	Temps (s)	Déformation (%)	Module élastique (Pa)	Module visqueux (Pa)
1,043	6,96E-05	7,16E+04	6,15E+03	1,036	1,14E-04	4,34E+04	5,67E+03
11,051	5,32E-05	9,33E+04	1,23E+04	11,047	7,31E-05	6,47E+04	2,25E+04
21,057	6,20E-05	7,96E+04	1,32E+04	21,034	1,54E-04	3,20E+04	5,92E+03
31,046	3,58E-05	1,39E+05	1,65E+04	31,033	5,04E-05	9,00E+04	4,16E+04
41,044	3,73E-05	1,34E+05	7,69E+03	41,041	1,46E-04	3,39E+04	4,97E+03
51,052	8,24E-05	6,03E+04	7,39E+03	51,052	7,23E-05	6,77E+04	1,37E+04
61,053	4,45E-05	1,12E+05	1,07E+04	61,052	1,21E-04	4,09E+04	6,25E+03
71,029	4,79E-05	1,03E+05	1,57E+04	71,029	7,11E-05	6,80E+04	1,83E+04
81,031	7,09E-05	7,05E+04	2,31E+03	81,032	9,13E-06	3,65E+05	4,08E+05
91,043	8,91E-05	5,57E+04	7,27E+03	91,033	1,36E-04	3,66E+04	3,93E+03
101,042	4,31E-05	1,14E+05	2,26E+04	101,042	2,99E-05	1,57E+05	5,93E+04
111,051	3,77E-05	1,32E+05	1,18E+04	111,05	1,16E-04	4,27E+04	7,42E+03
121,052	5,33E-05	9,36E+04	6,11E+03	121,03	4,03E-05	1,23E+05	1,81E+04
131,033	7,65E-05	6,35E+04	1,55E+04	131,049	2,34E-05	2,13E+05	1,58E+04
141,03	9,19E-05	5,43E+04	4,50E+03	141,032	9,82E-05	5,05E+04	5,82E+03
151,044	7,24E-05	6,91E+04	4,27E+02	151,035	6,99E-05	6,89E+04	1,90E+04
161,045	4,72E-05	1,05E+05	1,29E+04	161,043	6,93E-05	7,16E+04	7,74E+03
171,052	2,68E-05	1,82E+05	4,07E+04	171,051	6,03E-05	8,09E+04	1,81E+04
181,052	3,54E-05	1,41E+05	3,62E+03	181,051	3,62E-05	1,36E+05	2,50E+04
191,032	7,71E-05	6,48E+04	4,52E+03	191,031	4,69E-05	9,76E+04	4,31E+04
OGS (T=25°C)				OBK (T=25°C)			
Temps (s)	Déformation (%)	Module élastique (Pa)	Module visqueux (Pa)	Temps (s)	Déformation (%)	Module élastique (Pa)	Module visqueux (Pa)
1,032	1,05E-04	4,73E+04	4,41E+03	1,033	2,12E-04	2,36E+04	1,55E+03
11,044	1,49E-04	3,34E+04	2,82E+03	11,047	2,51E-04	1,99E+04	1,12E+03
21,024	1,37E-04	3,65E+04	2,91E+03	21,028	2,57E-04	1,95E+04	9,93E+02
31,04	1,49E-04	3,34E+04	3,00E+03	31,042	2,49E-04	2,01E+04	1,28E+03
41,047	1,61E-04	3,10E+04	3,06E+03	41,042	2,80E-04	1,79E+04	1,26E+03
51,036	1,60E-04	3,12E+04	2,74E+03	51,05	2,57E-04	1,94E+04	1,31E+03
60,673	1,93E-04	2,58E+04	2,36E+03	61,05	2,67E-04	1,87E+04	1,03E+03
70,109	1,66E-04	3,01E+04	2,12E+03	71,057	2,76E-04	1,81E+04	1,22E+03
81,042	1,54E-04	3,24E+04	2,25E+03	81,038	2,64E-04	1,90E+04	7,83E+02
91,038	1,81E-04	2,75E+04	2,37E+03	91,037	2,77E-04	1,81E+04	9,99E+02
100,119	1,91E-04	2,62E+04	2,05E+03	101,04	2,73E-04	1,83E+04	1,32E+03
111,023	1,77E-04	2,81E+04	2,39E+03	111,049	2,66E-04	1,88E+04	9,68E+02
120,166	2,03E-04	2,46E+04	2,10E+03	121,031	2,72E-04	1,84E+04	1,12E+03
131,039	1,80E-04	2,77E+04	2,52E+03	131,048	2,73E-04	1,83E+04	1,07E+03
141,042	1,97E-04	2,54E+04	2,16E+03	141,028	2,83E-04	1,77E+04	9,74E+02
151,027	1,96E-04	2,55E+04	2,10E+03	151,036	2,94E-04	1,70E+04	8,74E+02
161,044	1,79E-04	2,79E+04	2,27E+03	161,04	3,10E-04	1,61E+04	1,00E+03
171,024	2,03E-04	2,46E+04	2,17E+03	171,053	3,01E-04	1,67E+04	8,81E+02
181,023	2,23E-04	2,24E+04	1,80E+03	181,05	3,08E-04	1,63E+04	9,10E+02
191,024	1,81E-04	2,76E+04	2,14E+03	191,028	3,14E-04	1,60E+04	8,75E+02

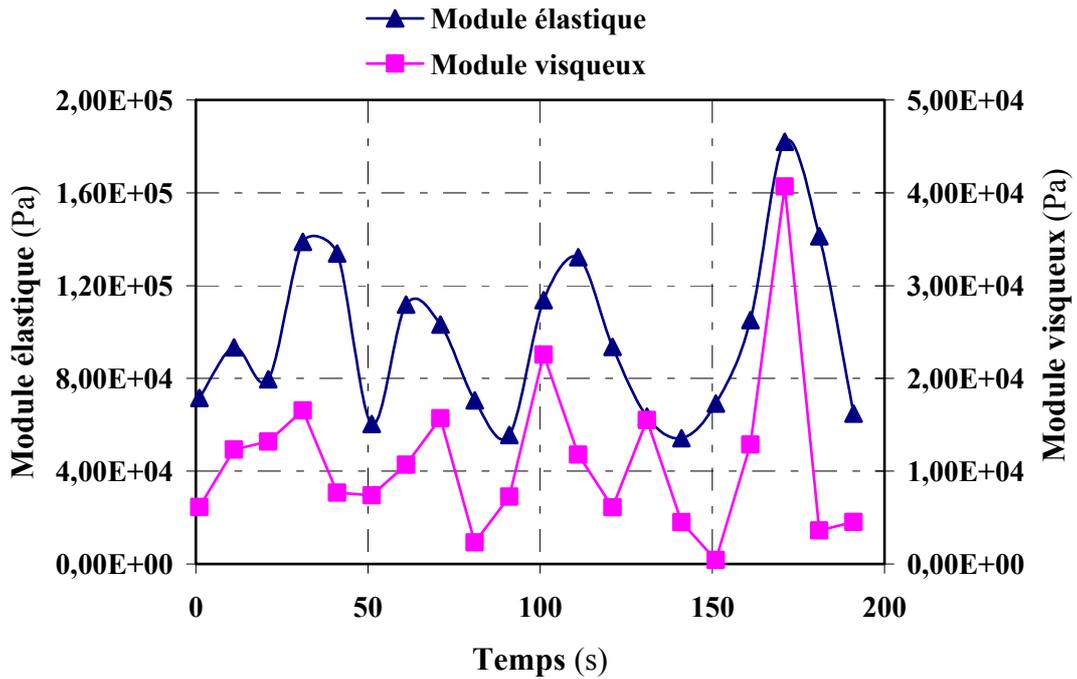


Figure IV.9a : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps du gel de silice à base de filtrat de broyage de diatomite de Ouillis OMK-I

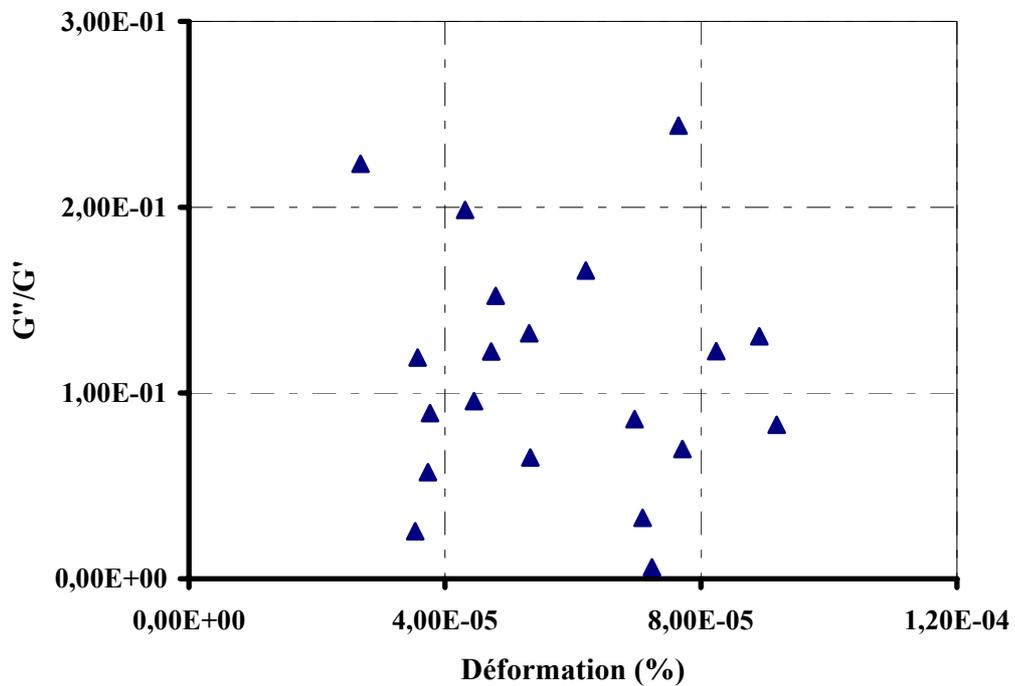


Figure IV.9b : Variation du rapport de la composante visqueuse sur la composante élastique en fonction de la déformation du gel de silice de filtrat de broyage de l'échantillon OMK-I

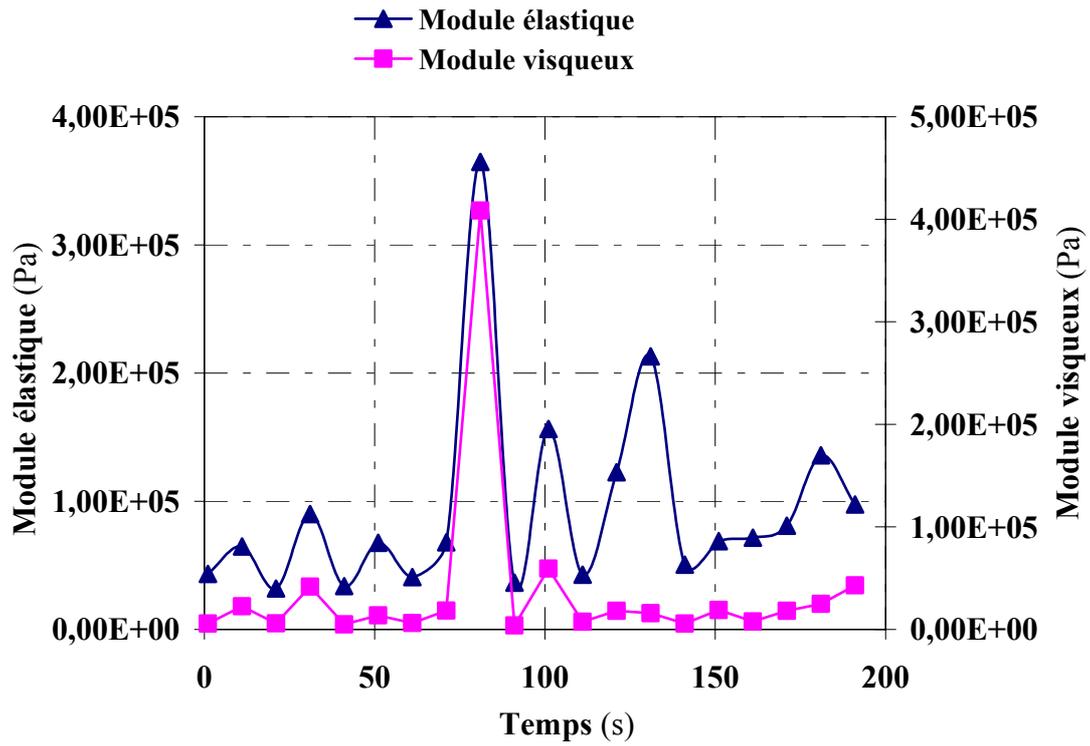


Figure IV.9c : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps du gel de silice à base de filtrat de broyage de diatomite de Ouillis OMK-II

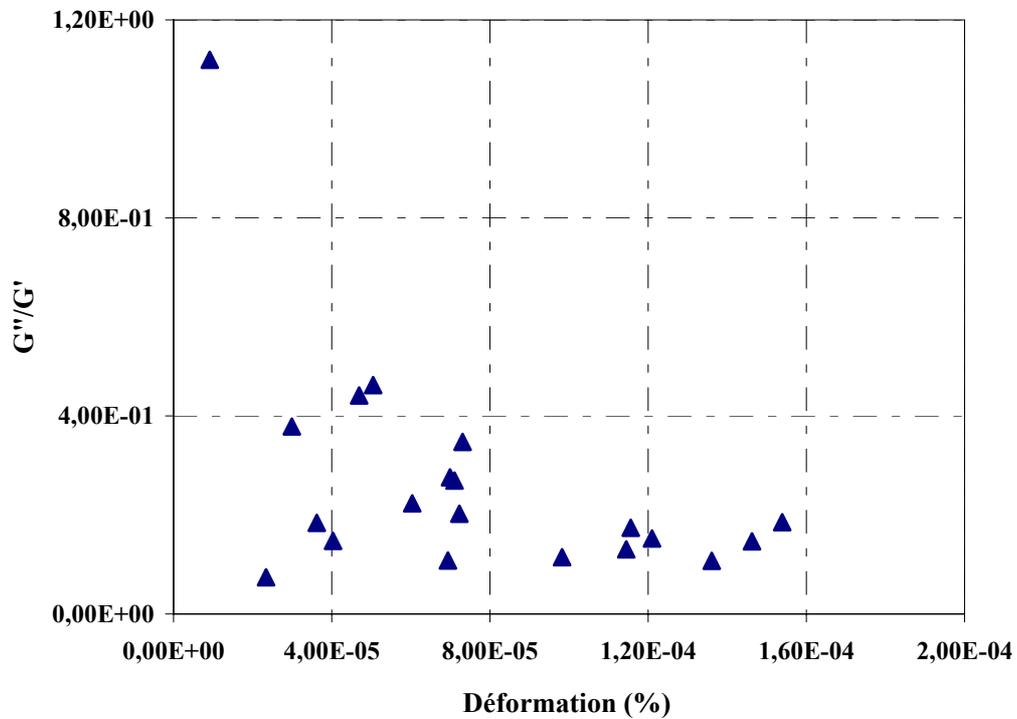


Figure IV.9d: Variation du rapport de la composante visqueuse sur la composante élastique en fonction de la déformation du gel de silice de filtrat de broyage de l'échantillon OMK-II

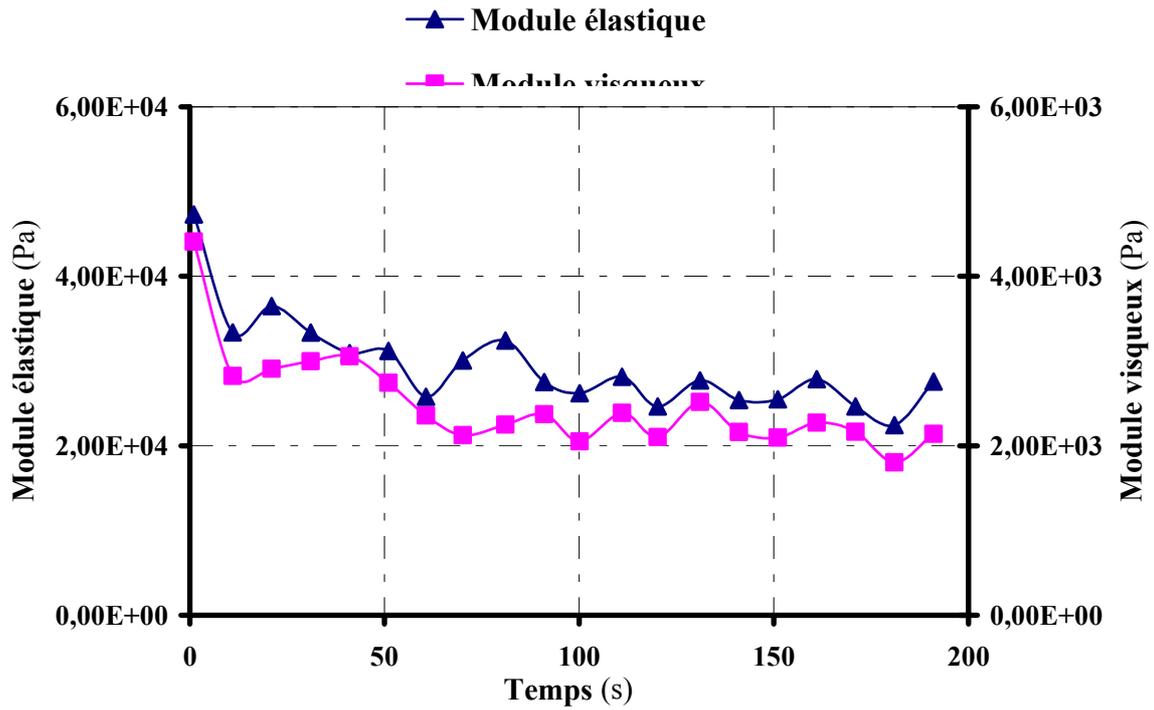


Figure IV.9e : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps du gel de silice à base de filtrat de broyage de diatomite de Ouillis OGS

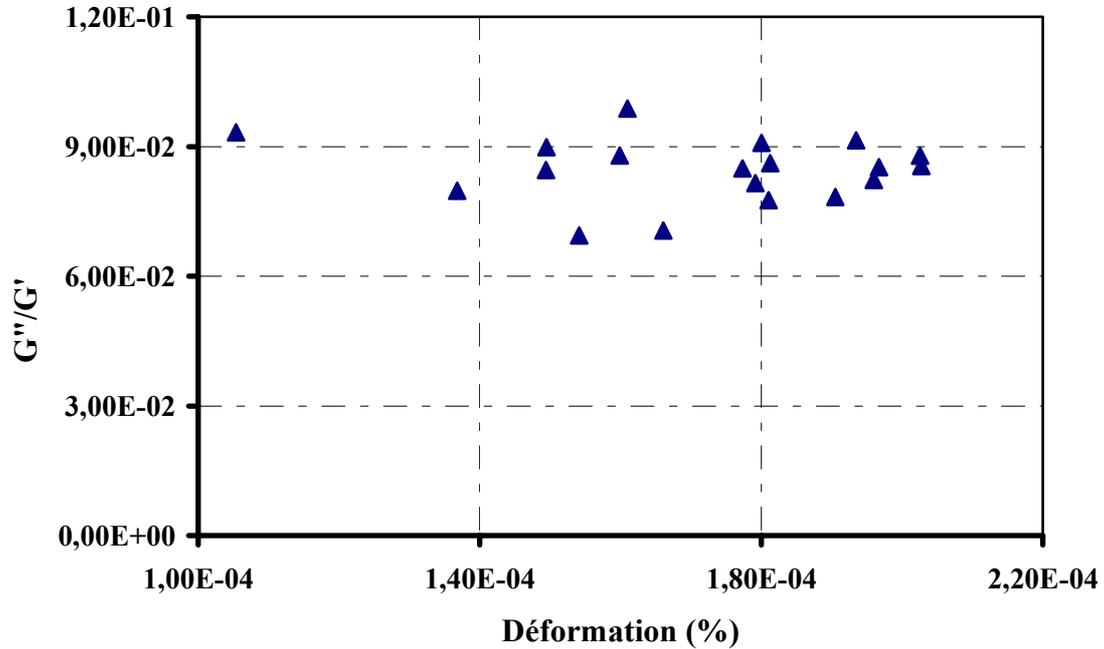


Figure IV.9f : Variation du rapport de la composante visqueuse sur la composante élastique en fonction de la déformation du gel de silice de filtrat de broyage de l'échantillon OGS

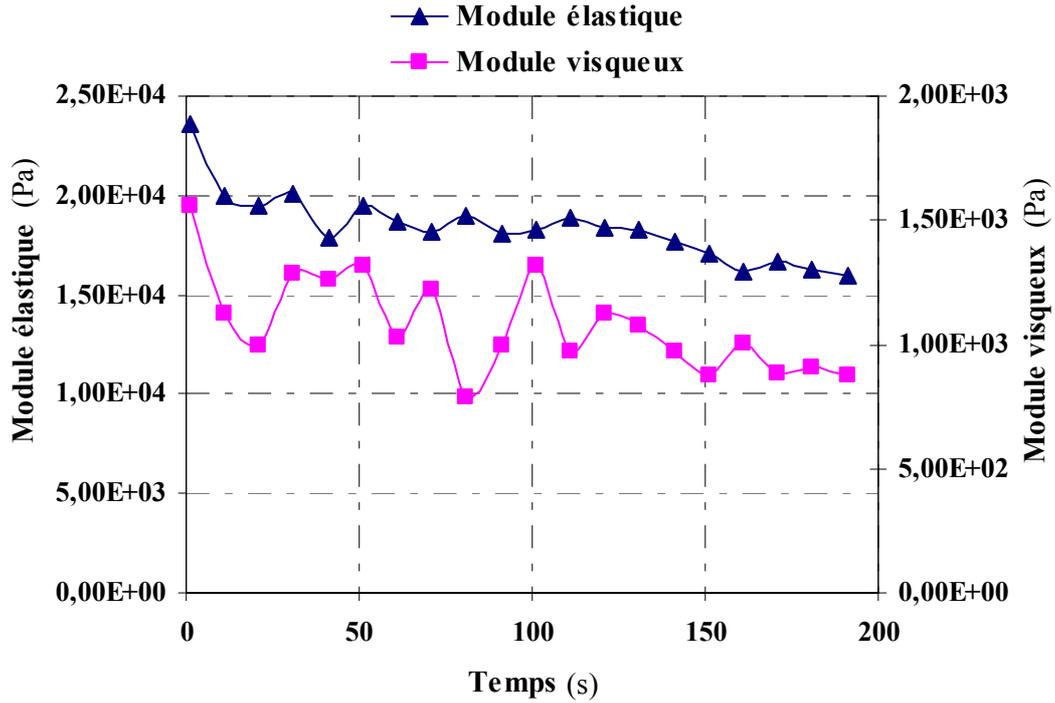


Figure IV.9g : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps du gel de silice à base de filtrat de broyage de diatomite de Ouillis OBK

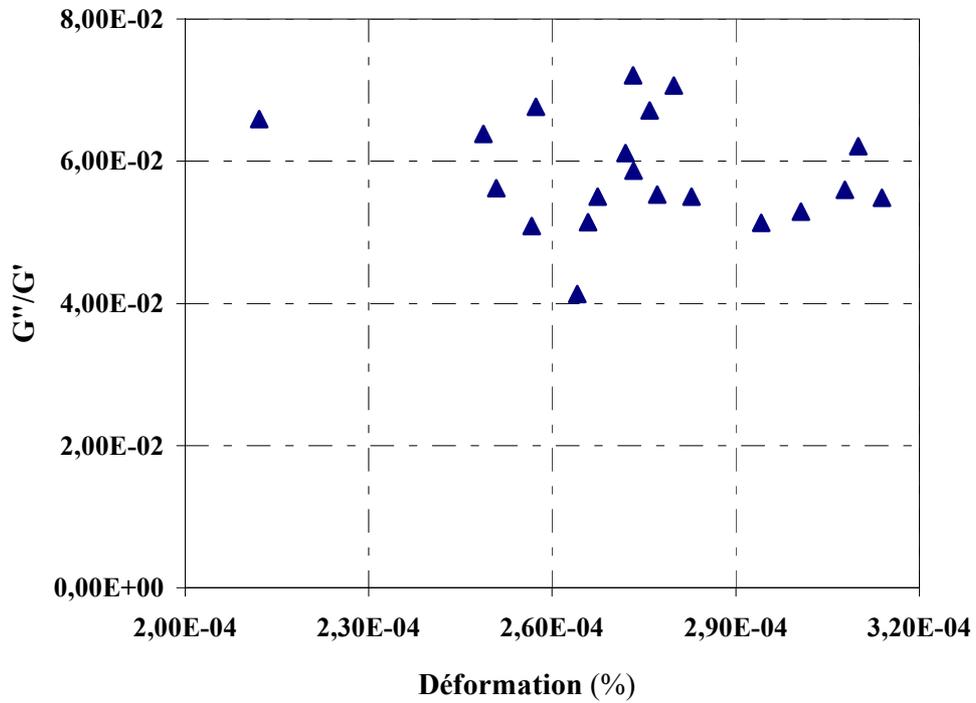


Figure IV.9h : Variation du rapport de la composante visqueuse sur la composante élastique en fonction de la déformation du gel de silice de filtrat de broyage de l'échantillon OBK

Les **Figures IV.8a, IV.8c, IV.9a, IV.9c, IV.9e et IV.9g** représentent l'évolution des modules élastique et visqueux mesurée à une fréquence de 1Hz en fonction du temps. Les variations obtenues traduisent le caractère élastique prépondérant. Cela confirme que les produits obtenus sont bien des gels [42,66]. Aussi, les **Figures IV.8b, IV.8d, IV.9b, IV.9d, IV.9f et IV.9h** révèlent que le comportement des produits obtenus est bien celui d'un gel. En effet, quelque soit la gamme de déformation étudiée G''/G' est inférieur à 1. Par ailleurs, on relève que les gels obtenus à base des diatomites GS_A , GS_B , OGS et OBK ($G''/G'=0,06$ en moyenne) sont plus cohésifs que les gels obtenus à base des diatomites massives de Ouillis OMK-I et OMK-II ($G''/G'=0,15$ en moyenne). Cette différence peut être attribuée aux propriétés des particules colloïdales qui constituent le réseau gélifié (fraction volumique, taille, charge superficielle).

IV.3.1.6.2-Rhéologie des poudres de xérogels de silice à base de filtrat de broyage

La connaissance du comportement des poudres utilisées dans l'industrie pharmaceutique est indispensable pour des raisons technologiques et biogaléniques [32]. HIESTAND [32] suggère de considérer les lits de poudres comme des ensembles continus de particules entre lesquelles s'exercent des interactions infiniment lâches. Ces interactions augmentent lorsque les particules se rapprochent sous l'effet d'un réarrangement plus dense où même lorsqu'elles se lient sous l'effet d'une force de compression. Simultanément, la force de liaison entre les particules et l'énergie nécessaire à les séparer augmente [67]. Enfin, il faut signaler que l'essai d'écoulement est destiné à déterminer pour des conditions définies, le temps nécessaire à l'écoulement vertical d'une quantité donnée de poudre [32]. L'appareil utilisé pour ces mesures est un entonnoir avec tige.

IV.3.1.6.2.1-Protocole opératoire

Dans un entonnoir sec à orifice parfaitement calibré et bouché au début de l'expérience, il est introduit la quantité de poudre nécessaire. Cette quantité dépend des paramètres de l'appareil utilisé (angle et diamètre de l'orifice). Ensuite, l'orifice est libéré au moment où l'écoulement commence tout en déclenchant simultanément un chronomètre. Le chronomètre est arrêté dès que la dernière particule de poudre quitte l'entonnoir.

IV.3.1.6.2.2-Résultats et discussions

Les résultats de la rhéologie des poudres de xérogels de silice révèlent leur absence d'écoulement. En effet, les poudres obtenues ne s'écoulent pas ; ce qui ne milite pas en faveur

de leur application en tant qu'excipient pharmaceutique. Les poudres en usage dans l'industrie pharmaceutique doivent avoir un écoulement rapide et régulier, en vue de leur régularité de remplissage, compression, stockage et transport [32].

IV.3.2- Caractérisation des xérogels de silice obtenus par dissolution des résidus secs

Afin de comparer les xérogels de silice à base de filtrat de broyage avec ceux obtenus par dissolution des résidus secs, nous avons caractérisés ces derniers par granulométrie laser, par diffraction-RX, par fluorescence X, par MEB et par rhéologie.

IV.3.2.1- Analyse granulométrique

Les résultats de l'analyse granulométrique sont rapportés, par gisement, dans les **Tableaux IV.14, IV.15** et les **Figures IV.10a, IV.10b** et **IV.11a à IV.11d**.

Tableau IV.14: Analyse granulométrique des xérogels de silice obtenus à base de dissolution des résidus secs lessivés de diatomites de Sig broyées

Parametres	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	d(4.3)
	Fines particules (µm)	Diametre médian (µm)	Grosses particules (µm)	Diametre moyen (µm)
Xg(GS_A)d	5,14	59,23	162,20	72,23
Xg(GS_B)d	2,88	26,37	95,63	38,97

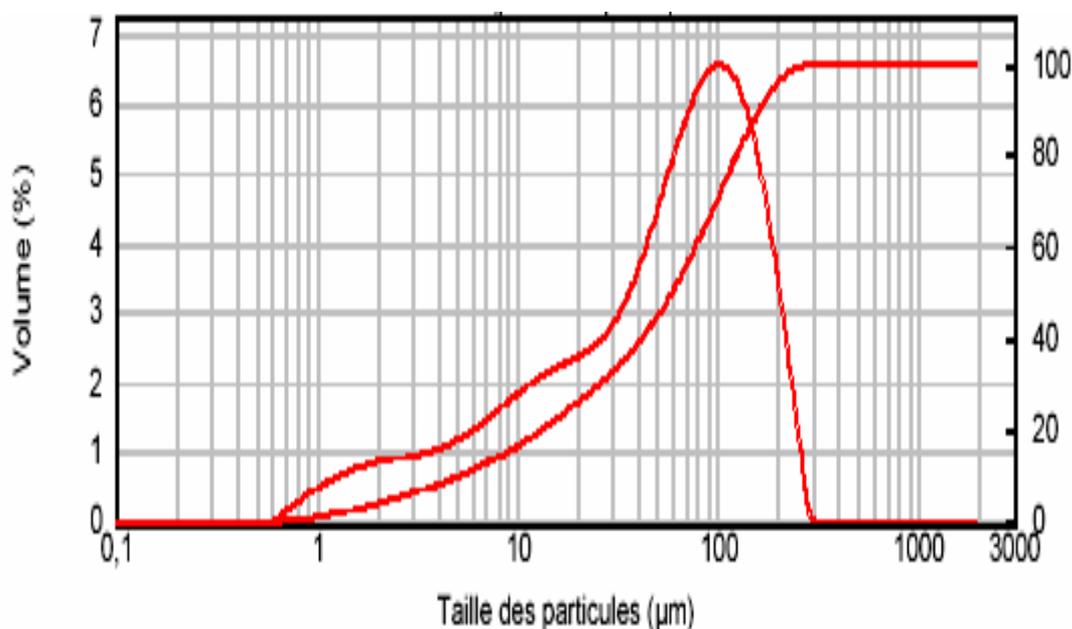


Figure IV.10a : Distribution granulométrique du xérogel de silice de dissolution du résidu lessivé GS_A

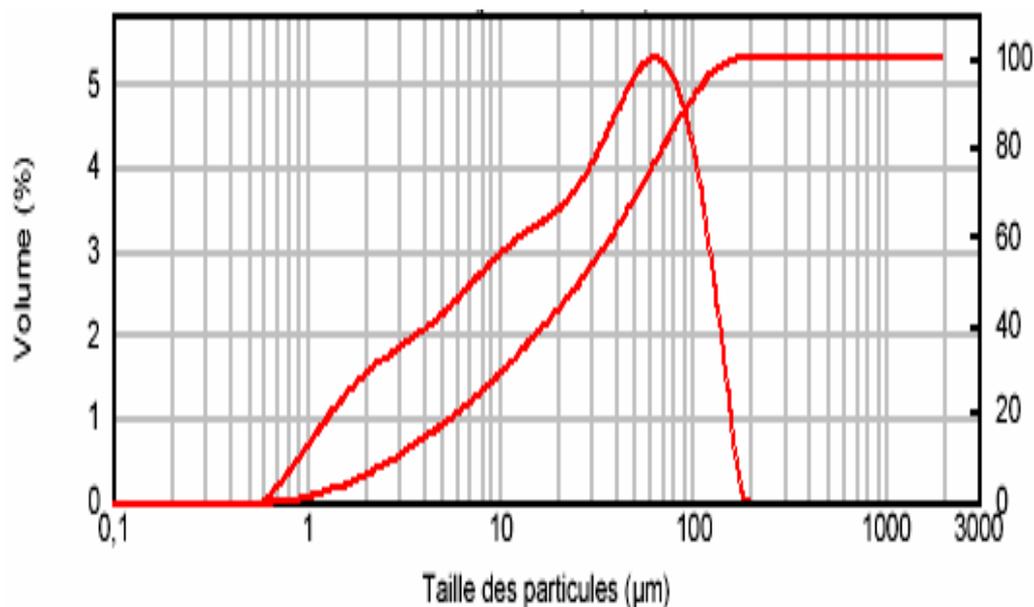


Figure IV.10b : Distribution granulométrique du xérogel de silice de dissolution du résidu lessivé GS_B

Tableau IV.15: Analyse granulométrique des xérogels de silice à base de dissolution des résidus secs lessivés de diatomites de Ouillis broyées

Paramètres	d(0.1) Fines particules (µm)	d(0.5) Diametre médian (µm)	d(0.9) Grosses particules (µm)	d(4.3) Diametre moyen (µm)
Echantillons				
Xg(OMK-I)d	6,33	62,19	199,29	84,40
Xg(OMK-II)d	4,27	51,17	154,71	66,24
Xg(OGS)d	2,20	40,70	149,57	59,38
Xg(OBK)d	5,10	43,31	128,73	56,50

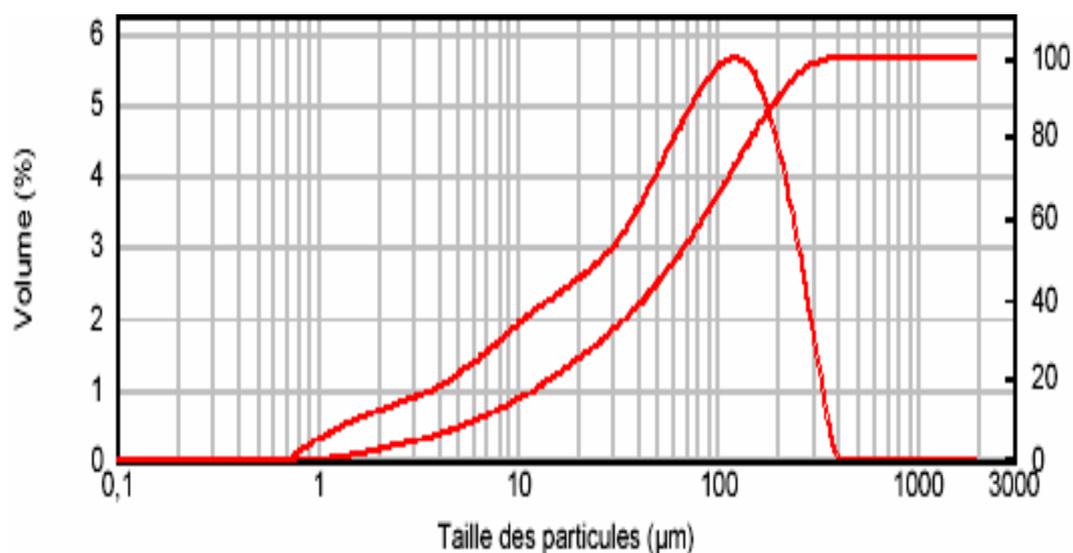


Figure IV.11a : Distribution granulométrique du xérogel de silice de dissolution du résidu lessivé OMK-I

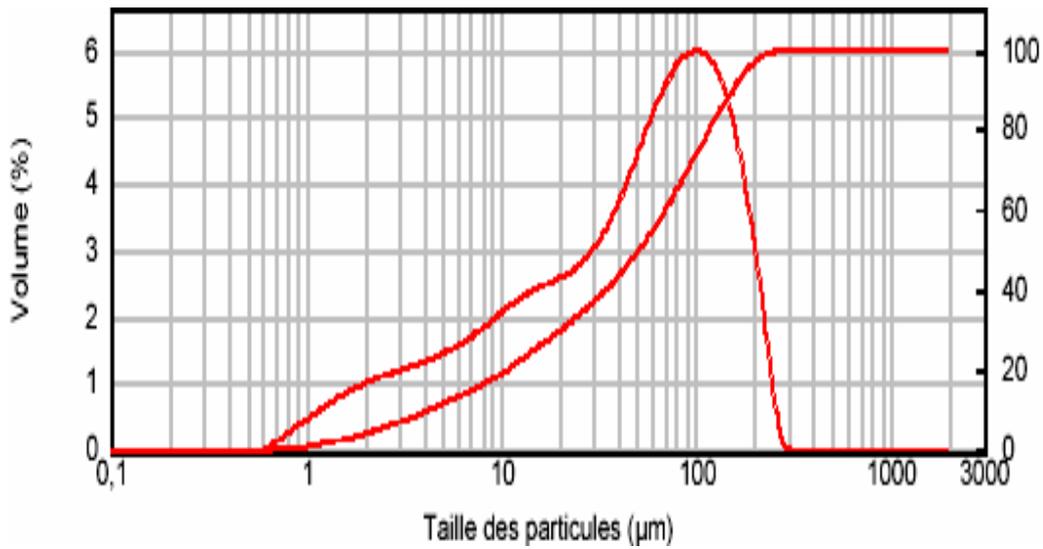


Figure IV.11b : Distribution granulométrique du xérogel de silice de dissolution du résidu lessivé OMK-II

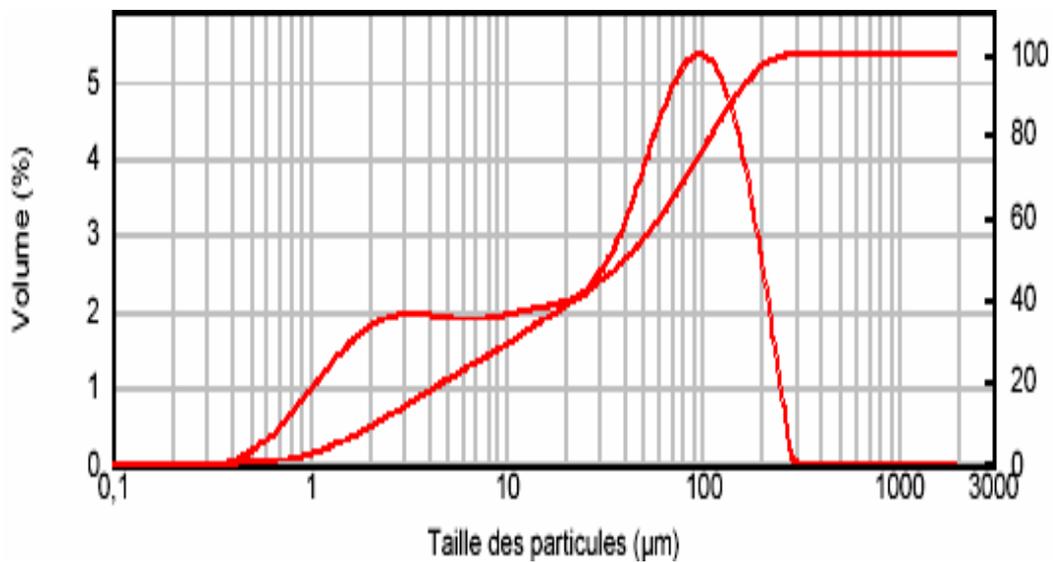


Figure IV.11c : Distribution granulométrique du xérogel de silice de dissolution du résidu lessivé OGS

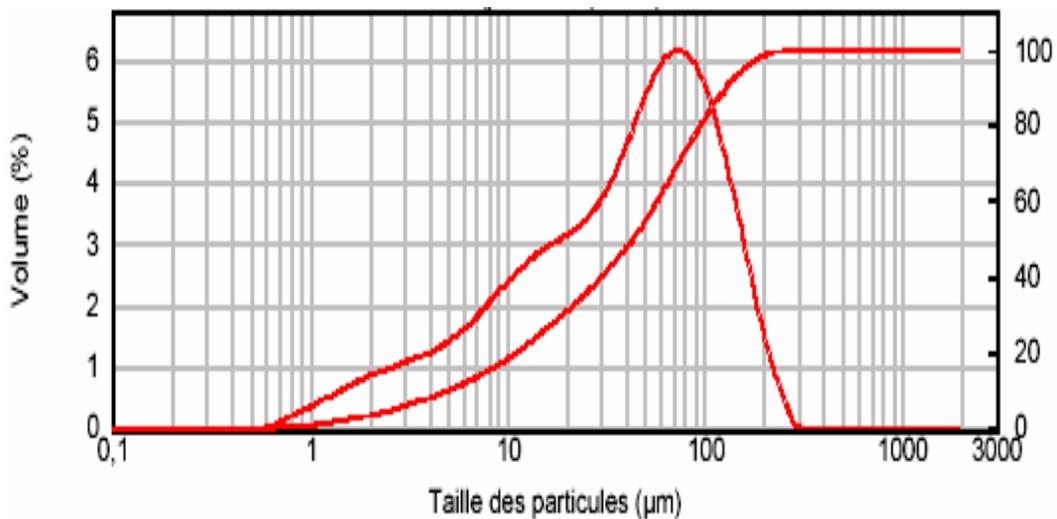


Figure IV.11d : Distribution granulométrique du xérogel de silice de dissolution du résidu lessivé OBK

IV.3.2.1.1- Résultats et discussion

Contrairement aux échantillons de diatomites broyées et lessivées, les particules de silice ont une distribution monomodale mais de diamètre moyen élevé. Ce qui explique que toutes les particules de silice de ces xérogels ont une granulométrie de l'ordre du nanomètres. Elles sont tellement fines qu'elles s'agglomèrent pour former de grosses particules. En outre, le procédé du séchage des gels mené par évaporation ne semble pas convenable.

IV.3.2.2- Analyse par diffraction RX

Les résultats de l'analyse par diffraction RX sont rapportés par les **Figures IV.12 à IV.17** et le **Tableau IV.16**.

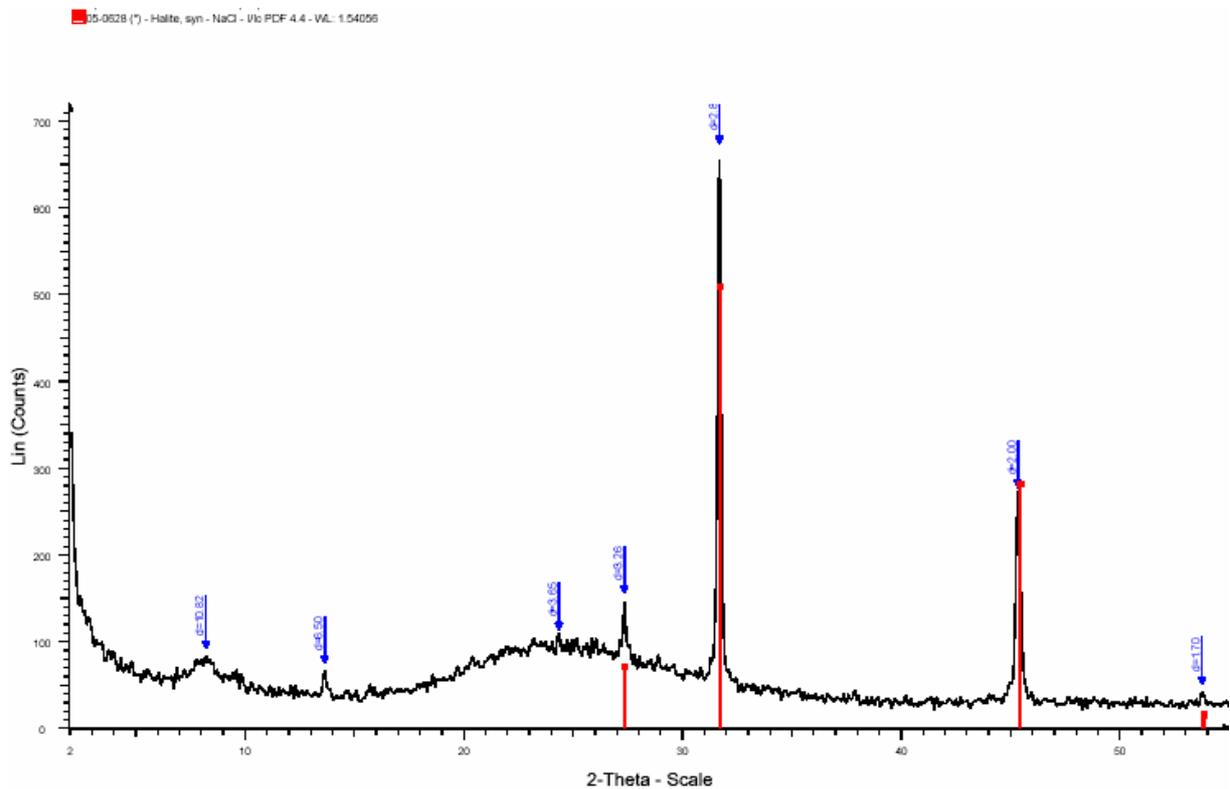


Figure IV.12 : Diffractogramme de xérogel de silice de dissolution du résidu lessivé de **GS_A**

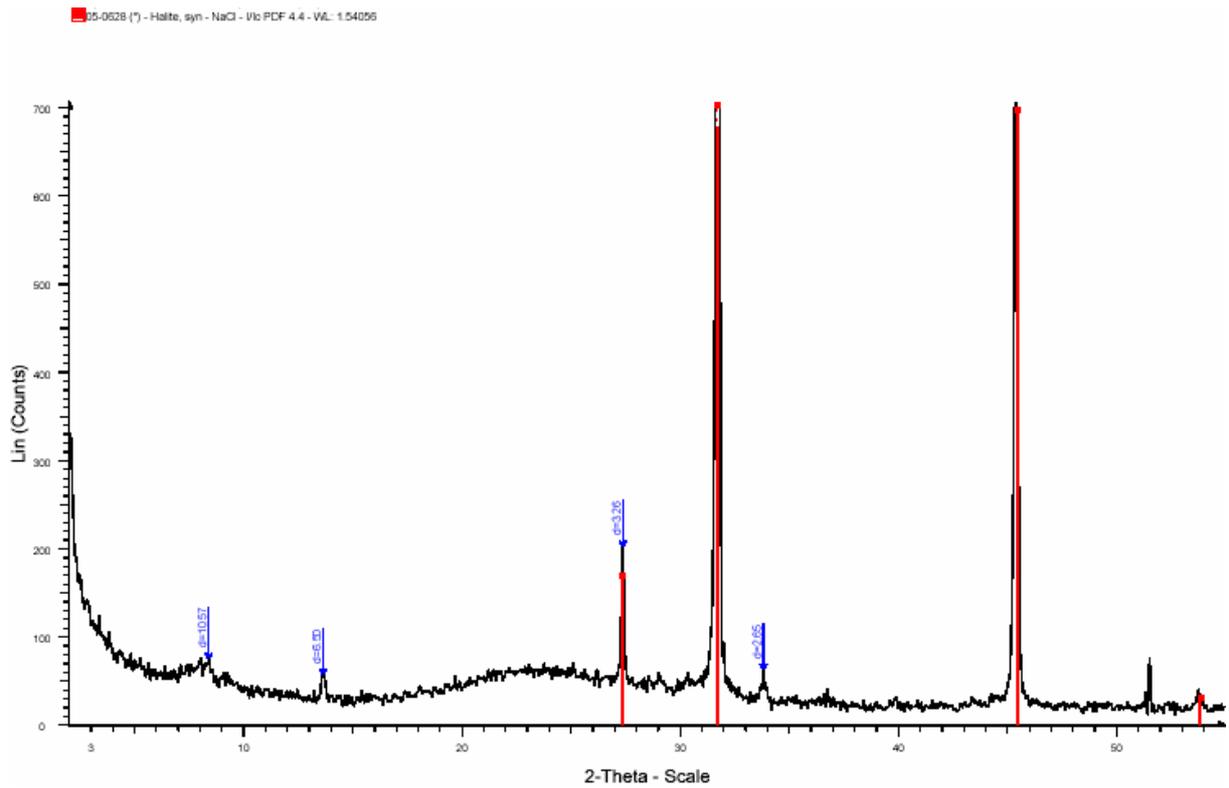


Figure IV.13 : Diffractogramme de xérogel de silice de dissolution du résidu lessivé de **GS_B**

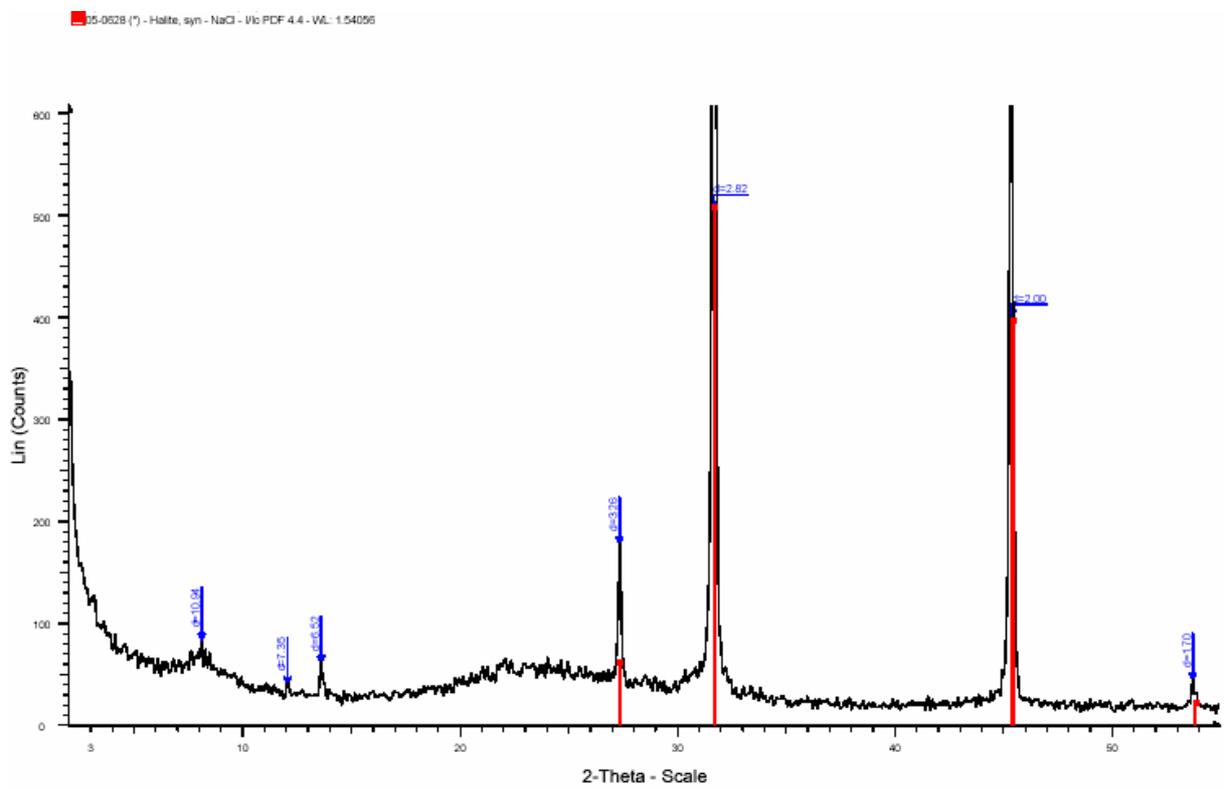


Figure IV.14 : Diffractogramme de xérogel de silice de dissolution du résidu lessivé de **OMK-I**

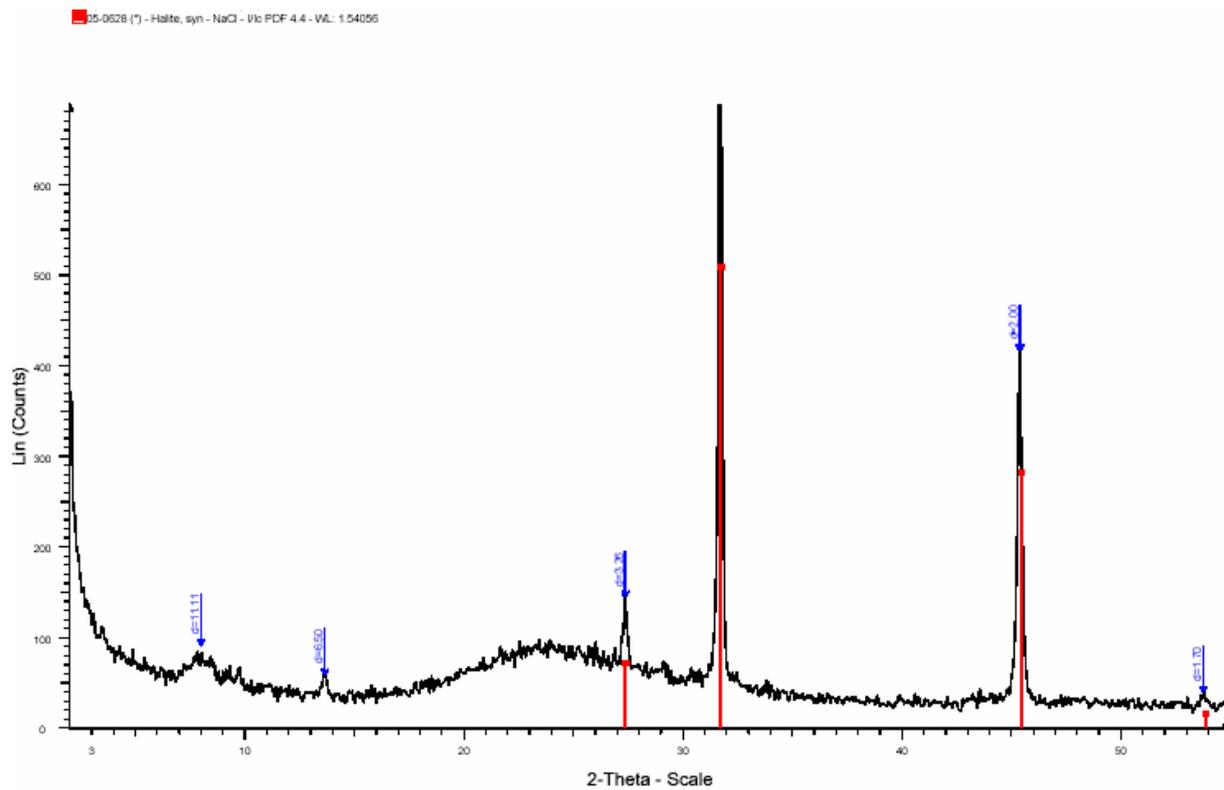


Figure IV.15 : Diffractogramme de xérogel de silice de dissolution du résidu lessivé de OMK-II

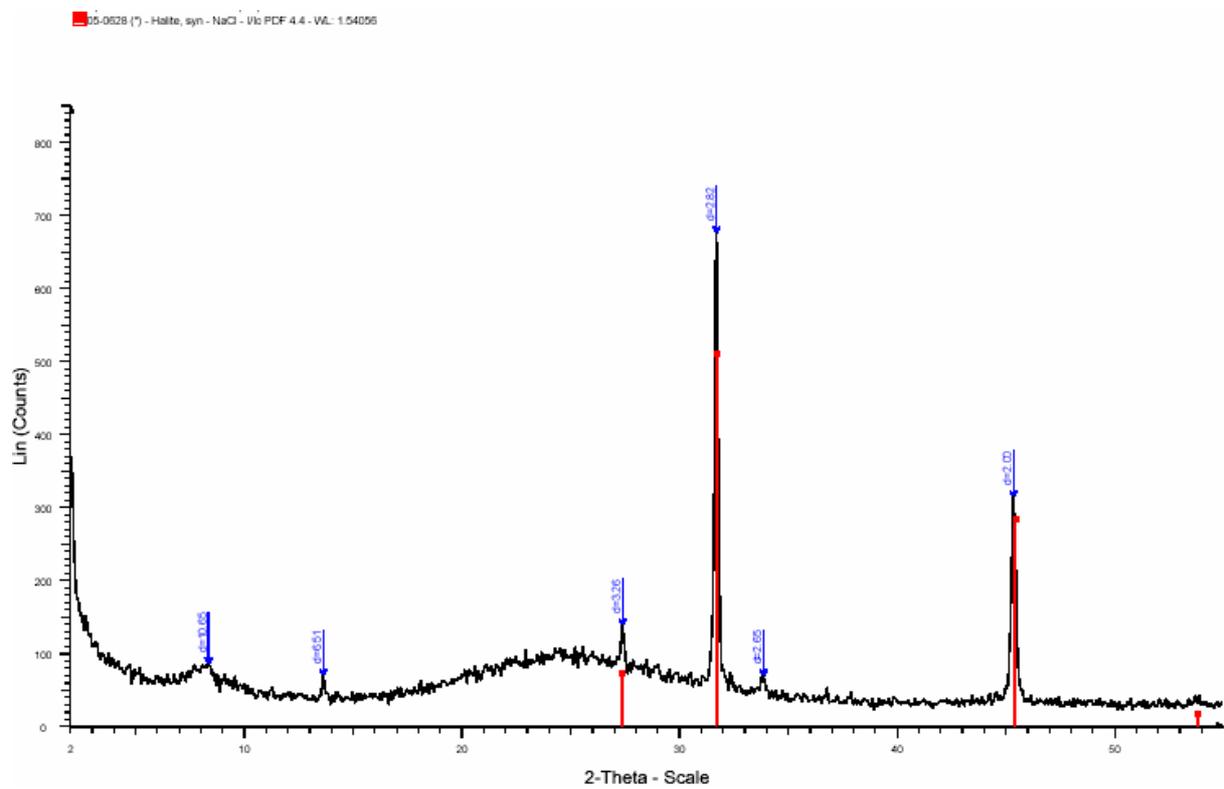


Figure IV.16 : Diffractogramme de xérogel de silice de dissolution du résidu lessivé OGS

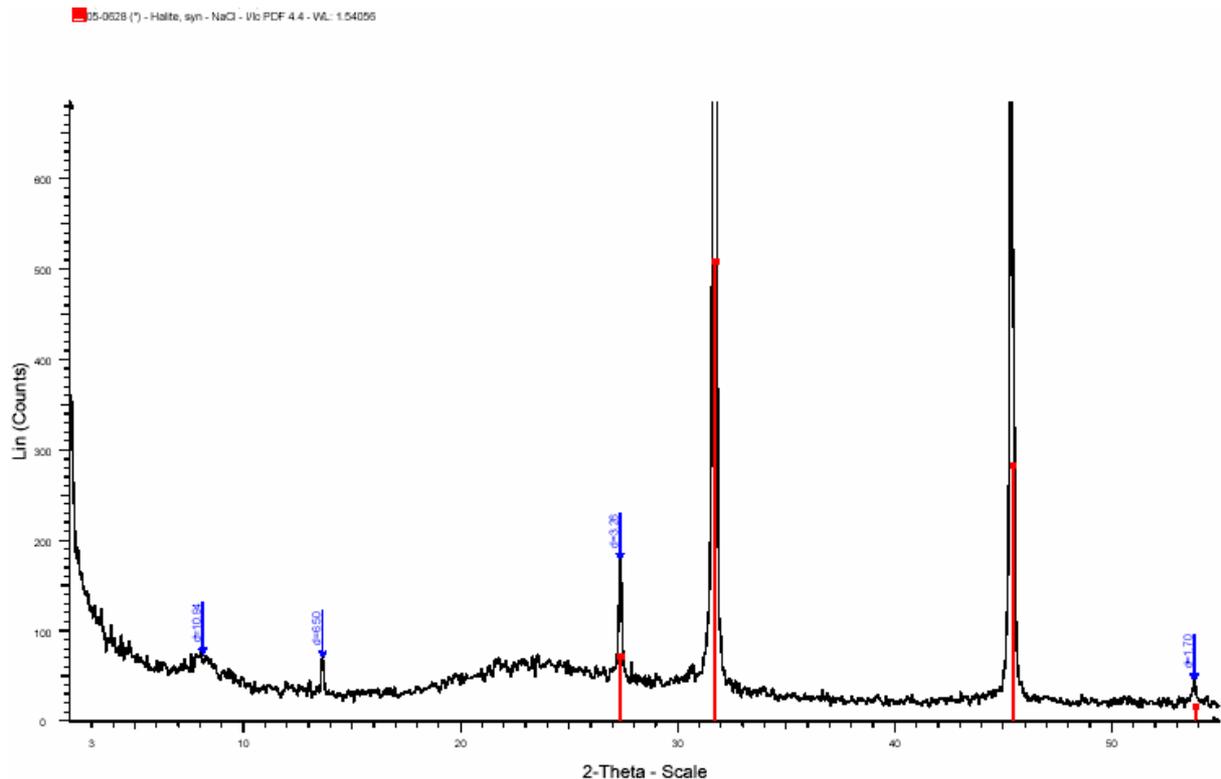


Figure IV.17: Diffractogramme de xérogel de silice de dissolution du résidu lessivé de **OBK**

Tableau IV.16: Principaux minéraux de constitution de xérogels de silice à base de Na_2SiO_3 de dissolution des résidus secs lessivés et révélés par diffraction R-X.

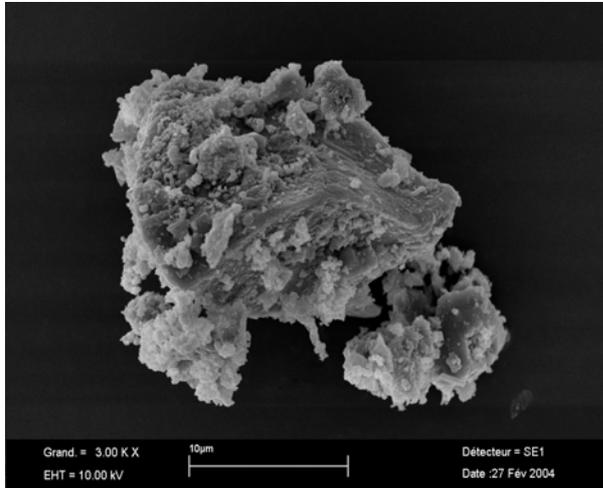
Echantillons	Minéraux non argileux							Minéraux argileux		
	Quartz (%)	Calcite (%)	Dolomite (%)	Feldspaths (%)	Gypse (%)	Halite (%)	Cristobalite (%)	SiO_2 amorphe (%)	Kaolinite (%)	Halloysite (%)
Xg (GS _A)d	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-
Xg (GS _B)d	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-
Xg(OMK-I)d	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-
Xg(OMK-II)d	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-
Xg (OGS)d	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-
Xg(OBK)d	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-

IV.3.2.2.1- Résultats et discussion

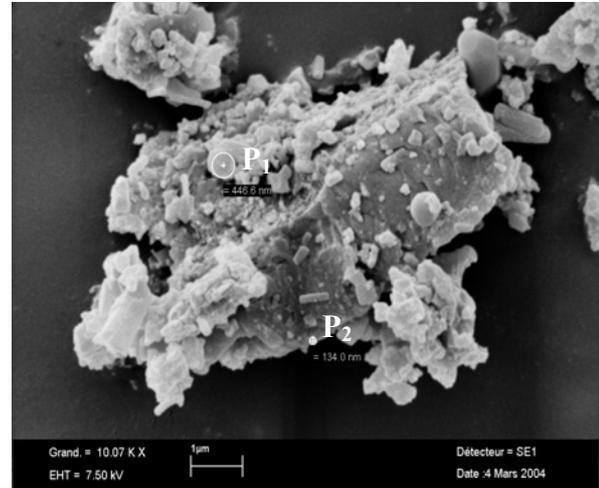
La diffraction-RX montre bien que les xérogels de silice obtenus à base de dissolution des résidus secs lessivés de diatomites broyées sont totalement amorphes. Par ailleurs, la présence de cristaux de NaCl dans tous les xérogels s'explique par un lavage non convenable à l'eau distillée.

IV.3.2.3- Analyse par microscopie électronique à balayage

Les Planches I à III montrent les xérogels de silice, de dissolution des résidus lessivés, observés au microscope électronique à balayage.



Grand=3 000X (a)



Grand=10 000X (b)

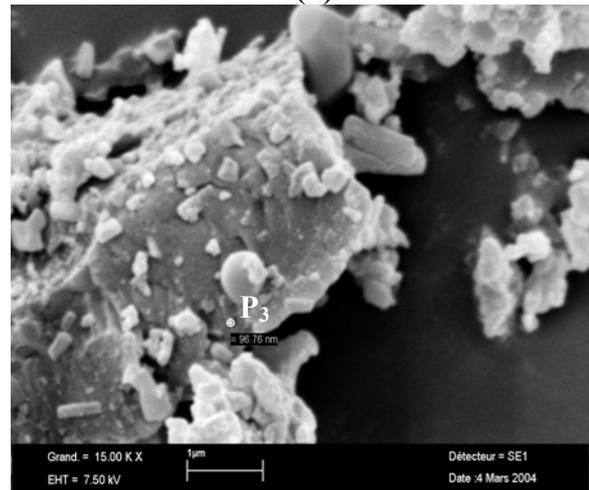
Agrégats de xérogel de silice de dissolution
du résidu lessivé de l'échantillon GS_A

(b) : P₁, P₂ : particules de taille 446,6 et
134 nm ;

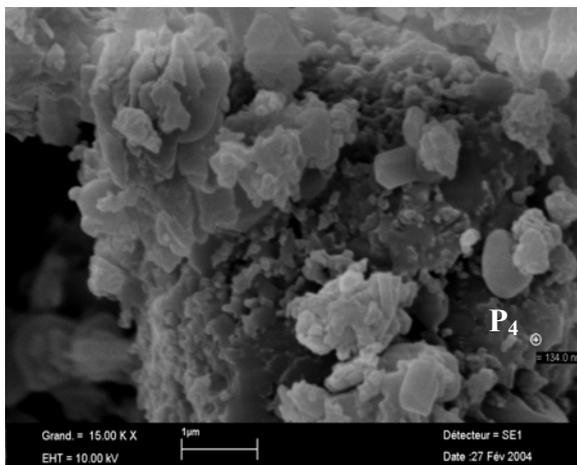
(c) : P₃ : particule de taille 96,76 nm ;

(d) : P₄ : particule de taille 134 nm.

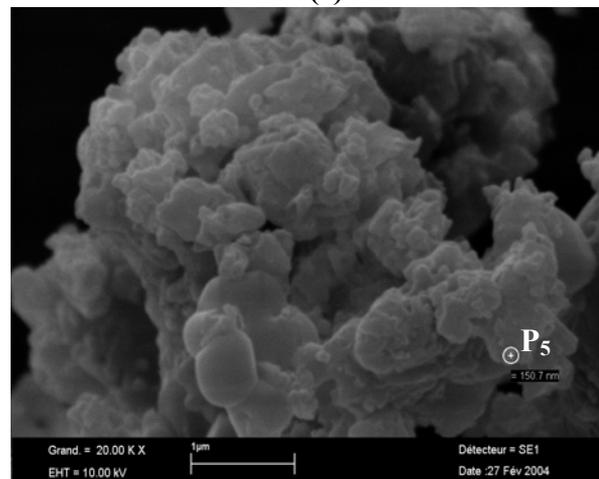
(e) : P₅ : particule de taille 150,7 nm.



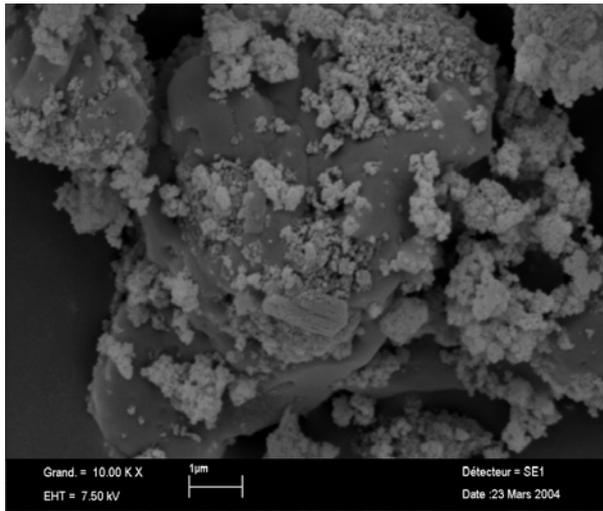
Grand=15 000X (c)



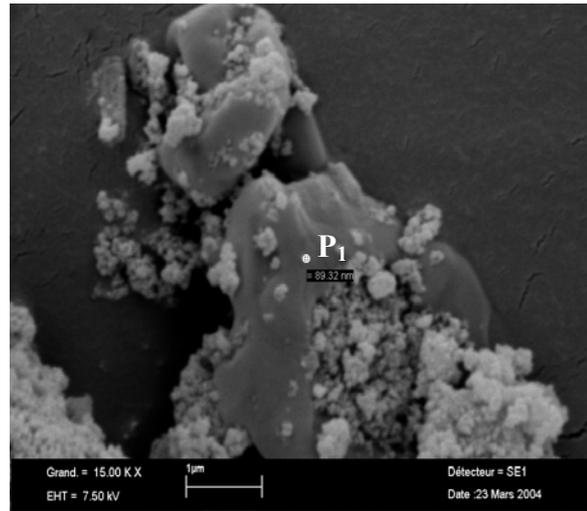
Grand=15 000X (d)



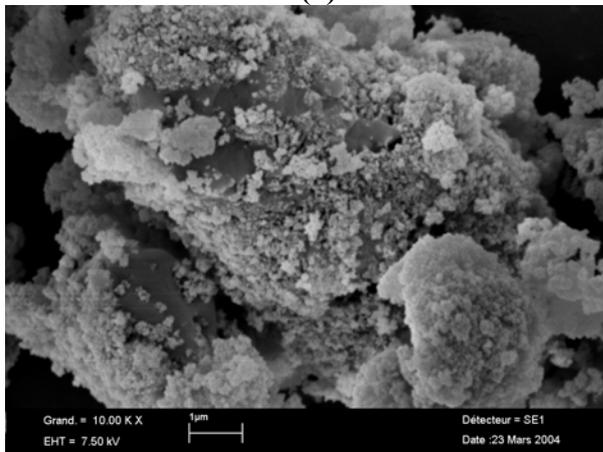
Grand=20 000X (e)



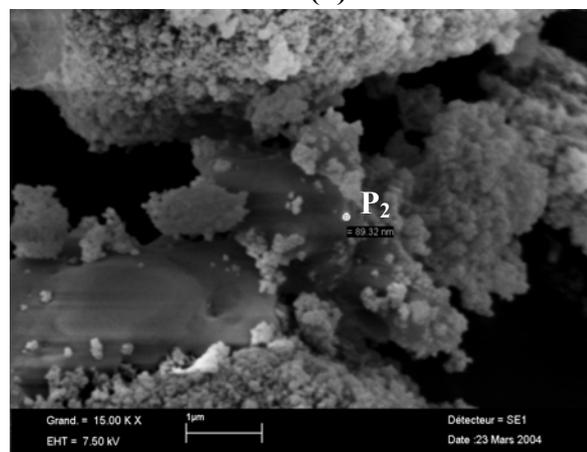
Grand=10 000X (a)



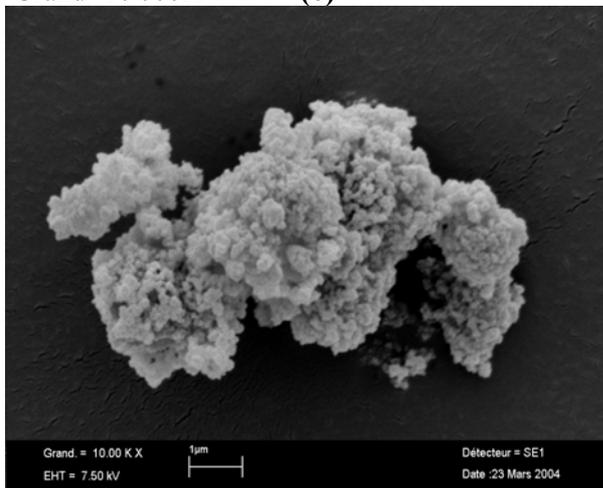
Grand=15 000X (b)



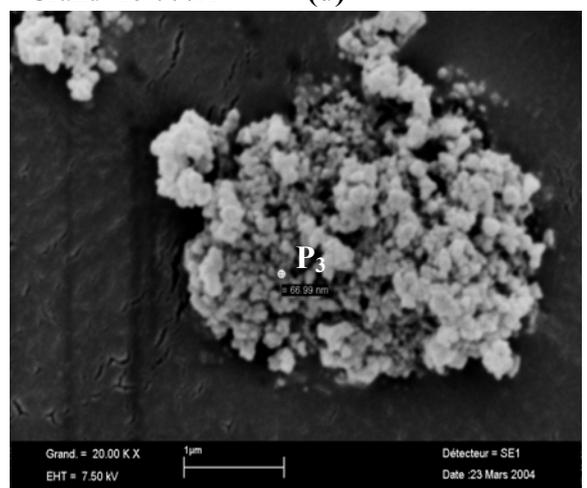
Grand=10 000X (c)



Grand=15 000X (d)



Grand=10 000X (e)

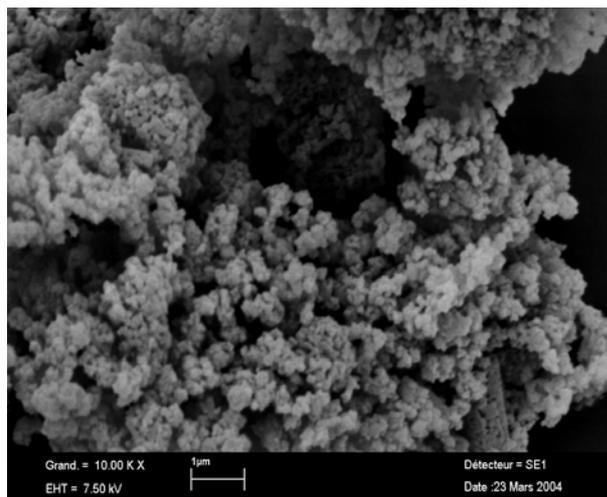


Grand=20 000X (f)

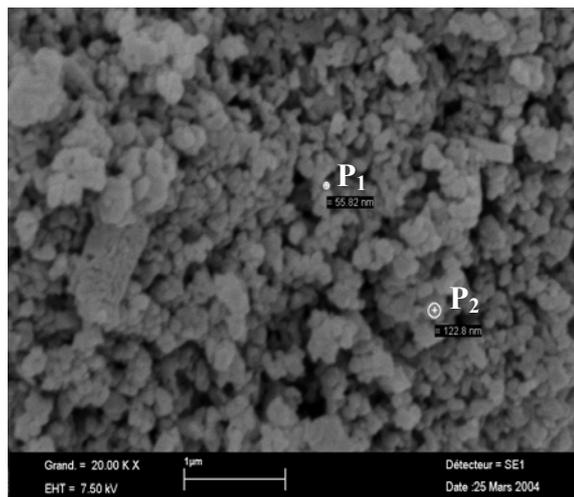
Agrégats de xérogels de silice de dissolution des résidus lessivés des échantillons

GS_B (a, b) ; OMK-I (c, d) et OMK-II (e, f).

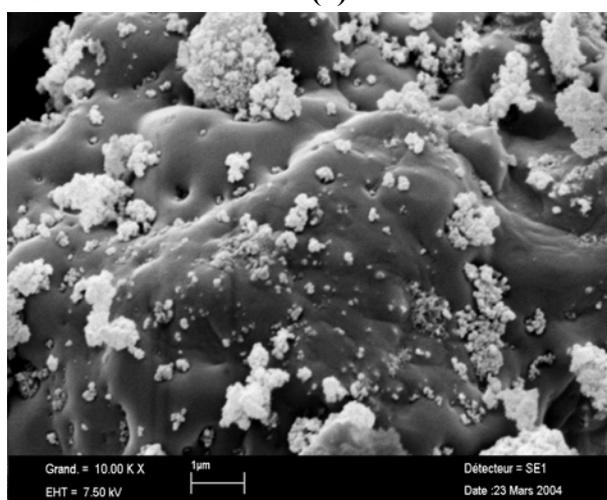
(b, d, f) : P₁, P₂ et P₃ : particules de taille 89,32 ; 89,32 et 66,99 nm .



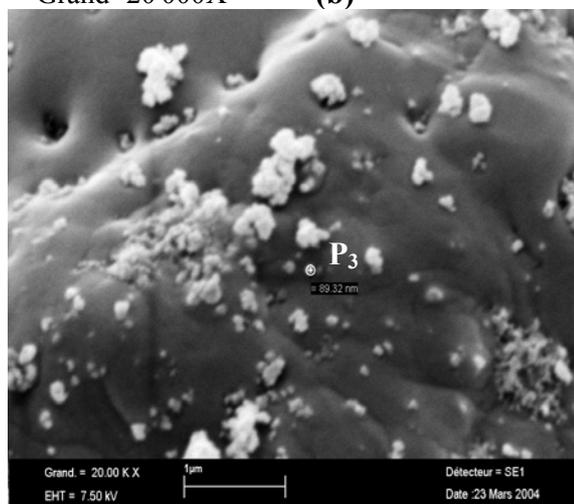
Grand=10 000X (a)



Grand=20 000X (b)



Grand=10 000X (c)



Grand=20 000X (d)

Agrégats de xérogels de silice de dissolution des résidus lessivés des échantillons
OGS (a ,b) et OBK (c, d).

(b, d) : P₁, P₂ et P₃ : particules de taille 55,82 ; 122,8 et 89,32 nm .

IV.3.2.3.1- Résultats et discussion

Il apparaît des Planches I, II et III, que les xérogels de silice de dissolution des résidus secs de broyage de diatomites sont aussi compacts. Egalement, ils paraissent entièrement amorphes et les fragments des agrégats ne sont pas agencés selon un modèle régulier. Enfin, la dimension des pores est d'apparence régulière mais la porosité ne semble pas conservée (Planche III, photos (c), (d)).

IV.3.2.4- Analyse par fluorescence X

Les résultats obtenus, exprimés en pour cent de chaque élément, sont reportés dans les **Tableau IV.17** et **IV.18**.

Tableau IV.17: Constitution des xérogels de silice obtenus à base de Na_2SiO_3 de dissolution de résidus secs lessivés des diatomites de Sig

Composés Echantillons	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	NaCl (%)	K_2O (%)	P_2O_5 (%)	TiO_2 (%)	Cr_2O_3 (%)
Xg(GS_A)d	68,03	0,44	<0,01	0,01	<0,03	0,021	31,68	0,06	0,019	0,030	0,028
Xg(GS_B)d	48,97	0,78	0,01	0,03	<0,03	0,018	49,94	0,05	0,048	0,020	0,026
Composés Echantillons	SO_3 (%)	ZrO_2 (%)	SrO (%)	Rb_2O (%)	PbO (%)	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	PAF (%)	Total (%)
Xg(GS_A)d	0,04	<0,001	0,0016	<0,001	0,0012	<0,001	0,0015	<0,001	<0,010	0,00	100,00
Xg(GS_B)d	0,05	<0,01	0,0015	<0,001	<0,001	<0,001	0,0019	<0,001	<0,010	0,00	100,00

Tableau IV.18: Constitution des xérogels de silice obtenus à base de Na_2SiO_3 de dissolution de résidus secs lessivés des diatomites de Ouillis

Composés Echantillons	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	NaCl (%)	K_2O (%)	P_2O_5 (%)	TiO_2 (%)	Cr_2O_3 (%)
Xg(OMK-I)d	47,14	0,55	0,15	0,15	<0,03	0,022	51,65	0,15	0,017	0,032	0,038
Xg(OMK-II)d	63,15	1,14	0,06	<0,01	<0,03	0,023	35,34	0,09	0,021	0,034	0,034
Xg(OGS)d	65,51	1,65	0,05	<0,01	<0,03	0,021	32,51	0,06	0,020	0,058	0,030
Xg(OBK)d	50,40	0,66	0,32	<0,01	<0,03	0,019	48,36	0,08	0,045	0,060	0,033
Composés Echantillons	SO_3 (%)	ZrO_2 (%)	SrO (%)	Rb_2O (%)	PbO (%)	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	PAF (%)	Total (%)
Xg(OMK-I)d	0,05	<0,001	0,0021	<0,001	0,0014	0,0012	0,0025	<0,001	<0,010	0,00	100,00
Xg(OMK-II)d	0,06	<0,001	0,0018	<0,001	0,0021	0,0015	0,0018	<0,001	<0,010	0,00	100,00
Xg(OGS)d	0,07	<0,001	0,0014	<0,001	0,0015	0,0021	0,0022	<0,001	<0,010	0,00	100,00
Xg(OBK)d	0,08	<0,001	0,0014	<0,001	<0,001	<0,001	0,0018	<0,001	<0,010	0,00	100,00

IV.3.2.4.1- Résultats et discussion

La fluorescence X montre un relèvement significatif des teneurs en SiO_2 pour tous les xérogels de silice obtenus. Parallèlement, on relève dans ces xérogels de silices des teneurs en NaCl variables similaires à celles obtenues pour les xérogels précédents. Ces taux en NaCl seraient la conséquence probable des opérations de lavage à l'eau distillée qui n'ont pas été mené convenablement. Aussi, il ya une diminution notable des impuretés en oxydes minéraux.

IV.3.2.5- Analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (modèle B.E.T)

Les surfaces spécifiques des xérogels de silice, à base de dissolution des résidus lessivés, ont été mesurées à l'aide d'un porosimètre à gaz ASAP 2010M de marque Micromeritics.

IV.3.2.5.1- Résultats et discussion

Les valeurs de surfaces spécifiques obtenues sont rapportées dans le **Tableau IV.19**.

Tableau IV.19 : Surfaces spécifiques de xérogels de silices de dissolution des résidus lessivés

Echantillons	$S_{B,E.T}$ (m ² /g)
Xg(GS _A)d	1,59
Xg(GS _B)d	29,72
Xg(OMK-I)d	29,60
Xg(OMK-II)d	39,30
Xg(OGS)d	14,16
Xg(OBK)d	29,93

Les résultats du **Tableau IV.19** montrent que les surfaces spécifiques des xérogels de silice obtenus sont relativement faibles. Cela résulte probablement de l'aggrégation des fines particules de silice. En outre, la surface spécifique est inversement proportionnelle au diamètre des particules dans le cas des produits agglomérés [5].

IV.3.2.6- Propriétés rhéologiques des gels de silice de dissolution des résidus lessivés

La détermination des propriétés rhéologiques des gels de silice a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre du type C-VOR de Bohlin à plan strié. Ces mesures ont été effectuées à l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse.

IV.3.2.6.1- Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont rapportés par les **Tableaux IV.20**, **IV.21** et les **Figures IV.18a** à **IV.19h**.

Tableau IV.20: Propriétés rhéologiques des gels de dissolution des résidus lessivés des diatomites de Sig

GS _A (T=25°C)				GS _B (T=25°C)			
Temps (s)	Déformation (%)	Module élastique (Pa)	Module visqueux (Pa)	Temps (s)	Déformation (%)	Module élastique (Pa)	Module visqueux (Pa)
1,037	2,86E-04	1,73E+04	3,13E+03	1,029	3,39E-03	1,51E+03	1,39E+02
11,048	3,46E-04	1,43E+04	2,16E+03	11,044	2,83E-03	1,80E+03	1,59E+02
21,024	3,52E-04	1,41E+04	1,96E+03	21,048	2,84E-03	1,79E+03	1,64E+02
31,026	3,95E-04	1,26E+04	1,73E+03	31,048	2,85E-03	1,79E+03	1,58E+02
41,042	4,36E-04	1,14E+04	1,67E+03	41,057	2,86E-03	1,78E+03	1,57E+02
51,056	4,63E-04	1,07E+04	1,58E+03	51,035	2,86E-03	1,78E+03	1,49E+02
61,056	5,74E-04	8,66E+03	1,23E+03	61,029	2,85E-03	1,79E+03	1,42E+02
71,038	6,27E-04	7,94E+03	1,06E+03	71,039	2,88E-03	1,77E+03	1,43E+02
81,024	6,62E-04	7,51E+03	1,08E+03	81,05	2,86E-03	1,78E+03	1,43E+02
91,034	6,99E-04	7,11E+03	1,08E+03	91,047	2,90E-03	1,76E+03	1,44E+02
101,042	7,15E-04	6,96E+03	9,49E+02	101,055	2,91E-03	1,76E+03	1,35E+02
111,053	7,43E-04	6,71E+03	9,01E+02	111,033	2,90E-03	1,76E+03	1,39E+02
121,053	7,54E-04	6,61E+03	8,84E+02	121,028	2,92E-03	1,75E+03	1,40E+02
131,036	7,76E-04	6,43E+03	8,43E+02	131,039	2,90E-03	1,76E+03	1,36E+02
141,024	9,53E-04	5,22E+03	8,24E+02	141,05	2,95E-03	1,73E+03	1,37E+02
151,033	9,65E-04	5,18E+03	6,73E+02	151,039	2,93E-03	1,75E+03	1,39E+02
161,042	8,26E-04	6,04E+03	7,94E+02	161,04	2,94E-03	1,74E+03	1,34E+02
171,052	8,37E-04	5,95E+03	8,38E+02	171,049	2,96E-03	1,72E+03	1,37E+02
181,024	8,63E-04	5,78E+03	7,78E+02	181,058	2,96E-03	1,73E+03	1,36E+02
191,051	8,68E-04	5,74E+03	7,76E+02	191,04	2,93E-03	1,74E+03	1,37E+02

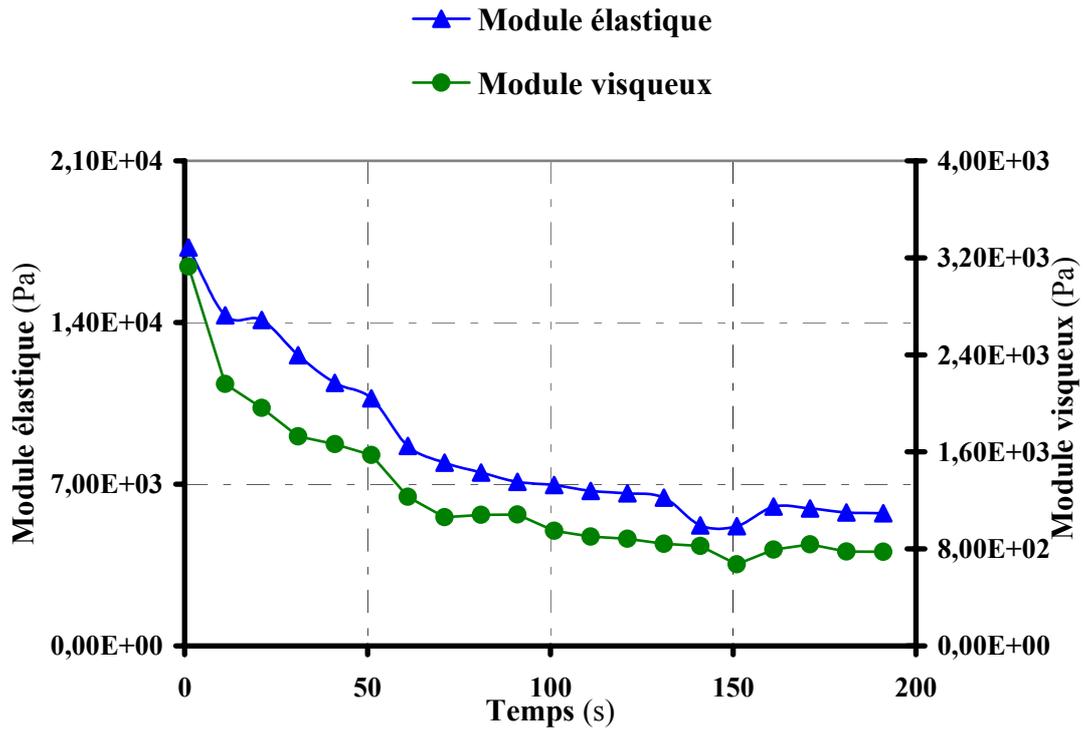


Figure IV.18a : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps du gel de silice de dissolution du résidu lessivé de l'échantillon GS_A

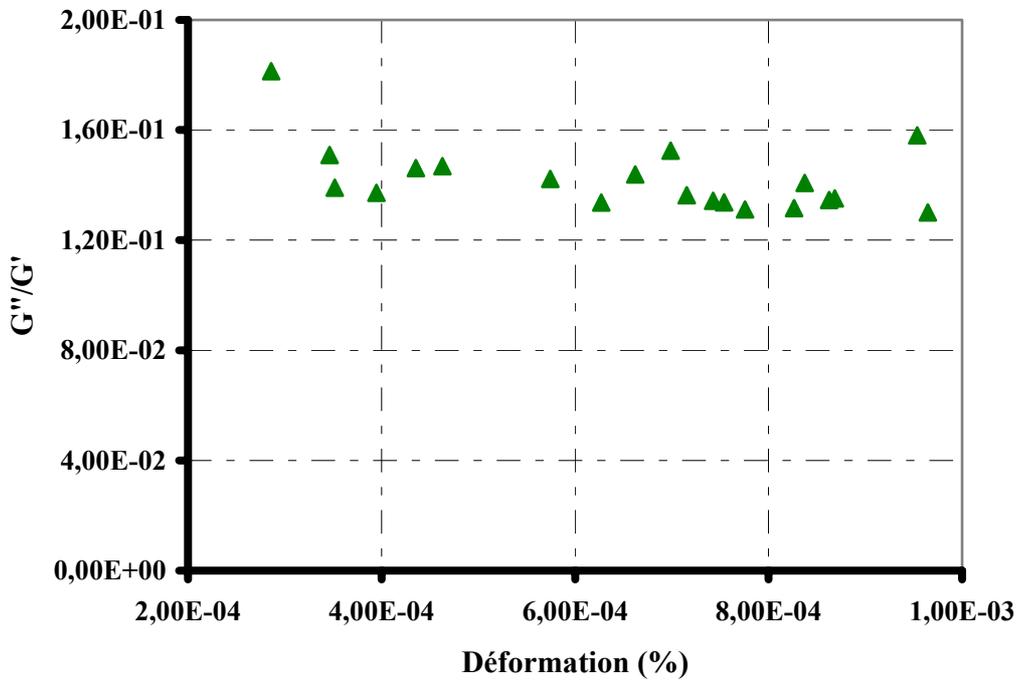


Figure IV.18b : Variation du rapport de la composante visqueuse sur la composante élastique en fonction de la déformation du gel de silice GS_A

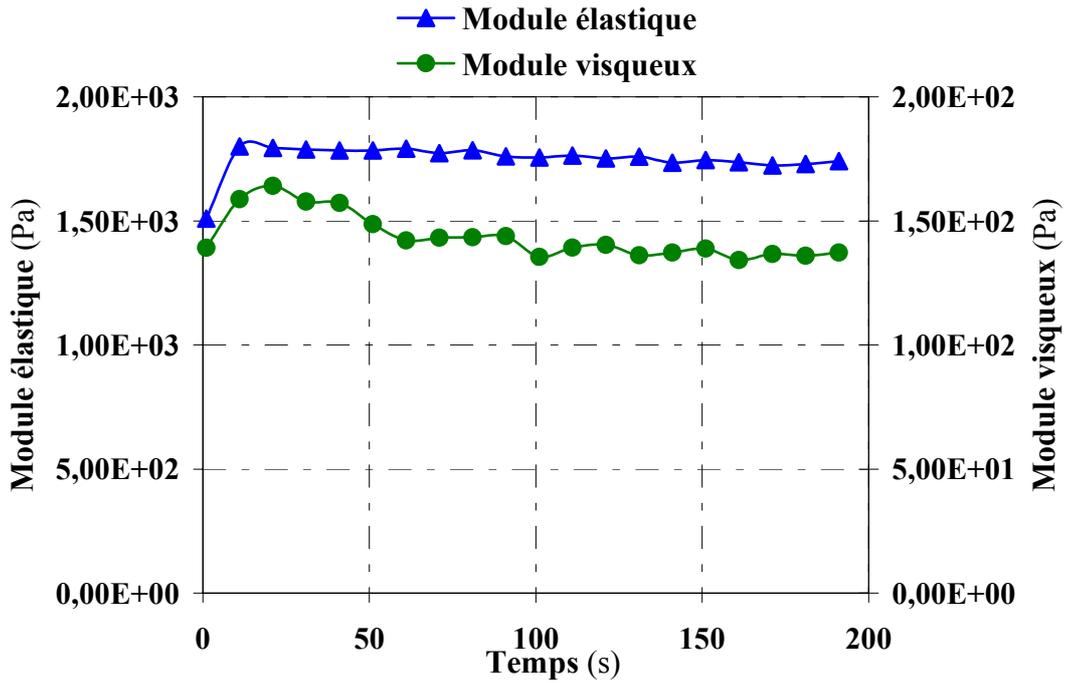


Figure IV.18c : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps du gel de silice de dissolution du résidu lessivé de l'échantillon GS_B

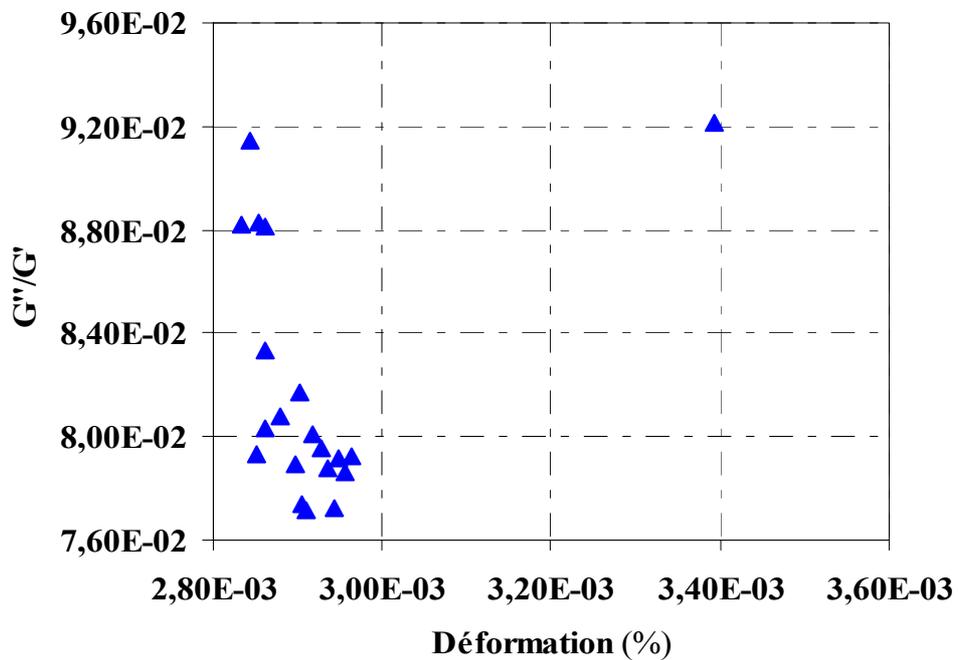


Figure IV.18d : Variation du rapport de la composante visqueuse sur la composante élastique en fonction de la déformation du gel de silice GS_B

Tableau IV.21: Propriétés rhéologiques des gels de silice de dissolution des résidus des diatomites de Ouillis

OMK-I (T=25°C)				OMK-II (T=25°C)			
Temps (s)	Déformation (%)	Module élastique (Pa)	Module visqueux (Pa)	Temps (s)	Déformation (%)	Module élastique (Pa)	Module visqueux (Pa)
0,094	1,49E-03	3,41E+03	2,39E+02	0,095	1,05E-04	6,76E+02	1,34E+02
11,058	1,20E-03	4,23E+03	2,74E+02	11,042	1,49E-04	9,35E+02	1,90E+02
21,04	1,17E-03	4,34E+03	2,59E+02	21,031	1,37E-04	9,39E+02	1,92E+02
30,166	1,16E-03	4,38E+03	2,55E+02	30,136	1,49E-04	9,37E+02	1,83E+02
41,042	1,15E-03	4,42E+03	2,53E+02	41,037	1,61E-04	9,23E+02	1,80E+02
51,039	1,14E-03	4,45E+03	2,47E+02	50,17	1,60E-04	9,32E+02	1,87E+02
60,186	1,11E-03	4,57E+03	2,43E+02	61,036	1,93E-04	9,19E+02	1,84E+02
71,053	1,11E-03	4,54E+03	2,42E+02	71,03	1,66E-04	9,10E+02	1,87E+02
81,042	1,08E-03	4,69E+03	2,40E+02	80,099	1,54E-04	8,83E+02	1,90E+02
91,05	1,07E-03	4,72E+03	2,40E+02	91,034	1,81E-04	8,76E+02	1,90E+02
101,048	1,05E-03	4,83E+03	2,31E+02	101,035	1,91E-04	8,72E+02	1,88E+02
111,038	1,05E-03	4,80E+03	2,36E+02	111,024	1,77E-04	8,47E+02	1,81E+02
121,026	1,04E-03	4,88E+03	2,33E+02	121,044	2,03E-04	8,47E+02	1,85E+02
131,031	1,04E-03	4,85E+03	2,37E+02	130,172	1,80E-04	8,32E+02	1,84E+02
140,122	1,04E-03	4,89E+03	2,30E+02	141,033	1,97E-04	8,29E+02	1,90E+02
151,041	1,02E-03	4,97E+03	2,34E+02	150,127	1,96E-04	8,21E+02	1,83E+02
161,036	1,01E-03	5,00E+03	2,36E+02	161,037	1,79E-04	8,08E+02	1,90E+02
171,029	1,01E-03	5,03E+03	2,35E+02	170,156	2,03E-04	7,85E+02	1,77E+02
181,038	9,89E-04	5,12E+03	2,38E+02	181,032	2,23E-04	7,93E+02	1,81E+02
191,044	9,98E-04	5,07E+03	2,39E+02	191,04	1,81E-04	7,77E+02	1,74E+02
OGS (T=25°C)				OBK (T=25°C)			
Temps (s)	Déformation (%)	Module élastique (Pa)	Module visqueux (Pa)	Temps (s)	Déformation (%)	Module élastique (Pa)	Module visqueux (Pa)
1,029	9,15E-05	5,47E+04	1,26E+03	1,035	2,05E-04	2,44E+04	1,67E+03
11,031	1,53E-04	3,28E+04	2,00E+03	11,053	2,54E-04	1,97E+04	1,27E+03
21,043	1,44E-04	3,47E+04	1,87E+03	21,042	2,63E-04	1,90E+04	1,31E+03
31,04	1,43E-04	3,51E+04	1,94E+03	31,041	1,55E-04	3,23E+04	1,47E+03
40,174	1,51E-04	3,32E+04	1,95E+03	41,047	2,56E-04	1,96E+04	1,18E+03
51,037	1,58E-04	3,16E+04	1,89E+03	51,025	2,86E-04	1,75E+04	1,23E+03
61,038	1,47E-04	3,41E+04	1,94E+03	61,043	2,76E-04	1,82E+04	1,12E+03
71,038	1,53E-04	3,26E+04	1,94E+03	71,051	2,75E-04	1,82E+04	1,26E+03
80,121	1,51E-04	3,31E+04	1,91E+03	81,031	2,77E-04	1,80E+04	1,19E+03
91,037	1,50E-04	3,34E+04	1,84E+03	91,038	2,77E-04	1,81E+04	1,28E+03
101,03	1,50E-04	3,33E+04	1,93E+03	101,05	2,97E-04	1,69E+04	1,13E+03
111,041	1,45E-04	3,44E+04	1,85E+03	111,048	3,07E-04	1,63E+04	1,10E+03
121,026	1,45E-04	3,45E+04	2,03E+03	121,029	3,21E-04	1,56E+04	1,30E+03
131,031	1,51E-04	3,32E+04	1,96E+03	131,051	3,90E-04	1,28E+04	9,33E+02
141,042	1,54E-04	3,24E+04	2,00E+03	141,029	3,71E-04	1,35E+04	8,81E+02
151,025	1,49E-04	3,36E+04	2,09E+03	151,04	3,63E-04	1,38E+04	1,01E+03
161,048	1,43E-04	3,49E+04	2,11E+03	161,047	3,83E-04	1,31E+04	9,56E+02
171,026	1,46E-04	3,44E+04	2,05E+03	171,05	3,81E-04	1,31E+04	9,65E+02
180,116	1,53E-04	3,27E+04	2,05E+03	181,032	3,87E-04	1,29E+04	9,63E+02
191,031	1,52E-04	3,29E+04	2,02E+03	191,05	3,98E-04	1,26E+04	9,82E+02

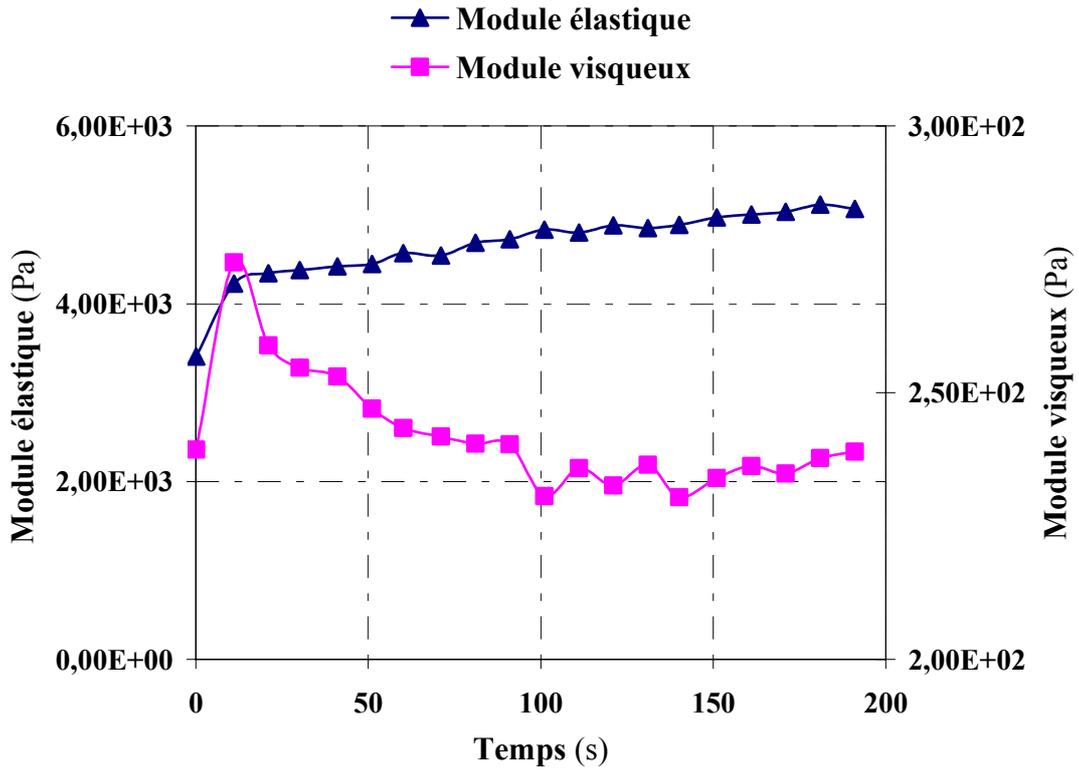


Figure IV.19a : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps du gel de silice de dissolution du résidu lessivé de l'échantillon OMK-I

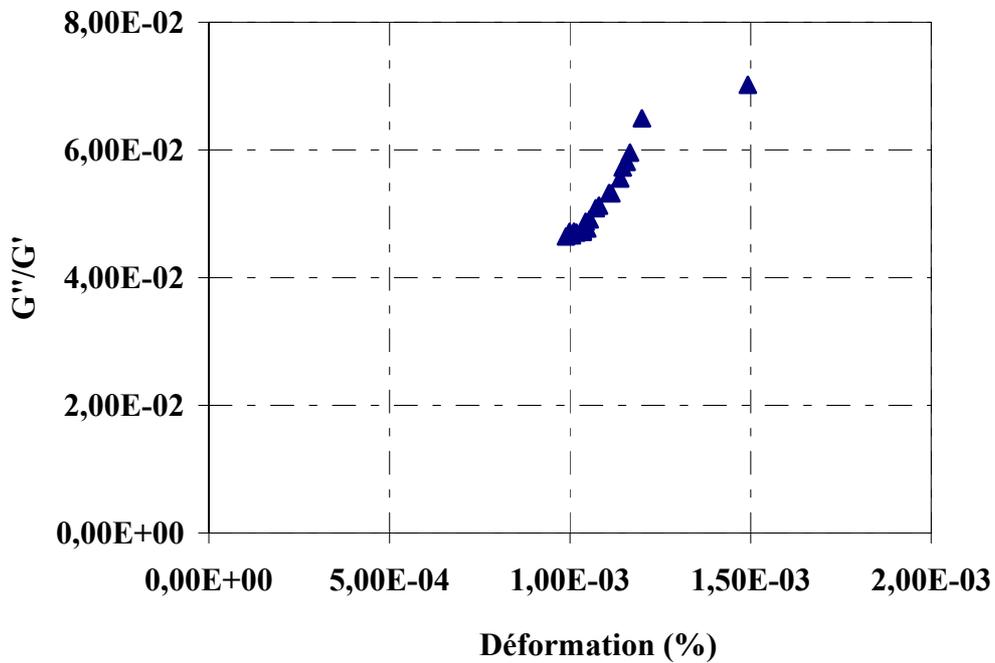


Figure IV.19b : Variation du rapport de la composante visqueuse sur la composante élastique en fonction de la déformation du gel de silice OMK-I

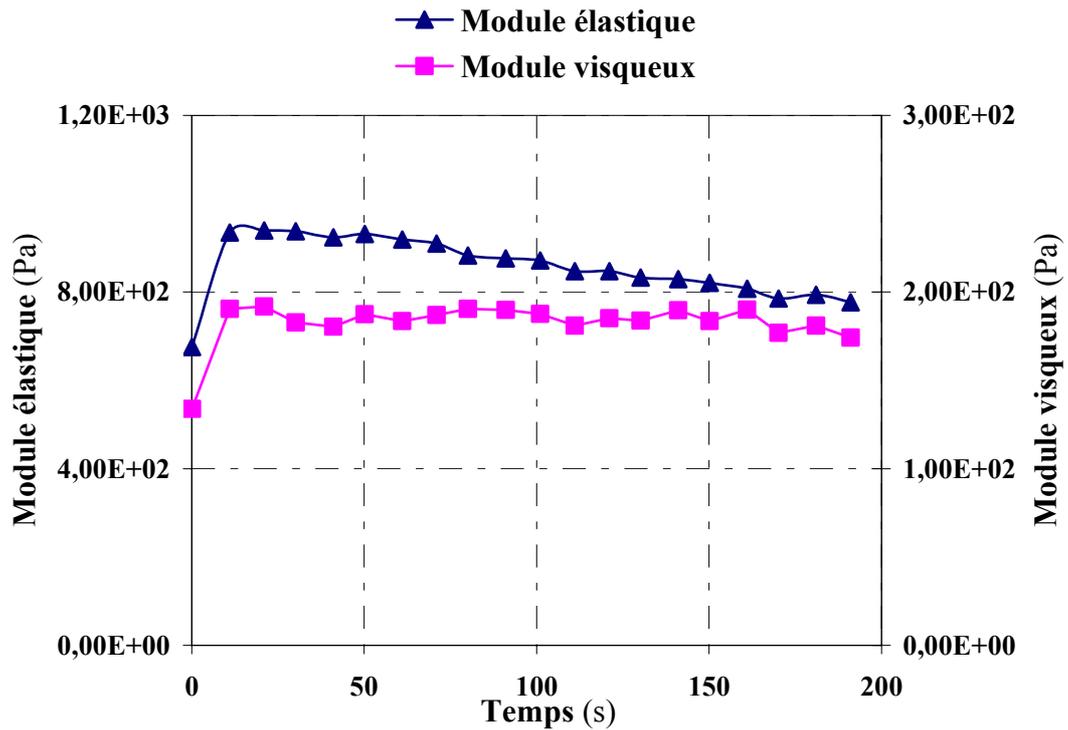


Figure IV.19c : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps du gel de silice de dissolution du résidu lessivé de l'échantillon OMK-II

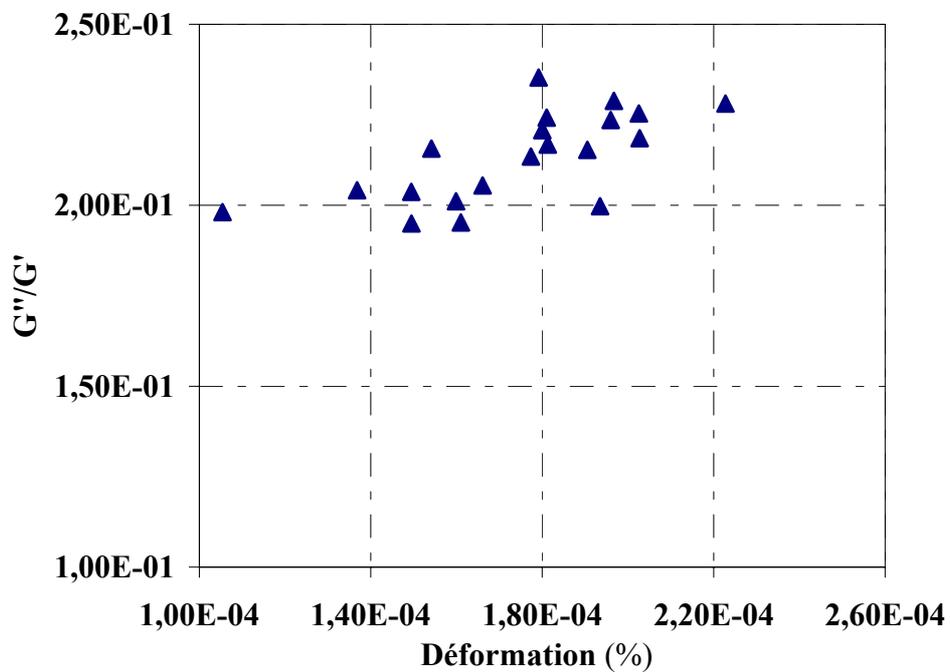


Figure IV.19d : Variation du rapport de la composante visqueuse sur la composante élastique en fonction de la déformation du gel de silice OMK-II

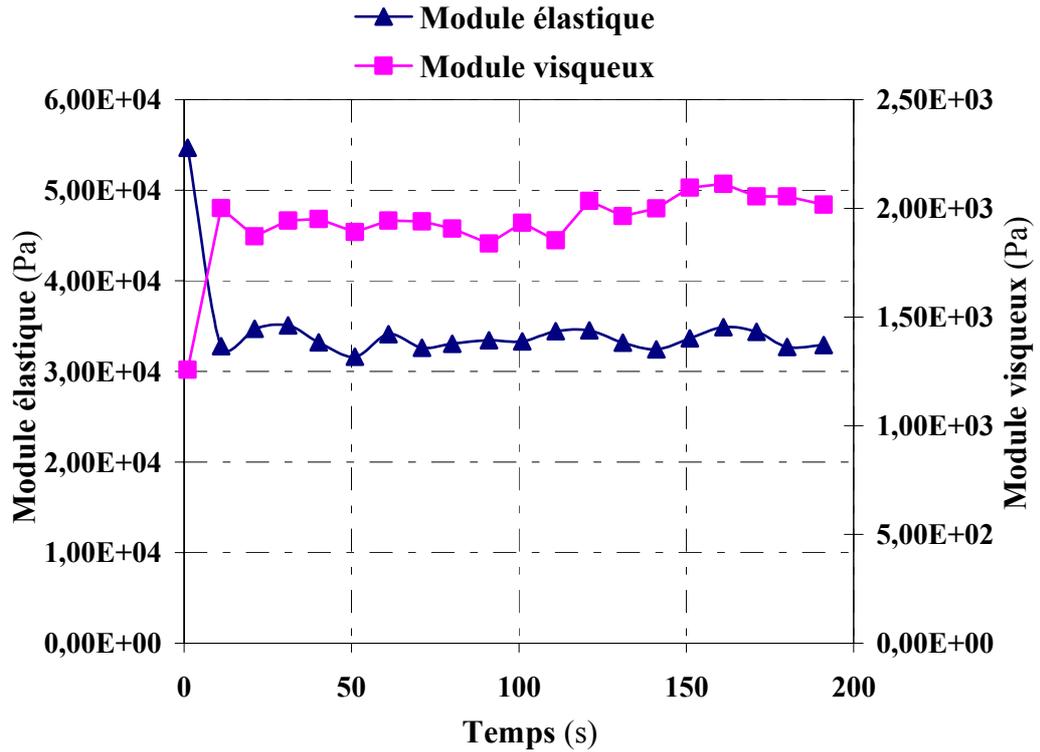


Figure IV.19e : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps du gel de silice de dissolution du résidu lessivé de l'échantillon OGS

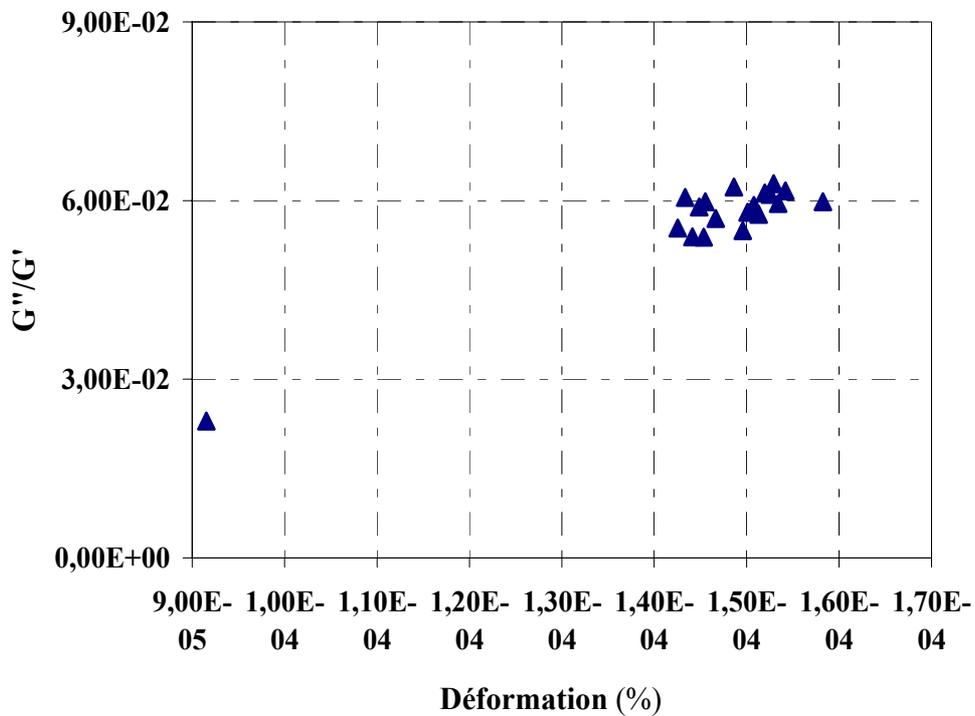


Figure IV.19f : Variation du rapport de la composante visqueuse sur la composante élastique en fonction de la déformation du gel de silice OGS

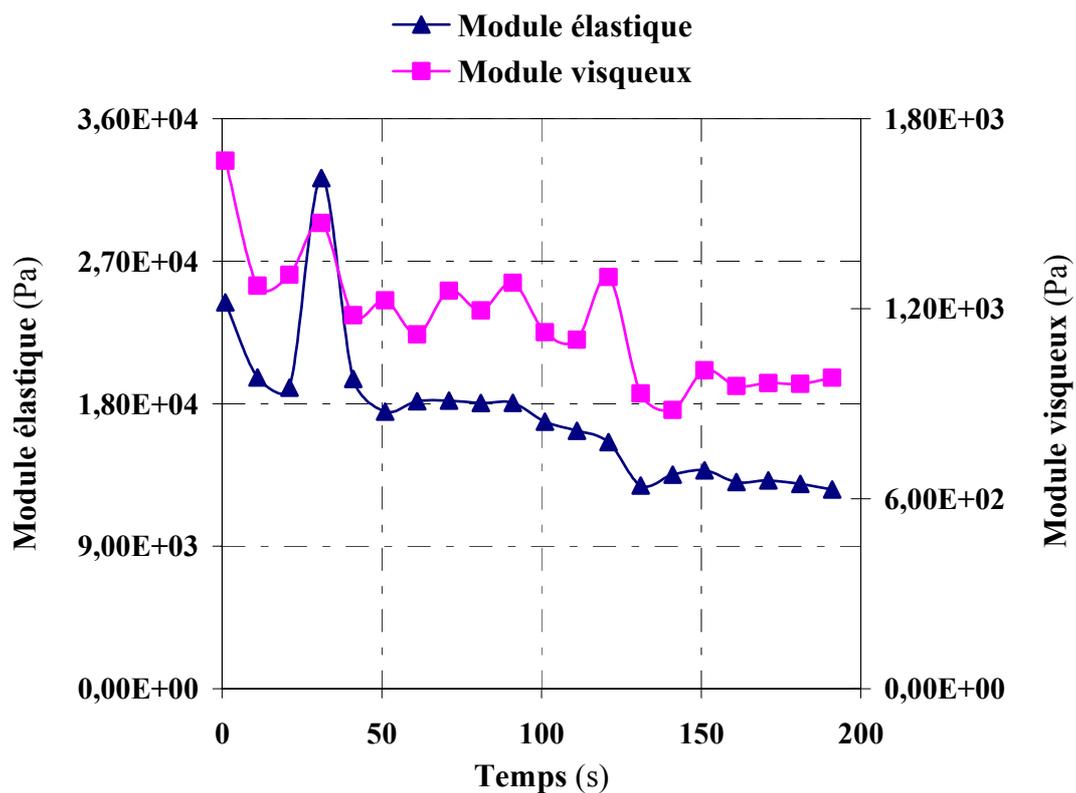


Figure IV.19g : Evolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps du gel de silice de dissolution du résidu lessivé de l'échantillon OBK

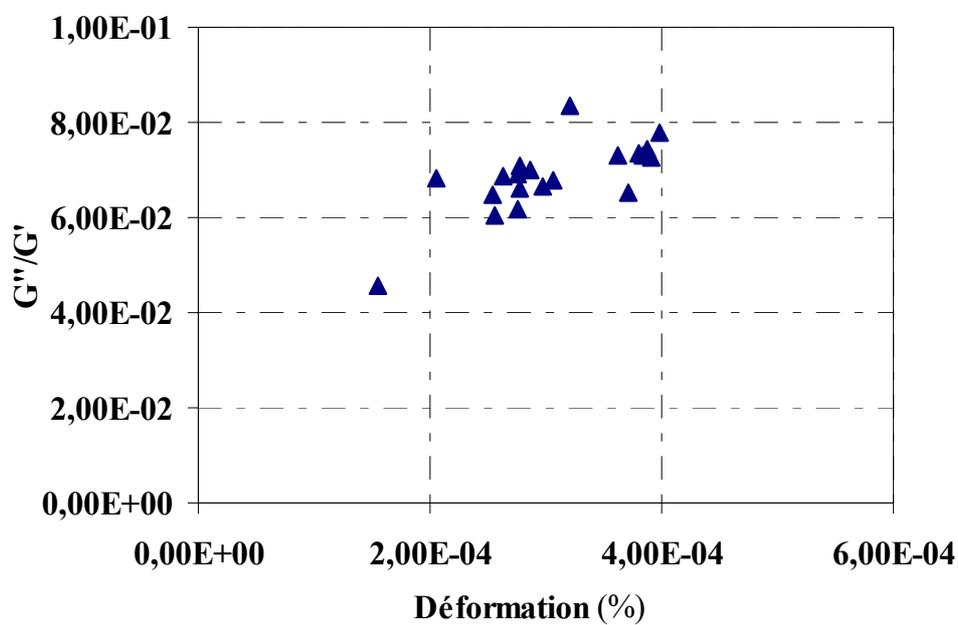


Figure IV.19h : Variation du rapport de la composante visqueuse sur la composante élastique en fonction de la déformation du gel de silice OBK

Les **Figures IV.18a à IV.19h** révèlent que le comportement des produits obtenus est bien celui d'un gel. En outre, l'évolution des modules élastiques et visqueux en fonction du temps traduit le caractère élastique prépondérant. Aussi, quelque soit la gamme de déformation étudiée G''/G' est inférieur à 1 [42-66]. Par ailleurs, on relève que les gels obtenus à base des diatomites GS_B, OMK-I, OGS et OBK ($G''/G'=0,07$ en moyenne) sont plus cohésifs que les gels obtenus à base des diatomites GS_A et OMK-II ($G''/G'=0,18$ en moyenne). Cela résulte probablement des propriétés des particules colloïdales qui constituent le réseau gélifié.

IV.3.2.6.2- Rhéologie des poudres de xérogels de silice de dissolution des résidus lessivés

Afin de caractériser les poudres de xérogels de silice obtenues, nous avons étudiés l'écoulement vertical de ces dernières. L'appareil utilisé ainsi que le protocole opératoire suivi sont identiques à ceux indiqués précédemment.

IV.3.2.6.2.1- Résultats et discussion

L'analyse rhéologique des poudres de xérogels de silice obtenues indique que ces dernières ne s'écoulent pas. Contrairement aux poudres en usage pharmaceutique qui doivent avoir un écoulement rapide et régulier [32].

IV. 4- Conclusions

L'élaboration de gels de silice à base des silicates de sodium a été atteinte. Ces solutions de silicates de sodium sont des liquides newtoniens de couleur marron nègre. Des résultats d'analyses, on relève que les deux gels de silice obtenus sont complètement amorphe avec absence quasi-totale de minéraux argileux et non argileux. Aussi, ils sont constitués de fines particules de silice qui s'agglomèrent en grandes particules. Ce phénomène d'agglomération a constitué une interférence majeure quant à la caractérisation des surfaces spécifiques réelles des gels de silice obtenus. Par ailleurs, on note un relèvement important des teneurs en SiO₂ pour tous les gels de silice. Parallèlement, ces gels de silices recèlent des teneurs en NaCl allant jusqu'à 52%. Ces teneurs serait la conséquence probable de l'opération de lavage à l'eau distillée jusqu'à pH neutre qui n'a pas été mené à terme. En effet, un lavage soigneux aboutit systématiquement à son élimination. Ces résultats sont en adéquation avec l'application recherchée de ces produits dans le domaine pharmaceutique et cosmétique.

Conclusions

L'élaboration d'une silice amorphe à base de diatomites algériennes par le procédé amorphisant du quartz dans un broyeur à boulets en céramique passe par la caractérisation de celles-ci à l'aide de diverses techniques d'analyse instrumentale telles que la granulométrie laser, la diffraction-RX, la fluorescence X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la mesure de surface spécifique par B.E.T et la rhéologie des solutions et des poudres obtenues.

Les résultats de cette caractérisation révèlent que l'ensemble des échantillons étudiés de diatomites est constitué à plus de 90% de silice amorphe. Le reste est composé d'impuretés d'oxydes minéraux et du quartz finement dispersé dans la matrice globale du matériau. La présence du quartz est indésirable et limite l'emploi de ces diatomites pour l'application envisagée. En conséquence, nous avons été amenés à envisager d'une part, l'amorphisation du quartz en présence par le procédé de broyage à boulets par voie humide, et d'autre part, à la purification des résidus secs de diatomites broyées en éliminant progressivement les impuretés d'oxydes minéraux par un lessivage intense à l'acide chlorhydrique. Rappelons, que le choix du procédé amorphisant du quartz par voie humide dans un broyeur à boulets à l'avantage d'obtenir en plus d'un résidu amorphe un autre nouveau produit sous forme de filtrat. C'est le silicate de sodium.

L'identification et l'optimisation des paramètres d'amorphisation de l' α -quartz présent par des essais préliminaires de broyage continu à durées limitées, a montré que 200 heures de broyage en milieu alcalin NaOH à 10% suffit pour convertir la silice cristalline en silice amorphe. Les silicates de sodium obtenus à partir du filtrat de broyage et les résidus secs de diatomites broyées ont été séparés par filtration et caractérisés. Les résidus secs de diatomites broyées sont constitués de fines particules de silice $< 2\mu\text{m}$. La granulométrie de ces derniers, paraît plus homogène que les échantillons bruts considérés. En outre, ils sont totalement amorphes avec quasi absence de minéraux argileux et non argileux. Le broyage a engendré une diminution considérable en impuretés d'oxydes minéraux et en métaux lourds et l'opération de lessivage a permis d'atteindre l'élimination quasi-totale des minéraux argileux et non argileux des résidus secs de diatomites broyées. Ces derniers sont de granulométrie homogène avec des tailles de particules de silice inférieures à 100 nm. Les silicates de sodium de filtrat de broyage sont des liquides newtoniens de couleur marron nègre. Il en est de même pour celles obtenues à partir des résidus secs de diatomites broyées. Enfin, les deux xérogels de silice obtenus à base de ces silicates de sodium sont totalement amorphe avec de fines particules de silice, à très grande valeur de surface spécifique, qui s'agglomèrent en grandes particules. Ce phénomène

d'agglomération a constitué une interférence majeure quant à la caractérisation des surfaces spécifiques réelles des gels de silice obtenus.

En conséquence, on peut suggérer de lessiver tout d'abord ces diatomites avant leur broyage en vue d'augmenter la solubilité de SiO_2 des diatomites et de laver à l'eau distillée les gels jusqu'à pH neutre pour assurer l'élimination de NaCl . Enfin, il faut penser à un séchage adéquat des gels. Il existe trois méthodes de séchage des gels tout en préservant leur porosité. Il s'agit du séchage supercritique, du séchage par évaporation en modifiant les paramètres de synthèse et enfin la lyophilisation [60]. En effet, ces procédés permettent d'éviter l'agglomération des fines particules et l'effondrement complet de la texture du gel de silice.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A. BERTHOD, M.ROLLET et N.FARAH, *Les silices. I. Propriétés chimiques et physico-chimiques*, Science Pharma Revue, S.T.P. PHARMA **5** (3), 176-186 (1989).
- [2] V. LIMOUSIN, *Les excipients et l'utilisation de leurs propriétés physico-chimiques pour la formulation des médicaments*, Association INTERCHIMIE (association loi 1901), 176-186 (1999).
- [3] W. A. PATRICK, *Silica gel and process of making same*, N°265-761 (1919).
- [4] J. LIVAGE, *Les procédés sol-gel, De l'art du feu à la chimie douce*, L'actualité chimique (10), 4 -10, Octobre (1997).
- [5] R.K. ILER, *The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley interscience, New York, (1979).
- [6] D. OBERSON-GENESTE, *Poussières Minérales et Santé, les particules ultrafines : qui sont-elles, où sont-elles et que font-elles ?*, INERIS, Numéro 6, Janvier (2003).
- [7] N. FARAH, A. BERTHOD et M. ROLLET, *Les silices. II. Substances auxiliaires pharmaceutiques*, Science Pharma Revue, S.T.P. PHARMA **5** (3), 262-269 (1989).
- [8] F.E. Bailey, J.V. Koleske, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Completely Revised Edition*, Vol. **A23**, 607 (1992).
- [9] O. ANDRIOLLO, L. MACHURON, J.Y.VIDEAU, C.ABELLI, S.PIOT et D. MULLER, *Approvisionnements pour l'aide humanitaire ou les pays en développement : la qualité du médicament essentiel multi source*, S.T.P.PHARMA PRATIQUES **7** (6), 412-429 (1997).
- [10] Y. CHEVALLIER, *Silices amorphes synthétiques, Technique de l'ingénieur traité génie et procédés chimiques*, J 6020, (1990).
- [11] D. OBERSON-GENESTE, *Poussières Minérales et Santé, la silice ou les silices*, INERIS, N°3, 2, Décembre (2001).

- [12] F. FERRAG, *Contribution à l'élaboration d'une silice amorphe à base de diatomites algériennes par le procédé d'extraction*, Mémoire de Magister, ENP, 5-9 (2004).
- [13] F. PELLERIN, *Le suivi des matières premières de l'origine à l'emploi*, STP Pharma, Prat. **5**, 387-393 (1995).
- [14] D. OSINSKY et J. MAGER STELLMAN, *Les composés minéraux et les produits chimiques à usage agricole*, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, n° 62, 7-8 (1998).
- [15] C. KLEIN et S. HURLBUT, *Manuel de 21ème édition de minéralogie*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 681 (1993).
- [16] B. HAMDI, *Etude physico-chimique de la surface des diatomite*, Thèse de Doctorat, 6-7, USTHB, (1998).
- [17] M. DUMENT, *Silice – silices spéciales*, Annuaire des minéraux du Canada, 48-13 (2000).
- [18] G. CLAISSE, *Etude de la solubilisation différentielle du quartz pur en laboratoire*, cah. ORSTOM, sér. Pédol., **vol. XIII**, n°1, 61-88 (1975).
- [19] G. CLAISSE, *Solubilisation du quartz en voie d'altération*, cah. ORSTOM, sér. Pédol., **vol. X**, n°2, 97-122 (1972).
- [20] K. OTHMER, *Encyclopedia of Technology*, **volume 8**, Fourth edition, A wiley-Interscience Publication Technology, John Wiley and sons (1997).
- [21] R. CALVERT, *Diatomaceous Earth*, American Chemical Society Monograph Series, Chemical Monograph Series, J. J. Little & Ives, co., New York (1930).
- [22] O. HADJADJ-AOUL, R. BELABBES, S. CHARCHARI, M. BELKADI, Y. COMBRET, J.C. COMBRET, *Chromatographia*, **50**, 728 (1999).
- [23] B. HAMDI, Z. KESSAÏSSIA, *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, **9**, 173 (1999).

- [24] F.L. Kadey, *Diatomit, Industrial Rocks And Minerals*, Volume I, Society of Mining Engineers, New York (1983).
- [25] C.J. KOH, P.C. DAGENAIS, D.C. LARSON et A.S. MURER, *Permeability damage in diatomite due to in-situ silica dissolution /precipitation*, Society of Petroleum Engineers, 511-517 (1996).
- [26] L.L. DAVIS, in *Mineral Commodity Summaries*, U.S. Bureau of Mines, Dept of the Interior, Washington, D.C., 50 (1991).
- [27] O. HADJADJ-AOUL, *Etude de supports de colonne chromatographiques à base de matériaux locaux algériens*. Thèse de doctorat d'état, ENP, 47-49 (2000).
- [28] L. V. KAPROV, *Travaux de prospection détaillée effectuée sur les gisements de Kieselguhr de Tallaït dans la région de Sig*, SONAREM, Sidi-Belabbès, Juin (1979).
- [29] O. HADJADJ-AOUL, *Rapport mission de prélèvements des échantillons de Kieselguhrs dans les gisements de Tallaït et de Ouillis*, ENP, Alger, Mars (2003).
- [30] O. HADJADJ-AOUL, *Rapport mission de prélèvements des échantillons de Kieselguhrs dans les gisements de Tallaït et de Ouillis*, ENP, Alger, Février (1993).
- [31] M. PETROV, L. MIKHILEV et Y. KOUKOUCHKINE, *Chimie minérale*, traduction français, Editions Mir-Moscou (1984).
- [32] J-C GUYOT, C. MATHIS, M. TRAISNEL, A. VERAÏN, *Galenica 6, Formes Orales Solides*, Lavoisier, Technique & Documentation, (1984).
- [33] A. VIALA, *Elément de toxicologie*, Lavoisier, Technique & Documentation, (1998).
- [34] J-M. DORLOT, J-P. BAÏLON, J. MASOUNAVE, *Des Matériaux*, aux Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, Deuxième édition. Lavoisier Technique & Documentation, 17-21, Paris, (1990).
- [35] J. VANDEN BROEK, *La Diatomite (kieselguhr), les diatomées et leurs emplois dans l'industrie*, Edition Société des silices fossiles de France, Paris (1948).

- [36] Y. MATSUMURA, A. HAMADA, *Change of surface properties of quartz particles by grinding*, Ind. Health, **vol. 6**, n° 4, 221-224 (1968).
- [37] P.S. DE CARLI and J.C. JAMIESON, *Formation of an amorphous form of quartz under shock conditions*, J.Chem.Phys.**vol.31**.n° 6, 1675-1676 (1959).
- [38] RUZEK, J., *Effect of grinding on the structure of quartz*, Sh, Vys, Sk, Chem-Technol; Praze, Chem.Technol, Silikatu, n° L-3, 79-96 (1973).
- [39] HENDERSON, J.H., SYERS, J.K., and JACKSON, M.L., *Quartz dissolution as influenced by PH and the presence of a disturbed surface layer*. Israel J. chem., **vol. 8**, 357-372 (1970).
- [40] RAY, R.C., *The effect of long grinding on quartz*, Proc. R. Soc. A., **vol.102**, 640-642 (1923).
- [41] K.K. UNGER, *Porous silica its properties and use as support in column liquid chromatography*, Journal of chromatography Library, **volume 16**, New York, (1979).
- [42] G. COUARRAZE et J. L. GROSSIORD, *Initiation à la rhéologie*, Troisième édition, Technique & Documentation, (2000).
- [43] F. Saint-Michel, F. Pignon et A. Magnin, *Rhéométrie et Structure de Dispersions de Silices Nanométriques dans du Polyol*, Rhéologie, **Vol.2**, 31-38 (2002).
- [44] J. YVON, J.M. CAS, E. PAPIRER, L.Michot, P. de DONATO, M. KONGOLO , *Fragmentation des minéraux Conséquences superficielles et structurales*, Industrie Minérale, Mines et Carrières, les Techniques, Juin-Juillet (1990).
- [45] P. BLAZY, E.A. JDID, *Le broyage*, les Techniques III-IV/96, revue de la Société de l'Industrie Minérale. (Supplément nov. 1996).
- [46] HORACE HAVRE, *Préparation mécanique et concentration des minerais par flottation et sur liqueurs denses*, deuxième édition, Librairie Polytechnique Ch.Béranger ; Paris et Liège (1952).

- [47] P. BLAZY, *La valorisation des minerais*, première édition, Presses universitaires de France, Paris (1970).
- [48] T. DOCKTOR, P. WEYMOUTH et T. BARSON, *Proper Techniques for the Ball-Milling of Ceramic Glazes*, Amer. Ceram. Soc. Bull. 73(1), 54-58 (1994).
- [49] C. Frances, C. Laguerie, *Fine wet grinding of an alumina hydrate in a ball mill*, Powder Technology, **99**, 147-153 (1998).
- [50] C. Frances, C. Laguerie, B. Mazzarotta, T. Veccia, *On the analysis of fine wet grinding in a batch ball mill*, The Chemical engineering Journal, **63**, 141-147 (1996).
- [51] A.D. RANDOLPH, M.A. LARSON, *"Theory of Particulate Processes"*, 2nd Edition, Academic Press, NY, 1988.
- [52] M. YEKELER, A. OZKAN, L.G. AUSTIN, *Kinetics of fine wet grinding in a laboratory ball mill*, Powder Technology **114** (2001) 224-228.
- [53] LUDMILLA OPOCZKY, *Fine Grinding and Agglomeration of silicates*, Powder Technology, **17**, 1-7 (1977).
- [54] W. SZULAKOWSKI, *Processes occurring during the fine grinding of silica*. Szkło Ceram., **vol.19**, n° 2, 49-51 (1968).
- [55] U.SCHNEIDER, *Very fine grinding of crystalline solids and determination of the condition of the ground material by X-ray. New studies with quartz and rocks-salt*. Verfahrenstechnik (Mainz), **vol.1**, n° 1-2, 20-30 (1967).
- [56] DILAKTORSKH, N. L., et al., *Appearance of reversible deformations of crystal Lattice during grinding of quartz and grains*. Issled Stroit, n° 8, 21-34 (1968).
- [57] MARTIN, G. et al, *Researches on the theory of fine grinding. VII. Variation of specific gravity of quartz sands on prolonged grinding*. Trans. Ceram. Soc., **vol.26**, 45-56 (1927).
- [58] P. Yuan, D.Q. Wu, H.P. He, Z.Y. Lin, *The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study*, Applied Surface Science, **227**, 30-39 (2004).
- [59] A.ATANASOV, Nauchni.Tri-Plovdivski Univ. **12** (3), 67-73 (1974) (Bulg.).

- [60] René PIRARD, *Etude de la texture des matériaux hyperporeux par porosimétrie au mercure*, Thèse de doctorat, Université de LIEGE, Belgique (2000).
- [61] F. PAILLE, *Xérogels de silice dopés par des nanocristaux de CdS- Elaboration caractérisation structurale et propriétés optiques*, Thèse de doctorat, Université de BOURGOGNE, France (1997).
- [62] C.J. BRINKER et G.W. SCHERER, *The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 99-103-235-357 (1990).
- [63] F. GABORIAUD, *Etude du rôle de l'ion alcalin au cours de la gélification des solutions silico-alcalines déstabilisées par addition d'ions calcium*, Thèse de doctorat, Université de BOURGOGNE, France (1999).
- [64] F. GABORIAUD, D. CHAUMONT, A. NONAT, B. HANQUET et A. CRAIEVICH, *Study of the influence of alkaline ions (Li, Na, K) on the structural of silicate species in silico-alkaline sol*, Journal of Sol- Gel Science and Technology, 13, 353 - 358 (1998).
- [65] A. M. SANTOS and W. L. VASCONCELOS, *Obtention of nanostructured silica glass by sol-gel process with incorporation of lead compounds*, Materials Research, **Vol.2**, N°3, 201-204 (1999).
- [66] H.A. Barnes, J.F. Hutton et K. Walters; *An introduction to rheology*, Amsterdam: Elsevier (1989).
- [67] K. RIDGWAY, R. RUPP, *Powder Technol.*, **4**, 195-202 (1970-1971).