

1 seul  
ex

D0001/00A

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# Thèse de Doctorat d'Etat

Etude de supports de colonnes chromatographiques  
à base de matériaux locaux algériens

Présentée par :

***Ouassini HADJADJ-AOUL,***

*MAGISTER en Génie Chimique*

**Soutenue publiquement le 17 Avril 2000 devant le jury composé de:**

Monsieur C.E CHITOUR	Professeur à l'ENP	Président
Monsieur A. AIT KACI	Professeur à l'USTHB	Examineur
Monsieur H. KERDJOUDJ	Professeur à l'USTHB	Examineur
Monsieur Z. KESSAISSIA	Professeur à l'USTHB	Examineur
Monsieur R. BELABBES	Professeur à l'ENP	Rapporteur
Monsieur M.H.GUERMOUCHE	Professeur à l'USTHB	Rapporteur
Monsieur R. KERBACHI	Professeur à l'ENP	Invité
Monsieur A. LALAMI	P.Directeur Général-ENOF	Invité

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

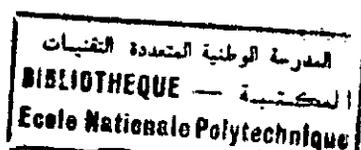
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Chimique



# Thèse de Doctorat d'Etat

Étude de supports de colonnes chromatographiques  
à base de matériaux locaux algériens

Présentée par :

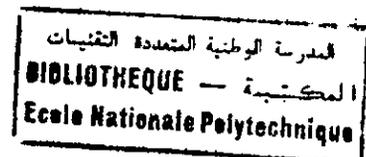
*Ouassini HADJADJ-AOUL,*

MAGISTER en Génie Chimique

Soutenue publiquement le 17 Avril 2000 devant le jury composé de:

Monsieur C.E CHITOUR	Professeur à l'ENP	Président
Monsieur A. AIT KACI	Professeur à l'USTHB	Examineur
Monsieur H. KERDJOU DJ	Professeur à l'USTHB	Examineur
Monsieur Z. KESSAÏSSIA	Professeur à l'USTHB	Examineur
Monsieur R. BELABBES	Professeur à l'ENP	Rapporteur
Monsieur M.H.GUERMOUCHE	Professeur à l'USTHB	Rapporteur
Monsieur R. KERBACHI	Professeur à l'ENP	Invité
Monsieur A. LALAMI	P.Directeur Général-ENOF	Invité

# Remerciements



Avant tout, je remercie vivement Monsieur Le Professeur R. BELABBES, qui m'a proposé le sujet de cette thèse et accepté de le diriger. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude.

Tout comme je tiens particulièrement à remercier Monsieur Le Professeur M.H. GUERMOUCHE, qui a bien voulu accepter la codirection de cette thèse et qui m'a permis de la mener jusqu'au bout. L'intérêt, qu'il a constamment accordé à l'aboutissement de ce travail, a été pour moi un motif supplémentaire d'assiduité et de persévérance.

Je remercie Monsieur Le Professeur C.E CHITOUR de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le Jury.

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

- Monsieur A. AIT KACI, Professeur à l'USTHB
- Monsieur Z. KESSAÏSSIA, Professeur à l'USTHB
- Monsieur H. KERDJOUJ, Professeur à l'USTHB
- Monsieur R. KERBACHI, Professeur à l'ENP
- Monsieur A. LALAMI, Président directeur Général de l'ENOF

Je n'oublierais pas de remercier chaleureusement Messieurs A. OUABDESLAM, A. BOUBAKEUR, T. AHMED-ZAID, Madame S. CHARCHARI et tant d'autres qui n'ont cessé de m'encourager et de me soutenir dans les moments les plus difficiles. Qu'il trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur M. BOURAHLA et les responsables des Unités ENOF de Sig et de Mostaganem, pour leur contribution à l'opération d'échantillonnage dans les gisements de Tallaït et de Ouillis.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur A. DJAAFAR, responsable du Laboratoire Traitement de Minerai à l'ORGM de Boumerdès, pour l'assistance sans réserve qu'il m'a toujours accordé.

Toute ma reconnaissance à l'ensemble du personnel CRD-Sonatrach de Boumerdès, en particulier à Monsieur M.BELKADI du Laboratoire R-X, Monsieur Z. GHALEM du Laboratoire Géochimie Minérale et Monsieur C. YEBKA du Laboratoire Etude de Gisement.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Le Professeur R. ROSSET du Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie de Paris et à Monsieur Le Professeur J.C. COMBRET du Laboratoire d'Hétérochimie Organique de l'Institut de Recherche en Chimie Organique Fine de l'Université de ROUEN, pour avoir bien voulu m'accueillir dans leurs laboratoires respectifs.

## Introduction

## Chapitre premier

I.1-Rappel des principales notions théoriques de chromatographie en phase gazeuse	5
I.1.1-Principe	5
I.1.2-Grandeurs chromatographiques	7
I.1.2.1- Définition des grandeurs de rétention	7
I.1.2.2- Définition du coefficient de partage	9
I.1.2.3-Théorie de la séparation chromatographique	10
I.1.2.3.1-Théorie des plateaux	10
I.1.2.3.2-Limite de validité de la théorie des plateaux	11
I.1.2.3.3-Théorie cinétique	12
I.2- Les interactions en chromatographie gaz-liquide	16
I.2.1- Adsorption des solutés à la surface du film de phase stationnaire	16
I.2.2-Manifestation des interactions solutés-supports dans le cas des supports siliceux usuels	18
I.2.2.1-Trainée de certains pics	18
I.2.2.2- Classification des solutés et des supports	20
I.2.2.2.1- Forces entre deux dipôles permanents A et B	20
I.2.2.2.2-Forces entre un dipôle permanent et un dipôle induit	20
I.2.2.2.3- Forces entre molécules ne possédant pas de dipôles	20
I.2.2.2.4- Les solutés	21
I.2.2.2.5- Le support	21
I.2.2.2.5.1-Les adsorbants non spécifiques	22
I.2.2.2.5.2- Interactions spécifiques et liaison hydrogène	23

## Chapitre Deuxième

II.1- Les supports siliceux naturels à base de diatomite	25
II.2-Préparation des matériaux	27
II.2.1-Support blanc	27
II.2.2-Support rose	27
II.3-Propriétés du support	28
II.3.1-Granulométrie	29
II.3.2-Densité apparente du support	30
II.3.3-Surface spécifique du support	31
II.3.4-Friabilité	31
II.3.5-Adsorptivité	31
II.4-Désactivation	32
II.4.1-Sites actifs	32
II.4.2-Traitements utilisés pour désactiver les supports	33
II.4.2.1-Lavage acide	33
II.4.2.2-Lavage basique	34
II.4.2.3-Silanisation	34

## Liste des symboles et abréviations utilisés

- $A$  : terme de diffusion tourbillonnaire "Eddy"
- $A_l$  : aire de l'interface liquide-gaz
- $A_s$  : facteur de symétrie
- $A_s$  : aire de l'interface soluté-support
- $B$  ( $B = 2\gamma \cdot D_G$ ): terme exprimant la diffusion longitudinale et rend compte de l'influence de la diffusion des molécules dans la direction de l'écoulement de la phase mobile.
- $\frac{B}{\bar{\mu}}$  : coefficient de diffusion longitudinale en phase liquide et gazeuse
- $C$  : terme exprimant la résistance au transfert de masse du soluté entre les deux phases
- $C_{Na_2CO_3+K_2CO_3}$  : concentration en fondants (%)
- Coef. Ox. : coefficient d'oxydation
- $C_f$  : teneur de la phase fixe ( $mg \cdot g^{-1}$ )
- $C_G \bar{\mu}$  : coefficient de résistance aux transferts de matière en phase gazeuse
- $\alpha$ -Cr :  $\alpha$ -cristobalite
- $C_m$  : concentration de la phase mobile ( $mg \cdot g^{-1}$ )
- $C_l \bar{\mu}$  : coefficient de résistance aux transferts de matière en phase liquide
- $C_s$  : concentration de la phase stationnaire ( $mg \cdot g^{-1}$ )
- C W : Chromosorb W
- $D_G$  : coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans le gaz porteur
- $D_l$  : coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans la phase liquide
- $D_S$  : débit du gaz vecteur à la sortie de la colonne ( $mL \cdot min^{-1}$ )
- $^e D$  : forces d'induction Debye (eV)
- DMDCS : diméthylchlorosilane
- DMCS : diméthylchlorosilane
- $d_a$  : densité apparente ( $g \cdot mL^{-1}$ )
- $d_f$  : épaisseur du film liquide ( $\mu m$ )
- $d_T$  : densité totale ( $g \cdot mL^{-1}$ )
- $d_r$  : distance (m)
- $d_c$  : diamètre de la colonne (mm)
- $d_p$  : diamètre moyen des particules du remplissage ( $\mu m$ )
- $e_f$  : épaisseur (moyenne) du film de phase liquide ( $\mu m$ )
- $f'(C_s) = \frac{dC_s}{dC_m}$  : dérivée de la concentration de la substance dans la phase stationnaire par rapport à la concentration de la substance dans la phase mobile
- HMDS : hexaméthylidisilazane
- GS-I<sub>A</sub>, GS-I<sub>B</sub> : échantillons de kieselguhr prélevés dans la galerie Gana-I (Sig)

- $v_i$  : volume total d'intrusion du mercure (mL)  
 $V_R$  : volume de rétention spécifique à 0 °C (mL)  
 $V_L$  : volume de la phase liquide (mL)  
 $V_R$  : volume de rétention du gaz vecteur (mL)  
 $V_R'$  : volume de rétention réduit du gaz vecteur (mL)  
 $V_R^0$  : volume de rétention absolu ou volume de rétention réduit limite (mL)  
 $V_{T.éch}$  : volume total correspondant à la masse de l'échantillon utilisé (mL)  
 $V_{T.éch.util}$  : volume total de fondants utilisé (mL)  
 $V_1$  : volume de la phase fixe (mL)  
 $\delta V / \delta t$  : vitesse de déplacement de la phase mobile dans la colonne (mL.min<sup>-1</sup>)  
 $\sigma$  : variance de la moyenne de distribution liée à l'étalement des molécules  
 $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial X} \right)_m$  : dérivée de la tension superficielle de la phase stationnaire par rapport à la fraction molaire du soluté, à dilution infinie  
 $\omega$  : distance entre les points d'intersection des tangentes aux points d'inflexions avec la ligne de base (cm)  
 $\delta x / \delta t$  : vitesse de déplacement de la substance dans la colonne (m.min<sup>-1</sup>)  
 $\lambda$  : constante mesurant l'irrégularité du remplissage de la colonne  
 $\gamma$  : facteur de tortuosité ou facteur d'obstruction tenant compte de la sinuosité du parcours du gaz porteur  
 $\alpha$  : polarisabilité (eV)  
 $\alpha_1$  : surface du liquide réparti sur un gramme de remplissage (aire)  
 $\delta$  : surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)  
 $\rho$  : masse volumique de la phase stationnaire (g.mL<sup>-1</sup>)  
 $\Omega$  : coefficient tenant compte de la porosité  
 $X$  : paramètre constant en l'absence de sorption du soluté  
 $\varnothing_v$  : diamètre moyen des pores (μm)  
 $\varphi$  : porosité (%)



## Liste des symboles et abréviations utilisés

- $A$  : terme de diffusion tourbillonnaire "Eddy"
- $A_l$  : aire de l'interface liquide-gaz
- $A_s$  : facteur de symétrie
- $A_s$  : aire de l'interface soluté-support
- $B$  ( $B = 2\gamma.D_G$ ): terme exprimant la diffusion longitudinale et rend compte de l'influence de la diffusion des molécules dans la direction de l'écoulement de la phase mobile.
- $\frac{B}{\bar{\mu}}$  : coefficient de diffusion longitudinale en phase liquide et gazeuse
- $C$  : terme exprimant la résistance au transfert de masse du soluté entre les deux phases
- $C_{Na_2CO_3+K_2CO_3}$ : concentration en fondants (%)
- Coef. Ox. : coefficient d'oxydation
- $C_f$  : teneur de la phase fixe ( $mg.g^{-1}$ )
- $C_G \bar{\mu}$  : coefficient de résistance aux transferts de matière en phase gazeuse
- $\alpha-Cr$  :  $\alpha$ -cristobalite
- $C_m$  : concentration de la phase mobile ( $mg.g^{-1}$ )
- $C_L \bar{\mu}$  : coefficient de résistance aux transferts de matière en phase liquide
- $C_S$  : concentration de la phase stationnaire ( $mg.g^{-1}$ )
- C W : Chromosorb W
- $D_G$  : coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans le gaz porteur
- $D_l$  : coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans la phase liquide
- $D_S$  : débit du gaz vecteur à la sortie de la colonne ( $mL.min^{-1}$ )
- ${}^eD$  : forces d'induction Debye (eV)
- DMDCS : diméthylchlorosilane
- DMCS : diméthylchlorosilane
- $d_a$  : densité apparente ( $g.mL^{-1}$ )
- $d_f$  : épaisseur du film liquide ( $\mu m$ )
- $d_T$  : densité totale ( $g.mL^{-1}$ )
- $d_R$  : distance (m)
- $d_i$  : diamètre de la colonne (mm)
- $d_p$  : diamètre moyen des particules du remplissage ( $\mu m$ )
- $e_f$  : épaisseur (moyenne) du film de phase liquide ( $\mu m$ )
- $f'(C_S) = \frac{dC_S}{dC_M}$  : dérivée de la concentration de la substance dans la phase stationnaire par rapport à la concentration de la substance dans la phase mobile
- HMDS : hexaméthylchlorosilane
- GS-I<sub>A</sub>, GS-I<sub>B</sub> : échantillons de kieselguhr prélevés dans la galerie Gana-I (Sig)

- GS-II<sub>A</sub>, GS-II<sub>B</sub>, GS-II<sub>C</sub> : échantillons de kieselguhr prélevés dans la galerie Gana-II (Sig)
- $h$  : hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) (cm)
- $I$  : énergie d'ionisation (eV)
- $I_p$  : Rapport de conversion des phases minérales en présence à l'issue de la calcination
- $j$  : facteur de correction
- $K_D$  : coefficient de distribution
- $K_{usa}$  : kieselguhr brut américain
- $K_{bulg1}$  : kieselguhr brut bulgare de Sofia
- $K_{bulg2}$  : kieselguhr brut bulgare de Blagoevgrad
- $k$  : coefficient de partage
- $k_a$  : constante d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- $k_s$  : coefficient d'adsorption à l'interface solide-liquide ( $\text{m}^{-2}$ )
- $^e k$  : forces d'orientation Keesom (eV)
- $L_c$  : longueur de la colonne (m)
- $^e L$  : force de dispersion London (eV)
- $l_{1/2}$  : largeur du pic d'élution à mi-hauteur (mm)
- $M_L$  : masse moléculaire de la phase stationnaire (g)
- $m_{ech}$  : masse de l'échantillon (g)
- $m_{ech.f.Calc.}$  : masse du support élaboré (g)
- $m_f$  : masse de la phase stationnaire (g)
- $m_p$  : masse pondérale (g)
- $m_{rc}$  : masse des refus cumulés (g)
- $N$  : nombre de plateaux théoriques
- OMK-I, OMK-II : échantillons de diatomite prélevés dans la carrière Mékhalif (Mostaganem)
- OGS : échantillon de diatomite prélevé dans la carrière Georges Sène (Mostaganem)
- OBK : échantillon de diatomite prélevé dans la carrière Boukhalfa (Mostaganem)
- $\alpha$ -Q :  $\alpha$ -quartz
- $P$  : facteur dépendant des caractéristiques de la colonne ( $\text{mL.cm}^{-1}$ )
- PA : phase amorphe
- $P_e$  : pression à l'entrée de la colonne (bar)
- $P_s$  : pression à la sortie de la colonne (bar)
- $P_{rc}$  : pourcentage de masses pondérales des refus cumulés (%)
- $R$  : distance entre les dipôles ( $\mu\text{m}$ )
- $R_p$  : rendement pondéral
- $r$  : volume de rétention relatif ou volatilité relative
- $T$  : température absolue (K)
- TMCS : triméthylchlorosilane
- TV : tout venant
- $t_R$  : temps de rétention (min.)
- tr. : présence de traces
- $\mu_c$  : vitesse de déroulement du papier (cm)
- $\mu$  : vitesse moyenne du gaz vecteur ( $\text{m.min}^{-1}$ )
- $\mu_1$  : moment dipolaire 1 (Debye)
- $\mu_2$  : moment dipolaire 2 (Debye)



- $v_i$  : volume total d'intrusion du mercure (mL)  
 $V_R$  : volume de rétention spécifique à 0 °C (mL)  
 $V_L$  : volume de la phase liquide (mL)  
 $V_R$  : volume de rétention du gaz vecteur (mL)  
 $V_R'$  : volume de rétention réduit du gaz vecteur (mL)  
 $V_R^0$  : volume de rétention absolu ou volume de rétention réduit limite (mL)  
 $V_{T,éch}$  : volume total correspondant à la masse de l'échantillon utilisé (mL)  
 $V_{T,éch,util}$  : volume total de fondants utilisé (mL)  
 $V_1$  : volume de la phase fixe (mL)  
 $\delta V / \delta t$  : vitesse de déplacement de la phase mobile dans la colonne (mL.min<sup>-1</sup>)  
 $\sigma$  : variance de la moyenne de distribution liée à l'étalement des molécules  
 $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial X} \right)_m$  : dérivée de la tension superficielle de la phase stationnaire par rapport à la fraction molaire du soluté, à dilution infinie  
 $\omega$  : distance entre les points d'intersection des tangentes aux points d'inflexions avec la ligne de base (cm)  
 $\delta x / \delta t$  : vitesse de déplacement de la substance dans la colonne (m.min<sup>-1</sup>)  
 $\lambda$  : constante mesurant l'irrégularité du remplissage de la colonne  
 $\gamma$  : facteur de tortuosité ou facteur d'obstruction tenant compte de la sinuosité du parcours du gaz porteur  
 $\alpha$  : polarisabilité (eV)  
 $\alpha_1$  : surface du liquide réparti sur un gramme de remplissage (aire)  
 $\delta$  : surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)  
 $\rho$  : masse volumique de la phase stationnaire (g.mL<sup>-1</sup>)  
 $\Omega$  : coefficient tenant compte de la porosité  
 $X$  : paramètre constant en l'absence de sorption du soluté  
 $\varnothing_v$  : diamètre moyen des pores (μm)  
 $\varphi$  : porosité (%)



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

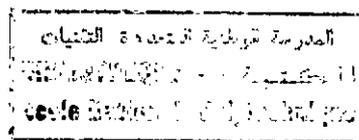
# Introduction

La naissance de la chromatographie en phase gazeuse a été signée en 1952 par Martin et James [1]. Ces auteurs publiaient les résultats d'une méthode physico-chimique d'analyse qualitative et quantitative que l'on considérerait paradoxalement aujourd'hui encore comme délicate. Il s'agissait d'une analyse directe d'acides gras libres. On sait l'essor qu'a connu cette méthode depuis lors, puisque nombre de travaux ont été publiés sur ce sujet. En effet, la chromatographie gaz-liquide a vécu son âge d'or entre 1955 et 1960, avec l'invention des colonnes capillaires par Golay (1957) [3], du chromatographe du procédé (1957), du détecteur à ionisation de flamme (1958), précédé par le détecteur à ionisation à argon (1958) et du détecteur à capture d'électrons (1960). Les deux décennies suivantes furent celles des progrès de l'instrumentation, car, si la plupart des voies avaient été tracées, il restait à les rendre viables. La deuxième moitié de la décennie 70 se distingue par un énorme effort de recherche qui a permis l'analyse quantitative de toutes les familles de composés chimiques, en particulier la mise en œuvre de nouveaux systèmes d'injection. Ainsi, compte tenu de ses applications innombrables dans tous les domaines des sciences et des techniques, la chromatographie est devenue de nos jours une technique d'analyse couramment employée.

Le mélange à analyser, gazeux ou vaporisé, est entraîné par un gaz inerte appelé gaz vecteur. L'ensemble échantillon gaz vecteur constitue la phase mobile. La séparation des constituants du mélange est réalisée sur une colonne chromatographique. Les fractions séparées sont détectées par dispositif physique opérant le plus couramment par mesure de la conductibilité thermique différentielle ou du courant d'ionisation produit par une flamme dans le cas des composés organiques. Le signal de sortie du détecteur est enregistré en fonction du temps. La nature de chaque fraction est caractérisée par la position du pic dont la surface est proportionnelle à la quantité injectée.

Dans les colonnes remplies classiques qui sont de loin les plus utilisées, le remplissage est constitué soit d'un adsorbant solide, soit d'un liquide (phase stationnaire) de très faible tension de vapeur à la température de travail, réparti à la surface des grains d'un support supposé inerte dans le cas de la chromatographie gaz-liquide. Dans ce type de colonne, le choix de la nature du support est d'importance capitale puisqu'elle conditionne nombre de qualités de la colonne comme son efficacité, l'absence d'adsorption parasite....

Parmi les supports solides les plus utilisés figurent notamment les terres diatomées, également appelées kieselguhr. Ces matériaux, constitués de squelettes d'algues monocellulaires, dont la



nature est estimée à plus de 10.000 espèces d'origine d'eaux douces ou marines, forment de vastes dépôts sédimentaires dans diverses parties du globe [3-10]. En Algérie, les principaux gisements sont surtout localisés dans le nord-ouest. Les réserves cumulées de ces gisements sont estimées à près de 7056589 tonnes [11-12].

Les terres diatomées se distinguent en effet par leur porosité et par leur surface spécifique élevée, ce qui permet de déposer sur ces supports un film fin, uniforme et stable de phase stationnaire, présentant une large surface de contact avec la phase gazeuse [3-10]. Ces matériaux sont également utilisés pour la préparation des adjuvants de filtration, des isolants, des briques réfractaires, etc.

Dans le domaine d'application qui nous intéresse, on distingue deux variétés de supports, les supports à base d'adjuvants de filtration ou matériau blanc (White), préparés en calcinant la diatomite à 900 °C avec du carbonate de sodium et les supports à base de brique ou matériau rose (Pink), préparés par calcination à 1000°C en ajoutant une petite quantité d'argile à la diatomite[3-10].

Notre travail vise à promouvoir la valorisation de la diatomite algérienne, dans le domaine des supports chromatographiques.

Pour cela nous avons procédé, dans une première partie, à la caractérisation des minerais de diatomite en provenance des gisements de Tallaït (près de Sig) et de Ouillis à l'Est de Mostaganem. Les analyses ont porté sur la texture du matériau (la diffraction-RX, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la porosimétrie de mercure), ainsi que sur sa composition chimique (Spectrométries d'absorption atomique et d'émission inductive).

Dans une deuxième étape, nous avons procédé à différents traitements du matériaux, puis testé ses performances en tant que supports chromatographiques à travers des essais de séparation de différents mélanges de composés organiques.

Les résultats montrent que les performances de séparation sont tout à fait comparables à celles obtenues avec les supports blancs du commerce (Chromosorb W).

Chapitre Premier

Rappels des principales notions de  
la Chromatographie en Phase Gazeuse

## 1.1- Rappel des principales notions théoriques de chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition [10]. C'est donc une méthode d'analyse immédiate, qui, dans le cas d'un mélange, met à profit les différences de propriétés physico-chimiques entre ses constituants et détermine ainsi leur séparation après des partages différents entre deux phases (l'une stationnaire, solide ou liquide, l'autre mobile et gazeuse). Elle permet ainsi l'analyse de mélanges éventuellement très complexes de natures et de volatilités très diverses, même si ces composés ne sont présents qu'en traces. Ainsi la méthode s'applique à l'analyse des gaz de l'atmosphère ou du pétrole ou à des mélanges de liquides volatils. Son domaine essentiel est l'analyse des composés organiques. Elle a donné lieu néanmoins à des applications importantes en chimie inorganique. Enfin une qualité essentielle de la chromatographie en phase gazeuse moderne tient à la possibilité d'opérer sur de très petites quantités d'échantillon, de l'ordre du  $\mu\text{g}$  et généralement inférieures. L'instrument qui permet la mise en œuvre de la chromatographie en phase gazeuse, le chromatographe, réalise à la fois la séparation des constituants de l'échantillon et la mesure des quantités de produits séparés.

### 1.1.1 – Principe

Dans la chromatographie en phase gazeuse sur colonne remplie, la canalisation est constituée par un tube plus ou moins perméable aux gaz qui renferme une substance active, solide ou liquide, appelée phase stationnaire. *La colonne* est balayée en permanence par un gaz appelé *gaz porteur* (ou gaz vecteur), qui constitue la phase mobile. Le processus chromatographique est discontinu.

A l'instant initial, l'échantillon est introduit en tête de colonne. Dans le cas le plus fréquent, celui d'un échantillon liquide volatil, cette introduction prend la forme d'une injection à l'aide d'une microseringue à travers une pastille de caoutchouc thermiquement stable appelée *septum* dans une petite chambre située en amont de la colonne sur le circuit des gaz, appelée *injecteur*, chambre portée à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon.

Les constituants du mélange injecté seraient entraînés à la même vitesse, celle du gaz vecteur, et parviendraient tous ensemble à l'autre extrémité de la colonne, s'ils n'étaient freinés de façons différentes par l'interaction de leurs molécules avec celles de la phase stationnaire. Ainsi, les constituants de l'échantillon, partis en même temps de l'injecteur, vont se détacher

les uns des autres dans la course à travers la colonne, selon leur affinité pour la phase stationnaire. Les arrivées sont enregistrées par un organe essentiel appelé *détecteur*. Cet appareil évalue en continu la quantité de chacun des constituants séparés au sein du gaz porteur, grâce à la mesure d'une certaine propriété physique du mélange gazeux qui dépend de cette quantité. A chaque arrivée d'un constituant du mélange correspond un pic qui se détache de la ligne de base enregistrée en l'absence de constituant. L'ensemble des pics et de la ligne de base tracée depuis l'injection constitue *le chromatogramme*. Sur ce chromatogramme, l'abscisse des sommets des pics, le temps de rétention, permet de caractériser qualitativement les constituants du mélange. L'ordonnée des sommets ou la surface comprise entre la ligne de base et le pic permet de mesurer la quantité de chaque soluté séparé dans l'échantillon. Il faut ajouter que la grande sensibilité de certains détecteurs confère cette qualité à la chromatographie en phase gazeuse elle-même, rendant possible l'analyse de concentrations de  $10^{-6}$  à  $10^{-9}$  et parfois moins dans l'échantillon de départ.

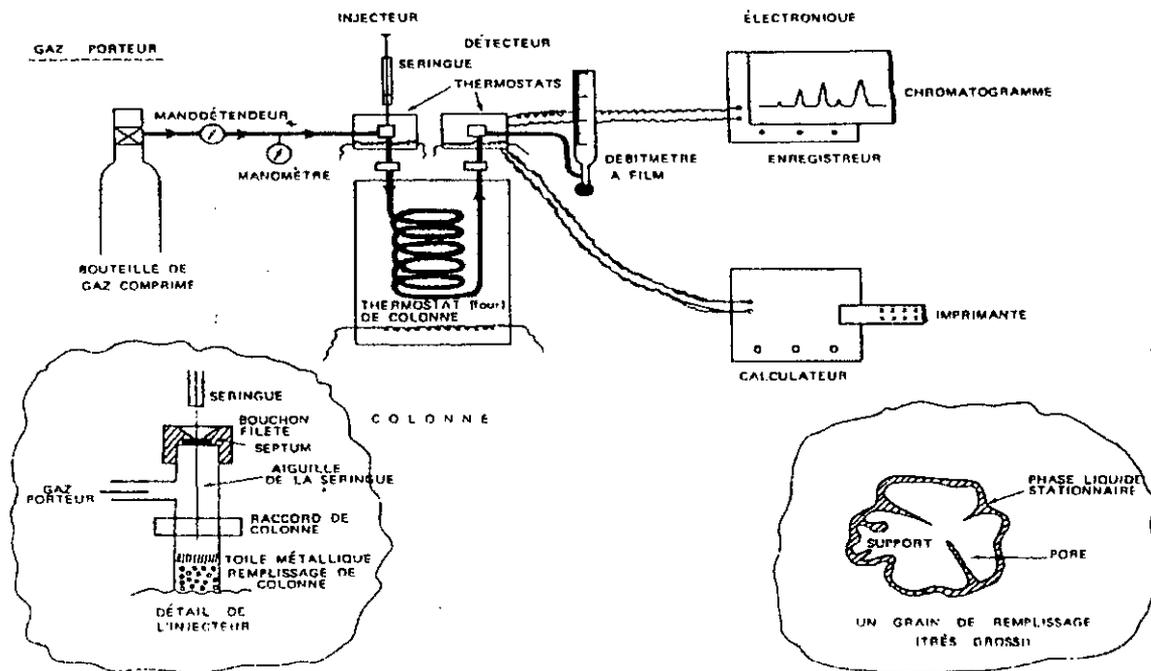


Figure 1 : Schéma de principe d'un chromatographe [10].

Dans la forme la plus fréquente de la chromatographie en phase gazeuse, la phase stationnaire est un liquide non volatil ou peu volatil tel qu'une huile, un bas-polymère ou un plastifiant, possédant des propriétés de solvant vis-à-vis des composés à séparer que, pour cette raison, on appelle souvent solutés. C'est la chromatographie gaz-liquide [10].

Cependant, pour un nombre important d'applications, on fait appel à des phases stationnaires constituées par des solides adsorbants, tels que silices, alumines, zéolites ou adsorbants polymères. C'est la chromatographie gaz-solide.

## 1.1.2 - Grandeurs chromatographiques

Les théories qui rendent compte de la séparation chromatographique peuvent être classées en théories thermodynamiques qui traitent du temps de rétention et en théories cinétiques qui s'attachent aux processus de transfert de matière et conduisent à une description de la largeur et de la forme des pics. Cependant, dans les deux cas, il nous faudra définir des grandeurs appropriées au développement d'une théorie. Ce seront, d'une part, les grandeurs de rétention, base de l'analyse qualitative élémentaire et, d'autre part, le concept d'efficacité, principe de l'évaluation de la qualité des colonnes. La combinaison des deux types de grandeurs conduira à la notion pratique de résolution de deux pics. Cependant, dans la pratique, les processus envisagés jusqu'ici sont presque toujours plus ou moins compliqués par nombre de phénomènes parasites, le principal étant l'influence du support en chromatographie gaz-liquide [16].

### 1.1.2.1- Définition des grandeurs de rétention

La grandeur expérimentale brute est le temps de rétention. C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du sommet du pic du soluté considéré (fig.2). Dans des conditions de travail rigoureusement constantes, le temps de rétention est une caractéristique qualitative d'un composé volatil. Le temps de rétention dépend du couple soluté-phase stationnaire, de l'étendue des volumes vides de la colonne, mais aussi, en pratique, des volumes morts de l'injecteur, du détecteur et des jonctions, du débit du gaz vecteur, de la masse de phase liquide stationnaire dans la colonne et de la température de cette dernière. Au contraire, le temps de rétention est indépendant de la quantité injectée, tant que celle-ci est faible, de la nature et de l'abondance des autres constituants, s'ils sont bien séparés, de la nature du gaz porteur et de la pression de ce dernier [16]. Le temps de rétention est alors :  $t_R = \frac{d_R}{u_c}$  (1)

Où  $u_c$  est la vitesse de déroulement du papier. Cependant, tous les calculateurs modernes donnent directement le temps de rétention. La connaissance de ces paramètres et celle du débit du gaz vecteur  $D_N$  à la sortie de la colonne permet de transformer la distance  $d_R$  en un

volume de gaz vecteur  $V_R$  appelé volume de rétention :  $V_R = D_N \frac{d_R}{u_c}$  (2)

On établit ainsi "un volume de rétention réduit" :  $V_R'$

$$V_R' = V_R - V_m = D_S \frac{(d_R - d_m)}{u_c} = \frac{D_S d_R'}{u_c} \quad (3)$$

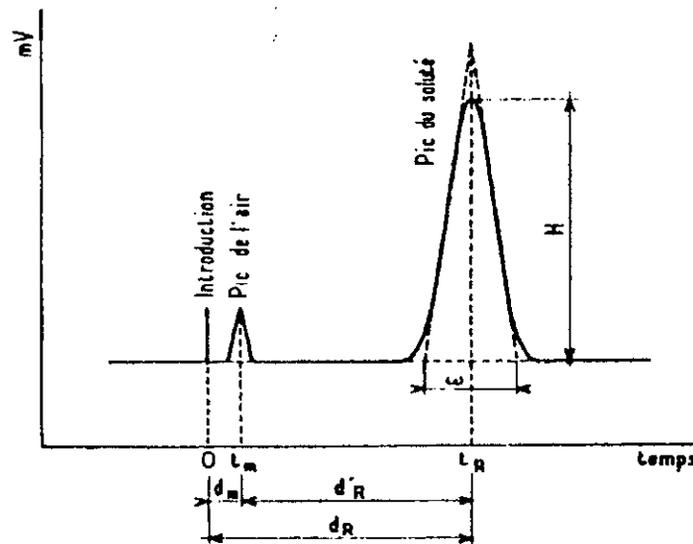


Figure 2 : Chromatogramme type [10]

Le volume de rétention réduit suppose constante la vitesse linéaire  $u_c$  du gaz porteur alors qu'en fait la colonne constitue une perte de charge qui crée un gradient de pression, donc rend la vitesse variable.

En considérant la colonne dans son ensemble, James et Martin [1] ont fait intervenir un facteur de correction  $j$  :

$$j = \frac{3}{2} x \frac{(P_e / P_s)^2 - 1}{(P_e / P_s)^3 - 1} \quad (4)$$

$P_e$  et  $P_s$  étant les pressions d'entrée et de sortie de la colonne exprimée en bars.

En introduisant ce terme  $j$  on obtient le volume de rétention limite  $V_R^0$  :

$$V_R^0 = j V_R \quad (5)$$

et le volume de rétention absolu ou volume de rétention réduit limite noté  $(V_R^0)$  ou plus simplement  $V_N$  :

$$(V_R^0) = V_N = V_R^0 - V_m^0 = j D_S \frac{(d_R - d_m)}{u_c} \quad (6)$$

Le volume de rétention absolu dépend de deux variables qui sont la quantité de phase fixe et la température. Pour s'en affranchir, on a défini une nouvelle grandeur de rétention : le volume de rétention spécifique à 0 °C.

$$V_g = \frac{V_N}{m_f} \times \frac{273}{T} \quad (7)$$

où  $m_f$  est la masse de phase stationnaire et  $T$  la température absolue de la colonne.

Le volume de rétention spécifique est donc, ramené à 0 °C, le volume de gaz vecteur qui a circulé dans une colonne idéale (de volume mort nul et sans gradient de pression), renfermant un gramme de phase fixe entre l'injection de la substance en tête de colonne et l'apparition, à la sortie de celle-ci, du maximum de concentration [16].

Le volume de rétention spécifique ainsi défini est une constante physique qui ne dépend en principe que du couple soluté-solvant. C'est donc la grandeur fondamentale que l'on devrait utiliser dans l'identification des solutés inconnus [10].

Les sources d'erreur dans sa détermination étant nombreuses, on emploie plutôt les volumes de rétention relatifs.

Le volume de rétention relatif d'un composé A par rapport à un composé B est donné par l'expression :

$$r = \frac{V_R(A)}{V_R(B)} = \frac{V_N(A)}{V_N(B)} = \frac{V'_R(A)}{V'_R(B)} = \frac{i'_R(A)}{i'_R(B)} \quad (8)$$

$r$  s'appelle aussi la volatilité relative de A par rapport à B et est égal au rapport des coefficients de partage [16].

### 1.1.2.2- Définition du coefficient de partage

Le principe des séparations par chromatographie gaz-liquide repose sur la distribution des produits à analyser entre la phase fixe et la phase mobile.

On considère généralement que les composés chimiques qui se dissolvent partiellement et réversiblement dans la phase fixe ( $C_f$ ) et dans la phase mobile ( $C_m$ ) sont liés par l'expression

définissant le coefficient de partage  $k$  [10] :

$$k = \frac{C_f}{C_m} \quad (9)$$

La théorie classique de la chromatographie en phase gazeuse relie le volume de rétention absolu d'un composé analysé, ou soluté A, à son coefficient de partage  $k_A$  dans la phase fixe :

$$(V_R^0)_A = k_A V_1 \quad (10)$$

$V_1$  étant le volume de la phase fixe dans les conditions de travail de la colonne.

Pour deux solutés A et B nous avons :

$$\frac{(V_R^0)(A)}{(V_R^0)(B)} = \frac{k_A}{k_B} = r \quad (11)$$

$r$  étant le volume de rétention relatif du composé A par rapport au composé B.

Les coefficients de partage qui expriment l'importance des échanges entre les deux phases, permettent donc de caractériser l'ordre de sortie des solutés.

La séparation dépend ainsi des forces que les molécules de la phase fixe exercent sur les molécules de solutés [16].

### 1.1.2.3-Théorie de la séparation chromatographique

Il est possible de rendre compte des phénomènes par deux théories, l'une dite "théorie des plateaux", par analogie avec la distillation, l'autre dite "théorie cinétique". Cependant, il est à noter qu'un pic chromatographique est la distribution statistique des temps de transit des molécules à travers la colonne. Celles-ci émergent en effet au bout de temps différents qui correspondent aux différents points du pic, l'abondance des arrivées à chaque instant étant matérialisée par la hauteur au-dessus de la ligne de base.

#### 1.1.2.3.1-Théorie des plateaux

La notion de plateaux théoriques a d'abord été introduite dans l'étude des colonnes de distillation par Peters [17]. Ce sont Martin et Synge [18] qui appliquèrent les premiers cette notion à la chromatographie en phase gazeuse.

La théorie des plateaux suppose la longueur de la colonne divisée en un grand nombre de couches adjacentes dont l'épaisseur est telle que la phase mobile qui en sort soit en équilibre avec la phase fixe qui y est contenue. Cette épaisseur supposée constante tout le long de la colonne, s'appelle "hauteur équivalente à un plateau théorique" (HEPT) que l'on désigne par  $h$  selon :

$$h = \frac{L_c}{N} \quad (12)$$

où  $L_c$  est la longueur de la colonne et  $N$  est le nombre de plateaux théoriques.

A cet égard, il faut relever que  $h$  est une caractéristique de qualité pour une colonne, indépendante de sa longueur.

Pour développer cette théorie des plateaux, Martin et Synge [18] ont fait quelques hypothèses essentielles, en particulier : l'isotherme de distribution est linéaire et le coefficient de partage d'un soluté n'est pas affecté par la présence d'autres solutés. Le pic d'éluion obtenu avec un

détecteur différentiel est alors une courbe de Gauss. Ils en tirent une expression du nombre de

plateaux théoriques  $N$  de la colonne :

$$N = \left( \frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad (13)$$

$N$ , nombre sans dimension, est l'inverse, élevé au carré, de ce que on appelle la variabilité de la distribution. Le temps de rétention  $t_R$  et  $\sigma^2$  la variance, caractérisent la moyenne de distribution liée à l'étalement des molécules. En outre, cette relation caractérise l'efficacité de la séparation à température constante, c'est-à-dire l'aptitude de la colonne et des conditions dans lesquelles elle est employée à donner des pics étroits favorables aux séparations.

Une seconde expression présente un avantage pratique sur la précédente

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{\sigma} \right)^2 = 16 \left( \frac{t_R}{\omega} \right)^2 \quad (14) \quad \text{car } 4\sigma = \omega \text{ représente la distance entre les points}$$

d'intersection des tangentes aux points d'inflexion avec la ligne de base. Mais la détermination précise de  $\sigma$  et de  $\omega$  n'est pas commode, aussi a-t-on proposé de calculer  $N$  en tenant compte de la largeur du pic d'éluion à mi-hauteur  $l_{1/2}$  et de la propriété de la courbe de

Gauss :

$$l_{1/2} = 2,355\sigma \quad \text{d'où } N = 5,54 \left( \frac{t_R}{l_{1/2}} \right)^2 \quad (15)$$

### 1.1.2.3.2-Limite de validité de la théorie des plateaux

L'isotherme de distribution d'un soluté entre la phase fixe et la phase mobile n'est pas toujours linéaire comme le suppose la théorie des plateaux.

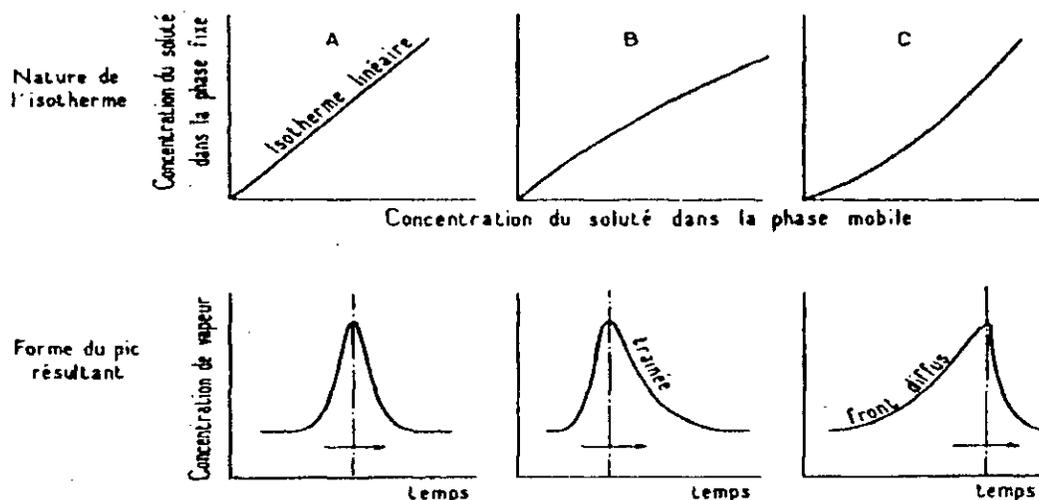


Figure 3 : Influence de la nature des isothermes d'adsorption ou de distribution sur la forme des pics [10].

Le coefficient de partage  $k$  entre ces deux phases peut être soit indépendant de la concentration du corps dissous (solution idéale, figure 3 courbe A), soit variable avec cette concentration.

Pour des déviations positives par rapport à la loi de Henry, le coefficient de partage croît avec la concentration (courbe C). Le maximum du pic a un temps de rétention plus long et est retardé par rapport aux bords où la concentration est plus faible. Les pics offrent ainsi un front diffus et une descente rapide.

Pour des déviations négatives par rapport à la loi de Henry, il se produit l'inverse, les pics ont un front net et traînent pendant la descente (courbe B).

D'autre part la largeur des pics doit être indépendante de la quantité d'échantillon injectée pourvu que la colonne ne soit pas surchargée. En fait, cette quantité est souvent trop grande ce qui contribue à l'élargissement des pics.

La théorie des plateaux donne un moyen rapide et simple d'évaluer l'efficacité d'une colonne, mais ne permet pas de relier cette efficacité aux divers paramètres opératoires. Son intérêt est de rappeler la difficulté de la séparation de composés émergeant peu après le pic de l'air. Le défaut de cette notion de plateaux théoriques effectifs sur le plan des principes vient de ce qu'elle adopte le pic de l'air comme origine des temps alors que ce pic a déjà une certaine largeur et que c'est de cette largeur que dépend justement la séparation des composés peu retenus. En effet, les relations (15) et (14) ont le grave défaut de ne tenir aucun compte de la forme du pic au voisinage de la ligne de base [10]. A cet égard, on peut signaler que beaucoup de colonnes conduisent à des pics à longue traînée diffuse, principalement à cause de l'adsorption à demi-réversible des composés polaires par le matériau du tube ou du support. De tels pics traduisent en effet une inadaptation profonde de la colonne à l'analyse du soluté considéré, en général polaire. Le défaut relève de la physico-chimie de la chromatographie et non du « génie-chimique » de la colonne dont dépendent les efficacités [10, 16].

### 1.1.2.3.3-Théorie cinétique

La vitesse linéaire, liée au débit de gaz porteur, est le principal paramètre physique à la disposition de l'expérimentateur pour modifier la cinétique de la chromatographie. C'est en privilégiant ce paramètre qu'ont été développées les grandes équations cinétiques de la chromatographie. La première équation destinée à décrire l'influence de la vitesse moyenne  $\bar{u}$  du gaz

porteur, dans le cas des colonnes remplies, a été proposée par Van Deemter, Zuiderweg et Klinkenberg [19] :

$$h = A + \frac{B}{u} + C \cdot \bar{u} \quad (16)$$

où  $A, B$  et  $C$  sont des coefficients ayant les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} A &= 2\lambda \cdot d_p \\ B &= 2\gamma \cdot D_G \\ C &= C_G + C_L \end{aligned} \quad (17)$$

où

$$\begin{aligned} C_G &= \Omega \frac{d_p^2}{D_G} \\ C_L &= \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{e_f^2}{D_L} \end{aligned}$$

Dans ces équations,

- $\lambda$  est un paramètre qui tient compte des irrégularités de remplissage de la colonne,
- $d_p$  est le diamètre moyen des particules du remplissage,
- $\gamma$  est le « facteur de tortuosité » ou « facteur d'obstruction », tenant compte de la sinuosité du parcours du gaz porteur,
- $D_G$  est le coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans le gaz porteur,
- $D_L$  est le coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans la phase liquide,
- $e_f$  est l'épaisseur (moyenne) du film de phase liquide,
- $\Omega$  est un coefficient tenant compte de la porosité du remplissage.

L'équation de Van Deemter est sans aucun doute imparfaite, mais on admet généralement qu'elle convient dans les cas où l'on opère avec de faibles vitesses du gaz porteur. Elle met également en évidence l'existence d'un minimum de  $h$  qui correspond à la vitesse optimale des gaz pour la meilleure efficacité de la colonne. Les termes  $\frac{B}{u}$ ,  $C_L \cdot \bar{u}$  et  $C_G \cdot \bar{u}$  correspondent

respectivement à la diffusion longitudinale et aux résistances aux transferts de matière en phase liquide et gazeuse. Le terme  $A$  correspond à la dispersion de la durée des trajets des molécules en raison du contournement des grains de remplissage, contournement variable d'un filet gazeux à l'autre. Ce terme est indépendant de la vitesse du gaz. Dans le cas des colonnes remplies, on appelle quelquefois ce phénomène « diffusion tourbillonnaire ». Dans ce type de colonne, la résistance au transfert de matière est également un phénomène plus complexe. Il implique en particulier une résistance au transfert de matière en phase stagnante dans

les pores fermés, au sein desquels les molécules du soluté doivent diffuser pour accéder à la phase stationnaire qui tapisse les parois.

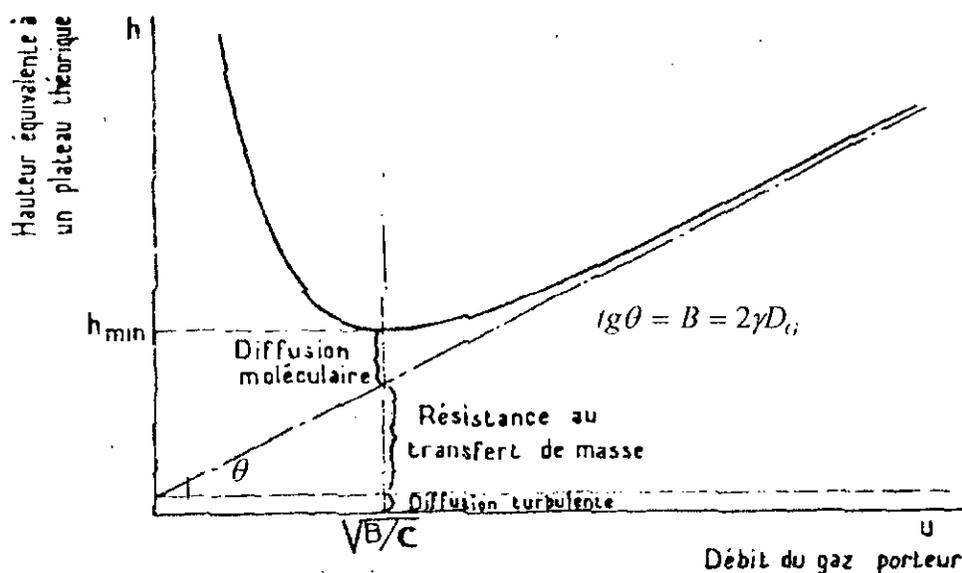


Figure 4 : Courbe de Van Deemter et signification de ses éléments principaux [10].

L'expression des coefficients de l'équation de Van Deemter est floue, par suite de leur dépendance de nombre de facteurs de proportionnalité inventés pour la circonstance [10]. Il ne peut pas être autrement : un milieu fait de grains poreux inégaux dont les pores sont plus ou moins recouverts ou remplis de liquide, grains finalement tassés dans un tube, constitue un objet qu'il est bien difficile de décrire avec précision. La théorie de Van Deemter est du type de beaucoup de théorie du génie chimique qui visent d'abord à rendre compte de la façon dont certaines grandeurs varient quand on fait varier d'autres.

L'exploitation graphique de l'équation (16) de Van Deemter, Zuiderweg et Klinkenberg permet de calculer quelques uns des paramètres cités. En particulier, la connaissance de la pente de la courbe (partie linéaire) permet d'estimer la valeur des coefficients de diffusion  $D_{G_i}$  des solutés injectés.

Différentes techniques sont proposées pour la mesure des coefficients de diffusion  $D_{G_i}$  et le facteur de tortuosité  $\gamma$  :

1. par élution de gaz à travers des colonnes vides,
2. par élution de gaz permanents non adsorbés à travers des colonnes remplies,
3. par élution de gaz adsorbés à travers des colonnes remplies,
4. par élution de gaz adsorbés à travers des colonnes remplies à l'aide de la technique d'arrêt de flux de gaz vecteur (stopped flow technique).

Dans la première méthode utilisant une colonne vide, la valeur de la hauteur équivalente à un plateau théorique  $h$  est donnée par la forme simplifiée :

$$h = 2D_G \frac{d_r^2 \bar{\mu}}{96D_G} \quad (18)$$

où  $\bar{\mu}$  est la vitesse du gaz vecteur,  
 $d_r$  est le diamètre de la colonne.

Cette méthode a été utilisée pour mesurer les coefficients de diffusion de l'hydrogène, de l'oxygène et du dioxyde de carbone dans l'azote [20].

D'autres auteurs [21] ont utilisé la relation suivante :

$$D_G = \frac{\bar{\mu}}{4} [h + (h^2 + 0,0298)]^{1/2} \quad (19)$$

pour mesurer les coefficients de diffusion pour divers mélanges de solutés en phase gazeuse. La précision de l'estimation de  $D_G$  par ces méthodes est souvent inférieur à 5% [20].

En appliquant la deuxième technique des colonnes remplies, Bohemen et Purnell [19] ont utilisé la relation :

$$h = A + \frac{2\gamma D_G}{\mu_0} + X d_r^2 \frac{\mu_0}{24 D_G} \quad (20)$$

où le paramètre  $X$  est constant en absence de phénomène de sorption du soluté. Le dernier terme de cette relation peut être négligé pour de faibles vitesses du gaz vecteur ( $\leq 10^{-3} m.s^{-1}$ ).

Les valeurs de  $D_G$  sont estimées en supposant que  $\gamma = 1$ . Les valeurs de  $\gamma$ , facteur de tortuosité, sont estimées à leur tour en utilisant les valeurs de  $D_G$  obtenues par la première technique utilisant l'éluion de gaz à travers des colonnes vides. Une valeur moyenne de  $\gamma = 0,94$  a été ainsi obtenue, valeur quelque peu élevée par rapport aux valeurs généralement estimées dans le cas des colonnes remplies.

Dans l'évaluation de nos supports élaborés à partir de la diatomite algérienne, nous avons procédé à la silanisation de ces derniers afin de les rendre inertes puis à leur imprégnation à l'aide d'une phase stationnaire SE-30. Dans ce cas, il pourrait être intéressant d'évaluer les coefficients de diffusion  $D_L$  du gaz dans la phase liquide. Là aussi, l'équation de Van Deemter permet d'estimer le facteur  $d_r^2/D_L$ . La difficulté réside dans l'évaluation de l'épaisseur du film liquide  $d_f$  [22], dans la mesure où la phase liquide est répartie sur le support poreux d'une manière très complexe.

Quant à l'influence de la granulométrie du support sur l'efficacité de la colonne, les expressions de l'équation de Van Deemter montrent bien l'avantage d'une diminution du diamètre  $d_p$  des particules, comparables à celle qui a été réalisée en chromatographie en phase liquide à hautes performances. La CPG demeure une méthode limitée du fait des conséquences de la compressibilité des gaz qui favorise le tassement du support et l'occlusion de la colonne, inconvénients auxquels il faudrait ajouter les dangers de la manipulation des gaz sous hautes pressions. De toute façon, les appareils du commerce ne sont pas adaptés aux pressions élevées. En outre, pour une utilisation courante, on emploie rarement des particules de diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$ . Cependant des tentatives couronnées de succès ont été réalisées avec des particules de 30-40 $\mu\text{m}$  et des pressions de quelques dizaines d'atmosphères [23].

## **I.2- Les interactions en chromatographie gaz-liquide**

A côté des interactions normales qui sont à la base de la séparation chromatographique, il existe des interactions secondaires résultant d'effets parasites qui sont d'une part l'adsorption des solutés à la surface du film de phase stationnaire, d'autre part les interactions des solutés et du support. L'adsorption à l'interface liquide-gaz est un phénomène notable, mais sans conséquence fâcheuse en général. En revanche, l'adsorption par le tube de silice ou le granulé support de la phase stationnaire a une importance critique pour un grand nombre d'applications de la CPG [24, 25].

### **I.2.1- Adsorption des solutés à la surface du film de phase stationnaire**

L'adsorption à l'interface liquide-gaz crée un site de rétention supplémentaire en dehors de la masse du liquide responsable de la rétention par solubilité. Cette adsorption résulte du caractère très dissymétrique et très intense du champ d'interaction moléculaire du solvant au voisinage de l'interface. Le phénomène est à l'origine d'une énergie libre de surface particulièrement importante dans le cas des phases stationnaires polaires plus ou moins associées (eau, glycol, nitriles...). Par suite, sont particulièrement adsorbés à l'interface liquide-gaz tous les solutés peu polaires (hydrocarbures, fluorocarbures) ou amphiphiles, susceptibles, par adsorption de diminuer l'énergie libre de surface de ces phases polaires. Aussi, les conditions de travail propres à la chromatographie gaz-liquide sur colonnes remplies sont particulièrement propices à la mise en évidence de ce phénomène, étant donné la valeur très élevée du rapport surface sur volume pour la phase stationnaire dans la colonne. Le rôle de cette adsorption a été signalé pour la première fois par R. L. Martin [26]. Cet auteur a montré que l'adsorption sur le support ne peut pas toujours suffire à justifier les modifications qui interviennent dans

d'élution des solutés en fonction de la quantité de phase fixe. Pour en rendre compte, il fait intervenir un autre phénomène, l'adsorption des solutés à la surface du film stationnaire. Il considère au lieu du volume de rétention absolu, le volume de rétention absolu par gramme de remplissage (support + phase fixe)  $V_N$  et ajoute un terme supplémentaire à l'équation (10) qui devient :

$$V_N = kV_L + k_a A_L \quad (21)$$

Dans cette équation  $V_L$  est le volume de la phase liquide par gramme de remplissage,  $k_a$  est une constante de proportionnalité dont la valeur dépend de la tendance qu'a le soluté à être adsorbé à la surface du liquide en question,  $A_L$  la surface du liquide réparti sur un gramme de remplissage et  $k$  le coefficient de partage d'un soluté.  $A_L$  est l'aire de l'interface liquide-gaz.

Selon R.L. Martin [26], l'incidence des phénomènes d'adsorption à la surface du film de phase stationnaire est d'autant plus marquée pour un soluté donné que la phase est plus " polaire", c'est-à-dire capable d'interactions spécifiques. Au contraire, avec une phase " apolaire" telle que le squalane, il n'observe pas d'adsorption à la surface du film.

Martire et coll. [27] fournissent pour le coefficient d'adsorption  $k_a$  l'expression :

$$k_a = -\frac{kM_L}{RT\rho} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial X} \right)_\infty \quad (22)$$

où  $\rho$  est la masse volumique de la phase stationnaire,  $M_L$  sa masse moléculaire et  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial X} \right)_\infty$  la dérivée de la tension superficielle de la phase stationnaire par rapport à la fraction molaire du soluté, à dilution infinie.

Cependant, l'application de ces formules a été trop généralisée [28], car il est certain qu'il existe d'autres sites d'adsorption parasite. En outre, selon Conder [29], une adsorption à l'interface liquide-gaz devrait également exister dans le cas d'une phase stationnaire apolaire (hydrocarbure saturé) et de solutés polaires (alcools gras). Malheureusement, pour différentes raisons [30], la mise en évidence éventuelle par CPG de cet effet est difficile. Sa réalité semble bien cependant avoir été confirmée par Mathiasson et par Jönsson et coll. [31-32].

Une chose au moins est certaine : le phénomène est négligeable toutes les fois que la phase stationnaire et le soluté sont, soit tous deux polaires, soit tous deux apolaires. En outre, il faut noter que lorsque le phénomène existe, le calcul de la constante d'adsorption  $k_a$  peut être fortement affecté par la courbure des pores du substrat [33].

A l'opposé, il est un cas limite particulièrement simple, celui de « solutés » complètement insolubles dans la phase liquide stationnaire. Le meilleur exemple est celui d'hydrocarbures

saturés sur une phase stationnaire aqueuse. La rétention est alors exclusivement un phénomène de surface. Ainsi, Karger et Hartkopf [34] imprégnant un chromosorb P au moyen de 45% d'eau séparent à 20 °C les paraffines normales jusqu'au tétradécane qui sort ainsi à 200 °C en dessous de son point d'ébullition en 45 minutes. Il y aurait sans doute là une voie non dénuée d'intérêt pour les analyses rapides et très quantitatives d'hydrocarbures plus légers, la surface adsorbante étant idéalement homogène.

En conclusion, l'adsorption à l'interface liquide-gaz est un phénomène généralement réversible qui n'est guère dérangeant pour l'analyse. Son principal inconvénient serait de fausser le calcul des grandeurs de rétention, à moins d'effectuer une correction assez laborieuse.

## **1.2.2-Manifestation des interactions solutés-supports dans le cas des supports siliceux usuels**

Les théories de la chromatographie de partage ne font pas intervenir la surface du support qui est considéré comme inerte. En fait divers phénomènes parasites lui sont attribuables. En outre, c'est « l'effet support » qui peut avoir des conséquences catastrophiques sur l'exactitude des analyses.

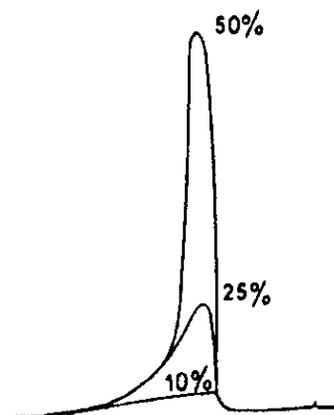
### **1.2.2.1-Trainée de certains pics**

Ainsi, on observe des pics tels que ceux de la figure 5 dans laquelle le même soluté polaire est supposé injecté à des concentrations décroissantes dans un solvant apolaire introduit en quantités constantes. A fortes concentrations, la plus grande partie du pic a un aspect normal, à cela près qu'un enregistrement dans une sensibilité convenable fait apparaître une longue trainée diffuse. Cependant, au fur et à mesure que la concentration du soluté diminue, la partie régulière du pic disparaît pour ne laisser subsister que la partie diffuse. En dessous d'une certaine concentration qui varie évidemment d'un cas à l'autre, on ne voit plus rien du tout. L'analyse des traces est impossible [35].

Ce type de trainée est la manifestation la plus spectaculaire de l'interaction des solutés et du support. L'importance de cette trainée dépend en particulier de la nature du support, de celle du soluté et de la quantité injectée. Cette trainée affecte particulièrement les pics de solutés tels que les alcools ou les amines, mais n'intervient pas pour les hydrocarbures saturés dans le cas des supports siliceux classiques imprégnés [36].

On peut dire qu'il y a ici superposition d'une chromatographie gaz-liquide régulière avec un processus gaz-solide extrêmement non linéaire. D'une façon générale, cette adsorption con-

cerne l'analyse des produits polaires sur des phases liquides stationnaires apolaires avec des supports adsorbants. Les supports le sont tous. Mais, il faut le reconnaître, les supports de diatomite de la chromatographie en colonnes remplies (Chromosorbs) le sont tout particulièrement. Le phénomène dérangent concerne au plus haut point les solutés pourvus de fonctions polaires à hydrogène avec les silanols Si-OH qui tapissent la surface du substrat. Cette situation est pourtant nettement aggravée dans le cas des silices très impures que sont les diatomites dont les silanols ont un caractère acide marqué et des solutés di- ou polyfonctionnels tels que eau, diols, aminoalcools, polyamines, etc.



**Figure 5 :** Trainée de pics obtenus pour une série d'échantillons de moins en moins riches en une impureté polaire. Phase stationnaire apolaire, support adsorbant [35].

Cependant, le seul fait pour un pic d'être dissymétrique ne l'empêche pas d'être «quantifiable». Le seul critère est le contrôle de cette quantitativité. La littérature sur ces phénomènes est très abondante, mais il est très difficile de rendre compte de cette adsorption au moyen d'une théorie générale. Conder et coll. [37-38] puis Berezkin et Fateyeva [39] ont tenu compte de son existence en rajoutant à l'équation (21) un terme proportionnel à l'aire  $A_s$ , de l'interface en cause qui est en général l'aire du substrat :  $V_N = kV_l + k_a A_l + k k_s A_s$  (23) où  $k_s$  est un coefficient.

La relation (23) implique un support totalement inerte. L'action du support est en effet d'autant plus prononcée que le pourcentage de phase liquide est plus faible. Les travaux de Berezkin [40-41] ont conduit à attribuer une importance sans doute excessive à l'adsorption à l'interface solide-liquide sur le plan des grandeurs de rétention. Eon et coll.[42], sans contester la validité de l'équation (23), critiquent le mode de calcul de Berezkin.

En conclusion, la mise au point d'une analyse ne se limite pas à de beaux pics bien séparés. Le caractère quantitatif de l'analyse doit être vérifié dans le domaine de concentration des

échantillons réels. L'analyse des traces de produits polaires est toujours délicate, même avec les supports les mieux désactivés [35].

### 1.2.2.2- Classification des solutés et des supports

Afin de mieux comprendre le mécanisme des interactions solutés-supports dans le cas des supports siliceux, nous allons tenter de préciser les différentes forces de cohésion qui peuvent se manifester entre solutés, phase stationnaire et support. Elles semblent être principalement des ordres suivants.

#### 1.2.2.2.1- Forces entre deux dipôles permanents A et B

##### Forces d'orientation (Keesom)

A des températures modérées, l'énergie d'interaction  ${}^e k$  à une valeur moyenne donnée :

$${}^e k = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{R^6 K T} \quad (24)$$

$\mu_1$  et  $\mu_2$  sont les moments des deux dipôles ;  $R$  est la distance entre les dipôles ;  $K$  est la constante de Boltzmann.

Un cas particulier des forces d'orientation est la "liaison hydrogène" ; les forces mises en jeu sont alors beaucoup plus grandes que les forces de cohésion normales, bien qu'elles soient plus petites que les forces de la liaison chimique.

#### 1.2.2.2.2- Forces entre un dipôle permanent et un dipôle induit

##### Forces d'induction (Debye)

La valeur moyenne de cette interaction est donnée par

$${}^e D = -\frac{1}{R^6} (\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2) \quad (25) \quad \alpha \text{ est ici la polarisabilité}$$

#### 1.2.2.2.3- Forces entre molécules ne possédant pas de dipôles

##### Forces de dispersion (London)

Cette interaction résulte des perturbations produites par une molécule dans les couches électroniques de l'autre. Une valeur approchée de cette interaction est donnée par :

$${}^e L = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (26)$$

où  $I$  est l'énergie d'ionisation et  $\alpha$  est la polarisabilité.

On lie souvent l'intensité de ces interactions à la notion de polarité. Ainsi, les interactions soluté-support sont d'autant plus fortes que la phase stationnaire est moins polaire et que le

soluté est plus polaire. Inversement, R.L. Martín [26] indique que l'adsorption à la surface du film de phase stationnaire est d'autant plus forte que la phase fixe est plus polaire. Ainsi, bien que le moment dipolaire soit nul tant pour les hydrocarbures saturés que pour le benzène, les interactions soluté-support sont beaucoup plus fortes avec ce dernier dans le cas des supports siliceux. Si l'on tient compte de l'hypothèse selon laquelle plus un soluté est polaire plus l'interaction soluté-support est forte sur support siliceux, il faut adopter, cependant, une définition de la polarité qui ne soit pas uniquement fondée sur le moment dipolaire permanent.

Toutefois, le classement plus général de Kiselev [43] qui divise les molécules en deux groupes suivant qu'elles sont ou non capables d'interactions spécifiques, demeure le plus en vigueur. Ceci permet de plus, d'avoir un classement identique pour les supports.

#### **1.2.2.4- Les solutés**

Dans le cadre des applications non analytiques de la chromatographie, une phase stationnaire organique déposée dans un milieu poreux se répartit très généralement en deux phases bien distinctes, un film et un condensât capillaire. Exceptionnellement, le film peut ne pas exister comme il peut se limiter à une couche. Le plus souvent, il est limité à un petit nombre de couches monomoléculaires [44-45]. Ces molécules, pouvant avoir une distribution symétrique, s'adsorbent de manière non spécifique sur n'importe quelle surface. En outre, il peut y avoir un autre groupe de molécules possédant des liaisons dans lesquelles la densité électronique est asymétrique, c'est-à-dire des chaînes contenant des atomes d'oxygènes ou d'azote avec des doublets libres d'électrons (eau, alcools, esters, ammoniacque, amines) ou des groupes chargés positivement. Mais dans les colonnes remplies, ni les films, ni le condensât capillaire, n'ont strictement les propriétés solvantes du liquide tridimensionnel (massif). Si les propriétés chromatographiques de films de composés gras à longues chaînes sur des silices [46-47] ont été l'objet de quelques études, il ne saurait évidemment y avoir de théorie générale dans ce domaine. Quant au condensât capillaire, une telle théorie existe [33], fondée sur des bases très classiques. Elle conduit à l'existence d'une « rétention Kelvin », terme correctif lié à la courbure des pores qui semble pouvoir atteindre plusieurs pour cent de la rétention sur une surface plane, même pour des supports déjà très macroporeux. Mais ce phénomène n'a fait l'objet que de très peu d'études expérimentales. Une esquisse de synthèse des divers effets du support a été proposée par Berezkin et coll. [48].

#### **1.2.2.5- Le support**

En chromatographie gaz-liquide, les grains poreux de remplissage de colonnes, le plus souvent à base de diatomite, jouent simplement le rôle d'un support pour la phase stationnaire qui

est répartie d'une façon assez irrégulière sur la surface et dans le fond des pores. Le support est un matériau très macroporeux, caractérisé par des pores d'un diamètre légèrement inférieur à un micromètre et par une surface spécifique (appelée aussi aire massique) de 0,5 à 4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Nombre d'hypothèses ont été faites pour expliquer la non inertie de ces supports siliceux classiques. Les nombreux travaux effectués sur ces matériaux laissent penser que la surface de ces derniers contient des groupes hydroxyles. James et Martin [49], indiquent la possibilité de deux types de sites susceptibles de participer à des liaisons hydrogènes sur le kieselguhr. Le premier type comprendrait les groupes OH du support qui peuvent contribuer à la formation de liaisons hydrogène avec des atomes électronégatifs comme les oxygènes des éthers et des cétones. Le second type comprendrait les oxygènes siloxanes (Si-O-Si). Seuls des composés comme les acides organiques, les alcools, les amines primaires et secondaires pourraient former des liaisons avec ce dernier type de site. Les groupes OH seraient cependant plus influents que les groupes Si-O-Si dans la liaison hydrogène [51]. Scholz et Brandt [52] décrivent un troisième type de sites, qu'ils nomment site d'adsorption de "Van Der Waals", qui serait de moindre importance, mais permettrait de rendre compte de l'adsorption des hydrocarbures saturés. Ces auteurs pensent que l'adsorption du soluté sur le support dépend de la force de la liaison hydrogène que le soluté forme avec les hydroxyles de surface. On constate effectivement du point de vue expérimental, qu'avec les composés pour lesquels la liaison hydrogène est forte (eau, alcool, amines), on observe des traînées importantes alors que pour ceux qui donnent des liaisons hydrogène plus faibles (cétones et esters ...), la traînée est moins considérable. Ottenstein [3, 8] distingue, en plus des sites susceptibles de participer à une liaison hydrogène, des sites qui réagiraient avec les composés basiques. Ces sites seraient créés par les impuretés minérales du support. Cet auteur, pense que les solutés basiques donneraient lieu à des liaisons hydrogène avec les hydroxyles de surface mais réagiraient aussi fortement avec les sites acides. Toutes les hypothèses semblent d'accord sur la présence d'hydroxyle à la surface du support, ces hydroxyles pouvant réagir préférentiellement avec certains solutés. Un tel support chimiquement actif est donc capable d'une véritable interaction spécifique. Nous sommes alors conduits à adopter une classification proche de celle de Kiselev [43] qui divise justement les adsorbants tout comme les molécules selon qu'ils sont ou non capables d'interactions spécifiques.

#### **1.2.2.2.5.1-Les adsorbants non spécifiques**

Ces adsorbants ne contiennent en général ni ions, ni groupements fonctionnels, ni liaisons  $\pi$  à leur surface. Le type le plus simple d'interaction moléculaire est l'adsorption sur une surface

saturée chimiquement telle que le graphite, le Téflon et certains sulfures. Les adsorbants chimiquement actifs, pourraient d'autre part, réagir de cette façon après modification de leur surface par blocage de leurs sites actifs par des groupements inertes. L'adsorption sur de telles surfaces n'est pas spécifique. Dans ce cas les forces d'attraction sont principalement les forces de dispersion dont le potentiel dépend seulement de la géométrie de la molécule, de son orientation, de sa polarisabilité et du nombre total des électrons extérieurs. La distribution de la densité électronique spécifique localisée, c'est à dire la présence de doublets libres d'électrons sur les atomes d'oxygène ou d'azote, ou de liaisons, ne se manifeste pratiquement pas avec de tels adsorbants.

#### **1.2.2.5.2-Les adsorbants spécifiques**

Ces adsorbants contiennent en général à leur surface des charges positives ou négatives. Nous ne considérerons que le cas de charges positives : les atomes d'hydrogène fortement protoniques des groupements hydroxyles de la surface des supports siliceux. De tels adsorbants réagissent de manière spécifique avec les molécules contenant des liaisons  $\pi$  ou des liaisons contenant des densités électroniques élevées, c'est-à-dire des doublets libres d'électrons. Selon Kiselev [43] l'adsorption sur une surface de silice de molécules contenant des groupes NH ou OH ne serait pas due à l'interaction spécifique entre les atomes d'hydrogène de ces groupes et les atomes d'oxygène de la surface, mais des interactions du type  $\text{SiOH}\dots\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  et  $\text{SiOH}\dots\text{OR}_1\text{R}_2$  où R1, R2 et R3 représentent des atomes d'hydrogène ou des radicaux organiques.

#### **1.2.2.5.2- Interactions spécifiques et liaison hydrogène**

D'autres auteurs pensent que les hydrocarbures aromatiques pourraient aussi former des liaisons hydrogène avec les hydroxyles de surface [53]. Pour Pauling [54] la force de liaison hydrogène augmente avec l'électronégativité des atomes. L'électronégativité décroissant du fluor à l'oxygène à l'azote et au chlore, la liaison hydrogène devrait être plus forte à première vue avec les alcools qu'avec les amines. L'expérience chromatographique met pourtant en évidence des interactions plus fortes avec les amines qu'avec les alcools. Terenin et Filmonov [53] ont relié la force de la liaison hydrogène entre les molécules adsorbées et les hydroxyles de surface d'adsorbants siliceux poreux à la basicité des molécules adsorbées. Remarquons enfin que la liaison hydrogène ne suffit pas à expliquer la très forte adsorption des amines. Ainsi, Dobay [55] pense que l'adsorption sur gel de silice n'est pas purement physique et qu'il y a une véritable réaction chimique.

Chapitre Deuxième

Les Supports Siliceux Naturels  
à base de diatomite

## II.1- Les supports siliceux naturels à base de diatomite

Le remplissage des colonnes est constitué d'un support granulé inerte imprégné d'une phase stationnaire. Si le choix de cette phase stationnaire est primordial pour réussir une séparation, la nature du support ne l'est pas moins, car elle conditionne plusieurs qualités de la colonne comme son efficacité, l'absence d'adsorption parasite, etc.

Pour le choix d'un matériau en tant que support chromatographique, deux paramètres doivent être considérés : les caractéristiques de structure [56] et de surface [57]. La structure contribue à indiquer l'efficacité du matériau sous forme de support et ses propriétés de surface régissent le niveau du degré de séparation auquel il prend part. L'idéal serait que la surface soit chimiquement inerte pour qu'elle n'intervienne pas dans le processus de séparation.

La résistance au transfert de masse en phase liquide, troisième terme de l'équation de Van Deemter, est fonction du carré de l'épaisseur du film. Ce terme doit être le plus petit possible pour obtenir une faible hauteur équivalente à un plateau théorique. Il faut donc, pour obtenir une colonne performante et réaliser un équilibre rapide entre la phase gazeuse et la phase stationnaire, élaborer un film fin, uniforme, stable et présentant une large surface de contact avec la phase gazeuse. Les diatomites, en raison de leur porosité et de leur surface spécifique élevée, permettent l'obtention d'une large surface de contact et sont de ce fait largement utilisées.

L'obtention d'un film mince de phase stationnaire impose d'utiliser un support granulé de surface spécifique assez grande, de quelques mètres carrés par gramme. Les diatomites usuelles présentent une surface spécifique comprise entre 0.5 et 4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [3-10]. Ces valeurs sont relativement faibles si on les compare à celles des adsorbants ou des catalyseurs qui ont des surfaces spécifiques de l'ordre de quelques centaines de m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ces surfaces sont celles de nombreux matériaux poreux mais cette condition n'est pas suffisante dans le cas des supports chromatographiques. Il est de plus nécessaire que les pores soient ouverts, relativement gros et d'une distribution uniforme. On comprend facilement que si les pores sont trop petits, ils sont complètement remplis de phase stationnaire et n'exposent alors plus qu'une petite surface d'échange avec la phase mobile. Le trajet que doit parcourir le soluté pour arriver au fond du pore est très long. En effet, le trajet du soluté dans la phase stationnaire est plus court dans le cas du pore gros que dans le cas du pore fin. C'est pourquoi tous les matériaux poreux ne conviennent pas. En fait, la structure du matériau recommandé pour support chromatographique n'est pas encore entièrement élucidée [3-4, 8].

Dans les diatomites utilisées en tant que support chromatographique, il est d'usage de distinguer deux types matériaux:

- le support à base d'adjuvants de filtration ou matériau blanc (White = blanc) est préparé en calcinant la diatomite à 900°C avec du carbonate de sodium, ce qui produit une fusion partielle et transforme l'oxyde de fer en silicate de fer et de sodium incolores. Durant ce processus, les silicates microsamorphes se convertissent à la forme cristalline d' $\alpha$ -cristobalite [3-8]. Le matériau est léger (0,25g.mL<sup>-1</sup>) et de surface spécifique de poudre de 1m<sup>2</sup>/g [8-10]. La première colonne de chromatographie en phase gazeuse de James et Martin, en 1952, était remplie de ce matériau (Célite 545, adjuvant de filtration de Johns-Manville Co) [1].

- le support à base de brique ou matériau rose (Pink = rose) est préparé en ajoutant une petite quantité d'argile à la diatomite [3-10]. Après moulage et calcination à 1000°C, on obtient des briques isolantes de couleur rose (due à l'oxyde de fer) qui sont ensuite broyées pour donner un matériau assez dense (0,4 g.mL<sup>-1</sup>) et de surface spécifique de l'ordre de 4 m<sup>2</sup>/g [6-10]. En outre, il y a fusion des particules de diatomites avec une partie des SiO<sub>2</sub> microsamorphes pour donner l' $\alpha$ -cristobalite. Aux premiers âges de la chromatographie en phase gazeuse, Dimbat, Porter et Stross avaient obtenu d'excellents résultats avec la brique broyée de Johns-Manville [58].

La terre diatomée ou diatomite, est un ensemble de débris composés de silice microsamorphe hydratée auxquelles s'ajoutent des traces d'impuretés, principalement des oxydes métalliques. En dépit de la nature des variétés des espèces de débris d'algues, la structure de base des diatomées demeure identique. En effet, la structure se compose de deux demi-parois de cellules ou de valves d'alvéoles reliées par une bande de connection ou par une ceinture circulaire sous la forme d'un ensemble de deux valves fermées. Dans son ensemble, la structure des terres diatomées reste intégrale. La structure typique de diatomées montre que la paroi de cellule est perforée de pores de 1µm de diamètre environ. Cette texture de pores est dite "structure primaire". L'examen de ces pores sous microscope électronique à balayage montre que chaque pore présente à son tour une structure fine dénommée structure secondaire, elle même perforée de petites cavités appelées structure tertiaire. En raison des différents niveaux de structure de pores de la paroi de cellule, la surface spécifique de la diatomite se situe autour de 20 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [3-8].

## **II.2-Préparation des matériaux**

Il existe deux types de supports : les supports blancs et les supports roses. Ils sont préparés selon deux modes différents.

### **II.2.1-Support blanc**

Le support blanc (White = blanc) à base d'adjuvants de filtration est préparé en calcinant la diatomite à 900°C avec une faible quantité de fondant, le carbonate de sodium. Lors de la calcination, le matériau subira nombre de transformations. Les agents fondants provoquent une fusion partielle des plus fines pour donner la formation à une grosse fraction d'agrégats. La proportion des silicates microsamorphes se convertit à la forme cristalline d' $\alpha$ -cristobalite. La diatomite de couleur initiale gris-clair devient blanche en raison de l'action du fondant, qui transforme l'oxyde de fer en complexes ferro-silicatés de sodium incolores.

### **II.2.2-Support rose**

Le support à base de brique ou matériau rose (Pink = rose) est préparé en ajoutant une petite quantité d'argile à la diatomite. Lorsque cette diatomite est calcinée au-dessus de 900 °C, on obtient un matériau isolant. Lors du processus de calcination, il y a fusion de particules de diatomite avec une proportion de silice microsamorphe hydratée pour donner un matériau cristallin constitué d' $\alpha$ -cristobalite. En outre, il y a formation de complexes d'oxydes de silicates à partir des impuretés minérales de constitution de la diatomite. La coloration rose du matériau obtenu est une caractéristique due en partie à la présence de l'oxyde de fer.

L'analyse chimique, rapportée sur le tableau I , a montré que les matériaux blanc et rose sont de composition presque identique. Les teneurs élevées en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  dans le matériau blanc obtenu résulte d'une teneur élevée en fondant utilisé lors de la préparation.

L'examen microscopique du support rose révèle qu'il est constitué d'une masse élevée et dense de fragments de diatomite. La portion restante représente la structure secondaire des débris de terres diatomées. En outre, il existe des macrospores d'espaces relativement faibles (espace entre les fragments de diatomite) par rapport à l'importance de ceux des microspores (espace contenant moins de débris de diatomite). Le matériau rose peut présenter des fragments de diatomite dense sans avoir toutefois une structure fine.

**Tableau 1 : Composition chimique type de supports à base de diatomite[3-4]**

	Chromosorb P		Chromosorb W	
	<i>Non lavés à l'acide (%)</i>	<i>Lavés à l'acide (%)</i>	<i>Non lavés à l'acide (%)</i>	<i>Lavés à l'acide (%)</i>
SiO <sub>2</sub>	90,60	91,60	88,90	90,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,40	4,10	4,00	3,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,60	1,40	1,60	1,40
TiO <sub>2</sub>	0,20	0,2	0,2	0,2
CaO	0,60	0,40	0,60	0,40
MgO	0,60	0,50	0,60	0,50
Na <sub>2</sub> O	1,00	0,90	3,60	3,20
Humidité	0,30	0,30	0,30	0,30

L'observation microscopique d'une particule de matériau blanc, montre qu'elle est constituée de fragments de diatomite liés de silicates de sodium vitreux. La texture de la particule présente de macrospores d'espace important. Nombre de structures fines de diatomite disparaissent lors de la préparation, rendant par conséquent visible la structure des micropores.

L'examen des propriétés physiques des supports blanc et rose par Baker et coll.[59], a démontré que leurs propriétés sont très différentes en termes de distribution de pores, de surface spécifique, de volume de pores et de densité. Cependant, les densités absolues ou réelles sont essentiellement identiques. La plupart des diamètres de pores, dans le cas du support rose sont compris entre 0,4 et 2µm. Quant à la distribution des diamètres de pores dans le support blanc, les tailles s'échelonnent sur une large plage allant de 1-9 µm, sans descendre au dessous de 1µm.

### II.3-Propriétés du support

Nombre de différences de propriétés entre les deux supports résident dans le mode particulier de préparation.

Le support rose est une masse de diatomite relativement dense, de faible porosité. Cette structure poreuse est formée de petites alvéoles présentant une surface élevée. Dans ce cas, la diatomite est compacte. Elle devient d'autant plus ferme après fusion par calcination. Le support blanc consiste en une masse fondue de diatomite à fragments légers. La texture poreuse est globalement constituée de pores largement ouverts. Ce type de structure est occasionné par l'étendue de l'espace interne des pores. Le peu de structure de pore fine des fragments de débris de diatomite disparaît par suite de leur faible degré de fusion, rendant ainsi le support blanc plus friable et plus léger.

Il y a tout intérêt à utiliser des supports de type rose pour l'analyse des substances apolaires ou peu polaires, comme les hydrocarbures saturés, et des supports de type blanc pour l'analyse des composés polaires. Ces derniers supports sont tout à fait indiqués pour les faibles taux de phase stationnaire. Les supports de type rose, ayant une surface spécifique de  $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , admettent des taux d'imprégnation plus élevés que les supports de type blanc, de surface spécifique légèrement plus faible de l'ordre du  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La plus forte capacité d'adsorption des supports de type rose n'est pas seulement due à leur plus grande surface spécifique (6 fois plus grande), mais aussi à une plus grande concentration en groupes hydroxyles. En outre, il est important de noter que, à taux de phase stationnaire égal, les supports de type rose étant deux fois plus denses que ceux de type blanc, une colonne remplie de support de type rose contient deux fois plus de phase stationnaire qu'une colonne remplie de support de type blanc. Les temps de rétention sur colonne remplie de support de type rose seront approximativement deux fois plus long que ceux obtenus sur colonne remplie de support de type blanc, toutes choses égales par ailleurs. Les supports de type blanc étant plus friables que ceux de type rose, il faudra les manipuler avec plus de précaution.

### II.3.1-Granulométrie

La granulométrie d'un support est définie par les deux dimensions extrêmes des particules, c'est-à-dire à peu près les dimensions des mailles des deux tamis utilisés lors du tri des particules. On ne garde que les particules qui passent par les grosses mailles et qui sont arrêtées par les mailles fines. Il faut éliminer les particules encore plus fines qui passent dans ce dernier tamis car elles sont gênantes. Cette élimination des fines peut s'effectuer par décantation dans l'eau, les fines restant en suspension, ou encore par courant d'air dans un lit fluidisé. En outre, il est recommandé d'exprimer la granulométrie d'un support en ouverture de maille, c'est-à-dire en dimensions de particules. L'écart de granulométrie diminue avec l'ouverture de maille, mais le rapport des dimensions des particules grosses et petites reste constant à partir de 0,250 mm. Cependant, l'efficacité de la colonne est d'autant plus grande que chacun des termes de l'équation de Van Deemter est plus petit. Le premier terme est proportionnel à la dimension des particules  $d_p$ . Ainsi, une colonne est trois fois plus efficace si elle est remplie avec des particules trois fois plus petites. En utilisant des particules très fines, on peut obtenir un nombre impressionnant de plateaux théoriques par mètre de colonne, mais la pression d'entrée devient considérable. Le premier terme de l'équation de Van Deemter comporte un facteur correctif  $\lambda$ , paramètre sans dimension, qui rend compte des multiples chemins que peut

prendre la phase mobile et des irrégularités de remplissage. Ce facteur correctif est d'autant plus grand que les particules sont petites. Enfin, pour obtenir de bonnes efficacités, il faut utiliser des supports ayant une granulométrie resserrée : les grains doivent tous avoir presque la même dimension. La perméabilité étant proportionnelle au carré du diamètre des particules, l'utilisation de particules plus fines conduit vite à de faibles valeurs de perméabilité, donc à de fortes pertes de charge. Les grosses particules sont employées dans les colonnes préparatives pour augmenter la vitesse du gaz vecteur et la quantité de substances préparées par unité de temps. Le tableau II donne la correspondance entre mesh (nombre de mailles par pouce) et ouverture de maille limitée aux valeurs les plus courantes.

**Tableau II : Granulation les plus usuelles [10]**

Mesh selon Tyler standard screen scale	Ouverture des mailles du tamis(en mm) $d_p$	Ecart de granulométrie $\Delta = d_{p,gros} - d_{p,fin}$	Rapport	
			$d_{p,gros}/d_{p,fin}$	$\Delta/d_{p,gros}$
45	0,350	100 $\mu\text{m}$	1,4	0,28
60	0,250	75	1,4	0,30
80	0,175	25	1,2	0,14
100	0,150	25	1,2	0,17
120	0,125	20	1,2	0,16
140	0,105	15	1,2	0,14
170	0,090	15	1,2	0,17
200	0,075			

### II.3.2-Densité apparente du support

La quantité de phase présente dans la colonne ne dépend pas seulement du taux d'imprégnation, mais évidemment aussi de la masse de support imprégné que l'on peut mettre dans la colonne, donc de la densité apparente du support. C'est une valeur importante et qui diffère beaucoup d'un type de support à l'autre. Par contre, la méthode de remplissage et l'intensité des vibrations appliquées à la colonne n'ont que peu d'influence sur la densité apparente obtenue. L'effet de la granulométrie sur la densité apparente est également faible, bien que la densité augmente légèrement avec la finesse.

Les supports à faible densité apparente, comme le Chromosorb W, avec un taux réduit de phase stationnaire, conduisent à une faible masse totale de phase stationnaire dans la colonne ; ils sont donc intéressants pour effectuer des analyses rapides et sont appropriés à des échantillons peu volatils.

### II.3.3-Surface spécifique du support

La surface spécifique, rapportée à 1g de support, n'a pas la même signification pour les supports non poreux où elle représente la surface externe, et pour les supports poreux où elle représente en plus la surface des pores. Les notions de volume poreux et de répartition du volume poreux sont importantes. Il ne faut évidemment pas les confondre avec le volume de vide interparticulaire, qui est l'espace compris entre les grains de remplissage d'une colonne. Comme les supports ont des densités apparentes très différentes, si l'on veut effectuer des comparaisons, il est préférable de prendre en considération la surface en  $m^2$  par  $cm^3$  de support, plutôt que la surface spécifique en  $m^2.g^{-1}$ .

### II.3.4-Friabilité

Le support est mis à rude épreuve au cours des différentes opérations d'imprégnation par la solution de phase stationnaire, d'évaporation du solvant et de remplissage des colonnes. Les grains brisés donnent des fines dont les inconvénients pour la colonne sont la perte de charge accrue, efficacité diminuée, adsorption très marquée... De plus, lorsqu'un support est silanisé, seule la surface est désactivée et s'il se brise, on obtient à la cassure une surface très active. Les tests d'agitation avec billes d'acier, suivis de la mesure des particules plus fines donnent pour les différents types de Chromosorb les valeurs suivantes : W=53% (très friable); P=28%; G=9% [60]. Les supports de type Chromosorb G (G pour Grey = Gris) sont des supports denses, compacts, peu friables et utilisés pour la séparation des composés polaires. Enfin, les supports d'origine artificielle ont généralement une résistance mécanique meilleure que les supports d'origine naturelle.

### II.3.5-Adsorptivité

Bien que le support n'est pas la seule surface à présenter des sites actifs susceptibles d'adsorber les solutés, il n'existe pas de support idéal qui ne présenterait aucune adsorption vis-à-vis de tous les types de solutés imaginables. Il est à noter qu'en présence de solutés apolaires comme les paraffines, l'adsorption est faible (forces de Van der Waals) sur les supports siliceux. Au contraire, avec les solutés polaires, l'adsorption dépend des sites actifs du support et est très importante sur les supports siliceux. C'est pourquoi ils doivent être désactivés. Un autre moyen pour masquer les sites actifs du support est d'augmenter le taux de phase stationnaire, mais on perd alors le bénéfice des colonnes faiblement chargées.

**Tableau III** : Propriétés de quelques supports à base de diatomite[3-4].

	Chromosorb P	Chromosorb W
PH	6-7	8-9
Densité totale (g/cc)	26,20	2,20
Densité apparente (g/cc)	0,41	0,21
Densité de remplissage (g/cc)	0,47	0,24
Espace vide fonctionnel (lit)	0,80	0,90
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	4,00	1,00
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /cc)	1,87	0,24
Volume de pore g/cc(0.005-100µm)	1,10	2,78
Volume de pore : ( >5 µm)	0,23	2,20
Volume de pore : ( >5 µm)	0,90	0,6
Volume de pore : ( >2 µm)	0,30	-
Volume de pore : ( 1 µm)	0,60	-
Volume de pore : ( 1-2 µm)	0,40	-

En conclusion, les propriétés essentielles des supports siliceux à base de diatomite, notamment des Chromosorb Johns-Manville non traités :

W : léger, peu adsorbant, pour composés polaires.

P : dense, plus adsorbant, bonne efficacité.

A : pour la préparative en grosse granulométrie.

G : peu friable, faible taux d'imprégnation. pour composé polaires.

## II.4-Désactivation

Nombre de travaux ont essayé de modifier les supports siliceux pour diminuer leur activité. Les méthodes proposées admettent toutes l'existence de sites actifs et s'efforcent de les recouvrir, de les neutraliser chimiquement ou de les éliminer.

### II.4.1-Sites actifs

La surface des supports à base de silice contient différents sites actifs responsables de la traînée de certains pics :

- sites à liaison hydrogène, par ordre croissant d'énergie de liaison :

- silanols jumelés  $= \text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$  (groupe donneur de proton) ;
- silanol lié à un atome voisin accepteur de proton ;
- silanol libre  $\equiv \text{Si-OH}$  ;
- siloxane Si-O-Si, (accepteur de proton) ;

Ces sites sont responsables de l'adsorption des glycols, acides carboxyliques, phénols, alcools,...

- sites acides dus à la silice, responsables de l'adsorption des composés basiques tels que les amines.

Les supports à base de diatomite contiennent en plus :

- des sites basiques comme  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , responsables de l'adsorption des acides (acides carboxyliques, phénols) ;
- des atomes de Fe et Al, catalyseurs de réactions parasites (isomérisation).

L'adsorption est d'autant plus marquée que le taux de phase stationnaire est faible et que la température est basse. L'intensité de l'adsorption peut être appréciée par la mesure de la non-linéarité de l'isotherme d'adsorption ou par la prise de poids après silanisation, chaque méthode ayant ses avantages et ses inconvénients.

#### **II.4.2-Traitements utilisés pour désactiver les supports**

Il n'est pas possible de désactiver complètement un support à base de silice. Les améliorations sont néanmoins spectaculaires, en particulier pour les supports à base de diatomite, après différents traitements ou leur combinaison :

- élimination des fines,
- lavage acide ou basique pour éliminer les métaux de surface,
- désactivation par silanisation,
- désactivation par cuisson de polyéthylène-glycol.

##### **II.4.2.1-Lavage acide (A ou AW= acid washed)**

De nombreuses méthodes ont été proposées. L'acide chlorhydrique à l'ébullition sous reflux est probablement très efficace. Le lavage acide est suivi de plusieurs rinçages à l'eau et d'un séchage. Malgré ces rinçages, le support reste acide, ce qui peut être gênant pour certaines phases stationnaires comme les polydiméthylsiloxanes. C'est pourquoi on effectue parfois ensuite une neutralisation, suivie d'un rinçage à l'acétone et d'un séchage à 120 °C pendant plusieurs heures. Si le lavage à l'acide n'élimine que quelques ions de surface, il n'est évidemment pas efficace pour réduire les effets des liaisons hydrogène [10].

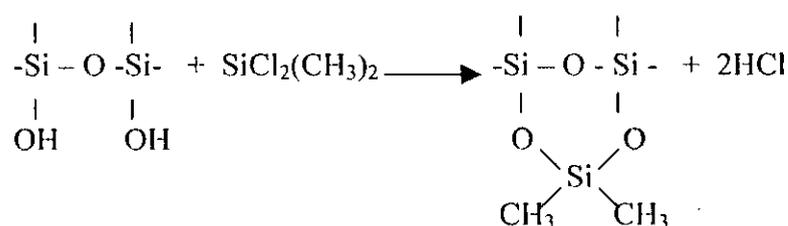
### II.4.2.2-Lavage basique (BW)

Il n'élimine pas les métaux, mais il est utile pour les supports destinés à l'analyse des composés basiques. Il s'agit donc toujours bien d'un lavage et non pas d'une imprégnation alcaline du support.

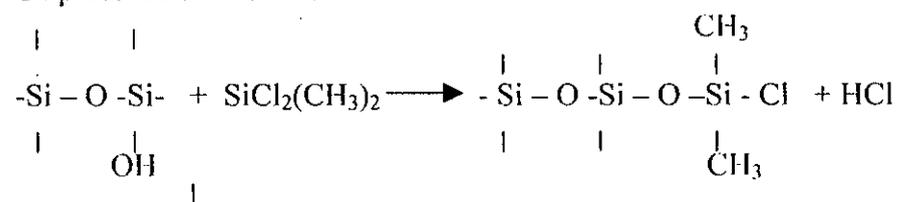
### II.4.2.3-Silanisation

On remplace les groupements  $\equiv\text{Si-OH}$  responsables des liaisons hydrogènes par des groupements  $\equiv\text{Si-CH}_3$  apolaires à l'aide de réactifs comme le diméthylchlorosilane (DMCS), l'hexaméthylidisilazane (HMDS) ou le triméthylchlorosilane (TMCS).

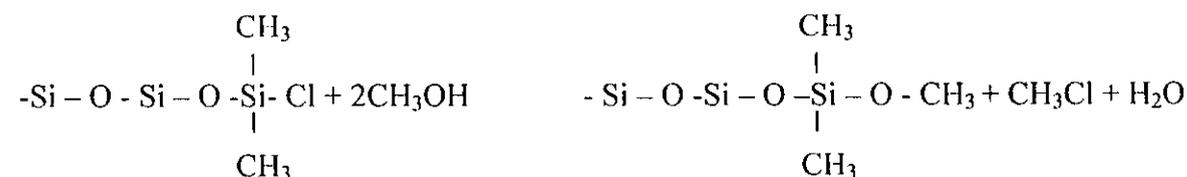
Le traitement au diméthylchlorosilane a été utilisé dès 1949 par Martin [61] pour obtenir un matériau hydrophobe. En présence de deux sites hydroxyles adjacents nous aurions :



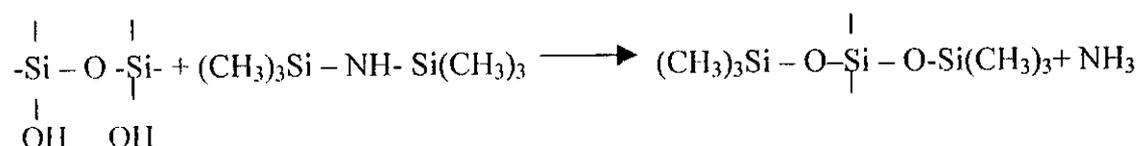
En présence d'un seul site



La fonction  $-\text{Si} - \text{Cl}$  pourrait conférer des propriétés indésirables en particulier la possibilité de réagir avec le soluté pour redonner les sites  $\text{Si-OH}$  originaux. Horning [62] améliore beaucoup les performances en faisant suivre, comme Martin, le traitement  $-\text{Si} - \text{Cl}$  pour donner le dérivé méthoxy :



Le traitement à l'hexaméthylidisilazane a été utilisé par Purnell [60] en vue d'exploiter les propriétés de la réaction quantitative de l'HMDS avec les groupements hydroxyles. On remplace les groupements  $-\text{OH}$  de la silice par des groupements triméthylsilyléther avec dégagement de  $\text{NH}_3$ .



Pour ce traitement, la présence de deux groupes hydroxyles non adjacents ne pose plus de problèmes. Le traitement au triméthylchlorosilane (TMCS) fut proposé par Kiselev. Le mode d'action est proche de celui du DMDCS.

Parmi les supports à base de diatomées d'eau douce, proposé par la firme Alltech/Applied Science, on peut noter le GasChrom S, dans lequel la plus grande partie des contaminants inorganiques ont été éliminés, le GasChrom A qui est lavé à l'acide, le GasChrom P qui a subi un lavage basique, et le GasChrom Z qui est du GasChrom P traité au diméthylchlorosilane (DMDCS). Certains fournisseurs offrent différents types de Chromosorb traités par une silanisation plus efficace (GasChrom Q, GasChrom QII, Chromosorb G-HP, W-HP, Chromosorb silanisé,...).

Après silanisation on peut conclure, que la surface de la silice, qui était hydrophyle, devient hydrophobe ; ceci a pour conséquence :

- une bonne mouillabilité par les phases apolaires, donc de bonnes efficacités.
- une mauvaise mouillabilité par les phases polaires, donc de mauvaises efficacités ;

pour ces phases, il est alors souvent préférable d'utiliser des supports simplement lavés à l'acide. Avec les supports silanisés, il est recommandé de ne pas injecter de grandes quantités d'eau ou d'acides libres à haute température sous peine d'hydrolyser les groupes silylether de la surface et de régénérer une activité. Enfin, la qualité de la désactivation peut être appréciée par la mesure de la dissymétrie du pic et par des mélanges test. Malgré les différents procédés de désactivation, la surface des supports des colonnes remplies présentent des phénomènes d'adsorption plus intenses que la surface internes des colonnes capillaires.

## Chapitre Troisième

# Localisation, nature et préparation des échantillons de kieselguhr algériens étudiés

### **III-Localisation, nature et préparation des échantillons de kieselguhr algériens étudiés**

Le bassin du Chélif, composé de formations datées du Miocène, Pliocène et Quaternaire, susceptible de contenir des gisements de kieselguhr se situe principalement dans le Nord-Ouest et principalement dans la région de Sig et de Mostaganem.

#### **III.1- Situation géographique et aperçu géologique**

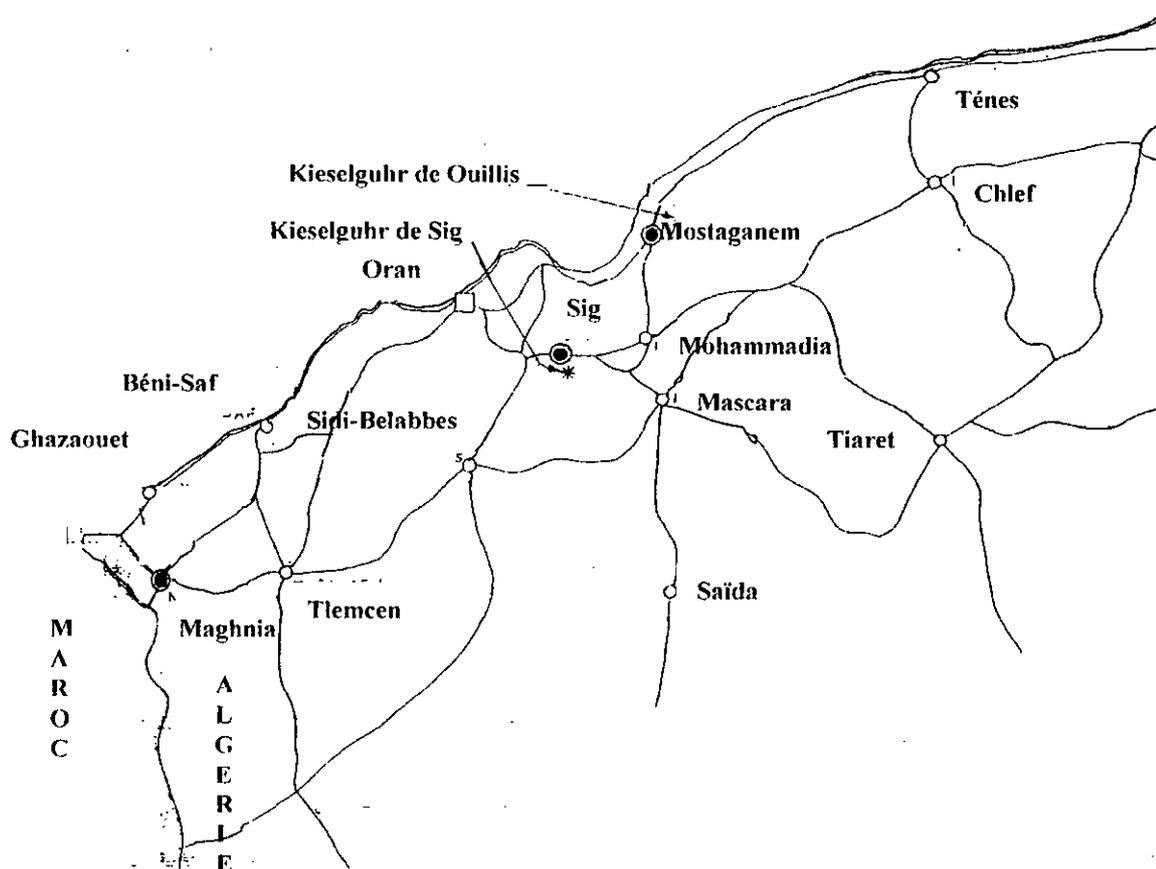
Le gisement de kieselguhr de Tallaït, anciennement dénommé Grimez, est situé à 10 kilomètres au sud-est de la ville de Sig [11]. Le second gisement, celui de Ouillis est situé à 9 kilomètres au Nord de Sidi Abelkader M'Zara et à 30 kilomètres de la ville de Mostaganem [12].

Le bassin du Chélif dans lequel se situent les gisements de kieselguhr de Sig et de Mostaganem, 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. Au Nord, il est limité par la partie occidentale de la chaîne côtière du Dahra. Le golfe, le massif d'Arzew et l'extrémité des monts de l'Ouarsenis forment la bordure méridionale allant jusqu'à l'Oued Mina. La chaîne du Dahra, comprise entre la côte et le Chélif, s'étend depuis l'embouchure de cette rivière à l'Ouest en direction du nord-est jusqu'à la région de Miliana sur une longueur de 200 kilomètres et une largeur moyenne de 30 kilomètres. L'altitude moyenne est d'environ 200 mètres. A l'Ouest, la cluse du Chélif sépare le Dahra du plateau de Mostaganem. Du pied du massif d'Arzew, qui s'élève à 631 mètres, au Djebel Ourouse, qui forme plus à l'ouest la limite Nord du bassin néogène, s'étend le plateau de Sig de 80 à 200 mètres d'altitude. Au sud de la plaine du Chélif, ce sont les collines de piedmont culminant du Djebel Techta de la chaîne antinéogène de l'Ouarsenis qui constituent la marge méridionale des dépôts miocènes à l'Est de la plaine Mina. Vers l'Ouest, le massif crétacéo-nummilitique des Beni-Chougrane, qui relaie les monts de l'Ouarsenis, limite au sud les plaines de la Mina et de la Macta. A l'ouest, la plaine de la Macta est séparée de la plaine du Chélif-Mina par l'anticlinal de Bouguirate, appendice du plateau de Mostaganem vers le sud-ouest [11-12, 64]. Les figures 6a et 6b représentent respectivement, la localisation géographique et l'aperçu géologique des sites étudiés.

Les descriptions de la structure géologique régionale selon A. Perrodon [65] se compose, après examen de la coupe entière, de terrains néogènes, pliocènes et quaternaires.

Le Miocène supérieur où les dépôts du Miocène sont largement répandus dans les limites du bassin du Chélif. Ces dépôts sont représentés par des complexes de sédiments continentaux et

marins du Miocène supérieur. Le Miocène continental est représenté par une assise de formation détritiques rouges, de limons sableux, de grès et de conglomérats. La puissance des dépôts du Miocène continental est variable et atteint 200 mètres environ. Quant au Miocène Marin, il se compose de formations différenciées en huit assises. Il est à noter que les roches du Miocène Marneux sont développées sur toute la superficie de la région. Celles-ci sont représentées par des marnes bleues qui contiennent une faune caractéristique du Miocène supérieur. La puissance du niveau atteint 500 mètres. Les calcaires avec lithothamies sont caractéristiques pour toute l'assise du Miocène Calcaire. Ce sont des roches massives, blanches, parfois à teinte jaunâtre. A la base, celles-ci deviennent plus friables, gréseuse et se transforment graduellement en calcaires tendres gréseux et argileux [11-12, 64-65].



**Figure 6a :** Localisation géographique des gisements de kieselguhrs étudiés[12]

Au sud du bassin du Chélif, ces formations deviennent plus détritiques et forment des marnes gréseuses et des grès faiblement cimentés. La puissance de l'assise atteint 200 mètres environ. Les roches Tripolis Miocènes se développent dans la partie centrale de la superficie. Les Tripolis sont blancs et gris blanc avec des bancs de roches siliceuses, marneuses et calcaires.

Les calcaires reposent sur les kieselguhrs, contiennent une faune du Miocène supérieur. La puissance de cette assise atteint 150 mètres [11-12, 64-65].

Dans le bassin du Chélif, les roches du Miocène gypseux sont développées en bande étroite s'étirant du sud-ouest au nord-est. Ce sont les derniers dépôts du Miocène supérieur, qui sont représentés par des sables grains fins blanc-jaunâtres ou blanc, par des marnes et des argilites grises des passées de gypses. La puissance de cette série atteint 200 mètres [11-12, 64].

Dans la région du bassin du Chélif, les dépôts du Pliocène sont représentés par des formations marines et continentales qui reposent en discordance sur les dépôts du Miocène. Le Pliocène Marin est représenté par une stratification de sables marneux, de grès à stratification oblique, de calcaires dolomités et de sables quartzeux. La puissance maximale des dépôts du Pliocène Marin atteint 400 mètres environ. En outre, le Pliocène Continental est composé d'une assise de marnes, de limons sableux, de sables, d'argiles de couleur rouge-brique et de conglomérats. Cette assise atteint une puissance considérable [11-12, 64-65].

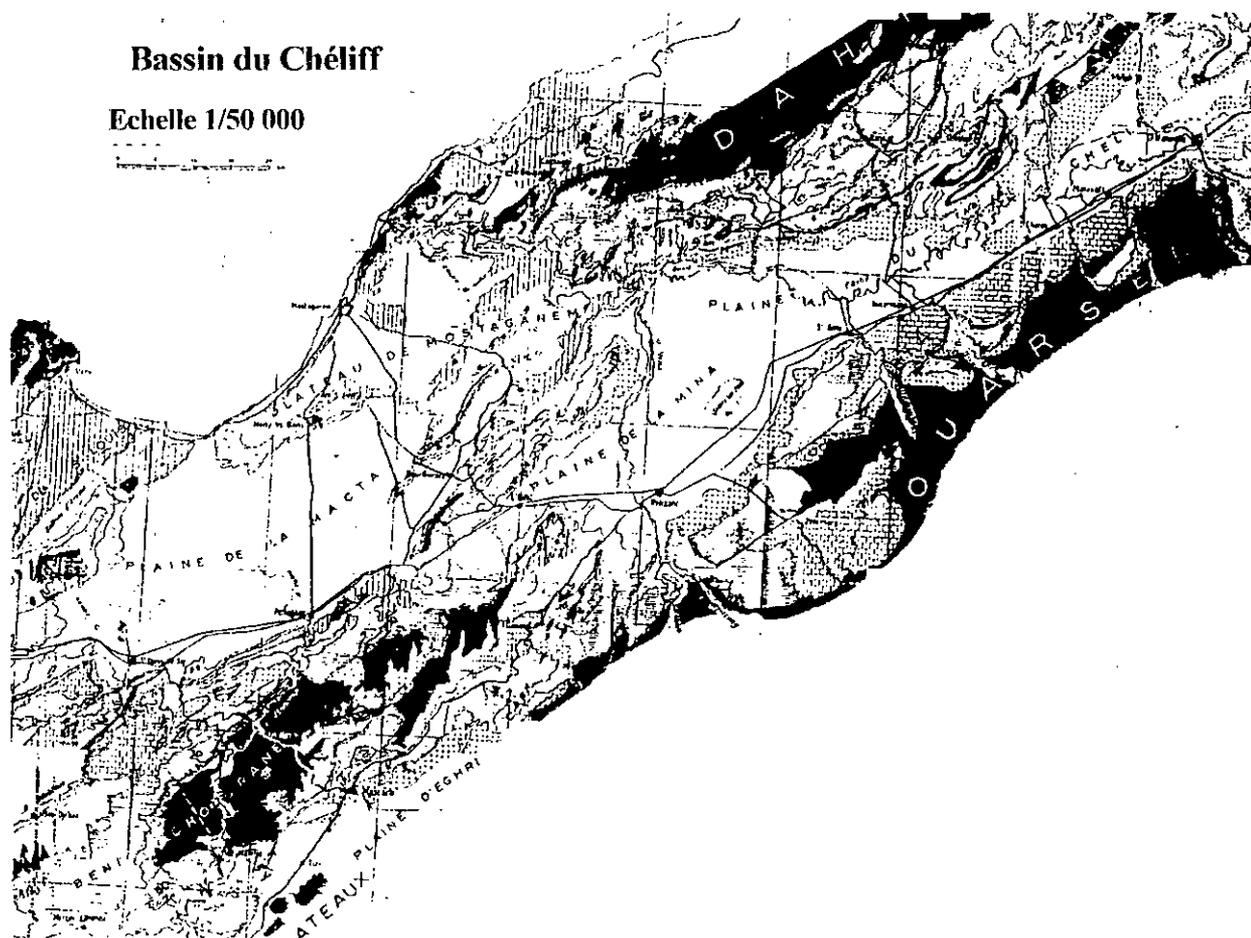


Figure 6b : Aperçu géologique du bassin du néogène sublittoral du Chélif [65].

Les dépôts Quaternaires sont largement développés. Ils sont représentés par des dépôts déluviaux et alluviaux graveleux et sableux, sableux et argileux à inclusions de gros blocs de roches mères. Une partie considérable de la zone des formations quaternaires sont recouvertes d'une carapace calcaire [11-12, 64-65].

Sur le plan tectonique, les régions de Sig et de Mostaganem se situent dans la partie littorale de l'Atlas Tellien et du plateau de Mostaganem. Dans la région des gisements de Sig et de Mostaganem, les roches du Miocène et du Pliocène sont plissées et de faibles pendages. Elles forment des structures anticlinales et synclinales dont les axes ont en général une direction nord-est. A part les dislocations en plis dans la région, on rencontre des accidents disjonctifs tectoniques [11-12, 64].

### **III.1.1-Gisement de Sig**

La structure géologique du gisement de Sig (Tallaït) est constituée par des sédiments marins du Miocène supérieur et par des formations Quaternaires. Les dépôts marins du Miocène supérieur sur ce gisement sont représentés par une assise de kieselguhr, qui se divise en 4 niveaux. Il s'agit des niveaux de marnes, de kieselguhr, d'alcurolites et de calcaires. Le nombre de couches de kieselguhr y est évalué à une dizaine. La puissance de ces couches est généralement de 1 à 3 mètres [11]. Les réserves exploitables de ce gisement sont estimées, au 31 décembre 1979, à environ 6 600 000 tonnes[11].

Le site du massif de Tallaït, présentement exploité manuellement de manière traditionnelle, est un gisement souterrain dont l'accès s'effectue à l'aide de deux galeries souterraines en bifurcations diverses, dénommées Gana-I et Gana-II. 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 kieselguhr appelées massive, litée et inerte ou de troisième catégorie. Les deux premières couches, présentement exploitées, correspondent respectivement aux roches riches et partiellement associées en carbonates. Il s'agit de minerais de première et de deuxième classe. Le prélèvement des échantillons a eu lieu dans les trois couches, en divers endroits accessibles à l'exploitation des deux galeries Gana-I et Gana-II [67].

### **III.1.2-Gisement de Ouillis près de Mostaganem**

Le gisement de Mostaganem (Ouillis) est un ensemble d'affleurements de couches de kieselguhr 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 kieselguhr augmente en profondeur et celle des stériles diminue. Les couches de kieselguhr potentielles se localisent, en général, à la base et seraient relativement plus faibles que celles du gisement de Sig. L'exploitation du gisement de Ouillis a été antérieurement faite à ciel ouvert et est à l'arrêt depuis 1972 [12, 64, 68].

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, Boukhalfa et Georges Sène [68]. Le prélèvement des échantillons de kieselguhr a été opéré sur les trois carrières, en divers endroits des couches.

La carrière Mékhalif du front ouest renferme deux catégories de couches de kieselguhr 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 kieselguhr des bancs du flanc droit de cette carrière. 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 [12].

### **III.2-Nature et préparation des échantillons de kieselguhr étudiés**

Pour les besoins de notre étude, nous avons prélevé neuf échantillons, provenant des gisements de Sig et de Mostaganem.

#### **III.2.1- Nature des échantillons de kieselguhr**

Les échantillons de kieselguhr recueillis et jugés représentatifs par rapport à l'étendue du quartier Gana ont été dénommés GS-I<sub>A</sub>, GS-I<sub>B</sub> dans la galerie Gana-I et GS-II<sub>A</sub>, GS-II<sub>B</sub>, GS-II<sub>C</sub> dans la galerie Gana-II. Les indices A, B et C désignent respectivement les couches massives, litée et inerte. Les échantillons de kieselguhr recueillis sont en général de couleur gris-clair, peu denses et assez compacts. Les échantillons de kieselguhr GS-I<sub>B</sub>, GS-II<sub>B</sub> et GS-II<sub>C</sub>, quant à eux présentent une texture litée. Cette stratification semble résulter de la présence dans ces minerais de kieselguhrs d'interlits marneux, fins et gris-verdâtres.

De la carrière Mékhalif du gisement Ouillis, nous avons prélevé deux types d'échantillons de kieselguhr. 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 du front nord-

est, 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 kieselguhr dénommé OBK de couleur gris-beige et de dureté comparable à celle de l'échantillon OMK-II, a été prélevé de la carrière Boukhalfa du front nord.

### III.2.2-Préparation des échantillons de kieselguhrs

En vue de la valorisation de ces matériaux minéraux dans le domaine d'utilisation envisagé, des analyses granulométrique et générale, l'ensemble des échantillons de kieselguhr prélevés ont nécessité une préparation. Celle-ci a été effectuée sur des parties aliquotes d'un kilogramme prélevées sur chacun des échantillons précités.

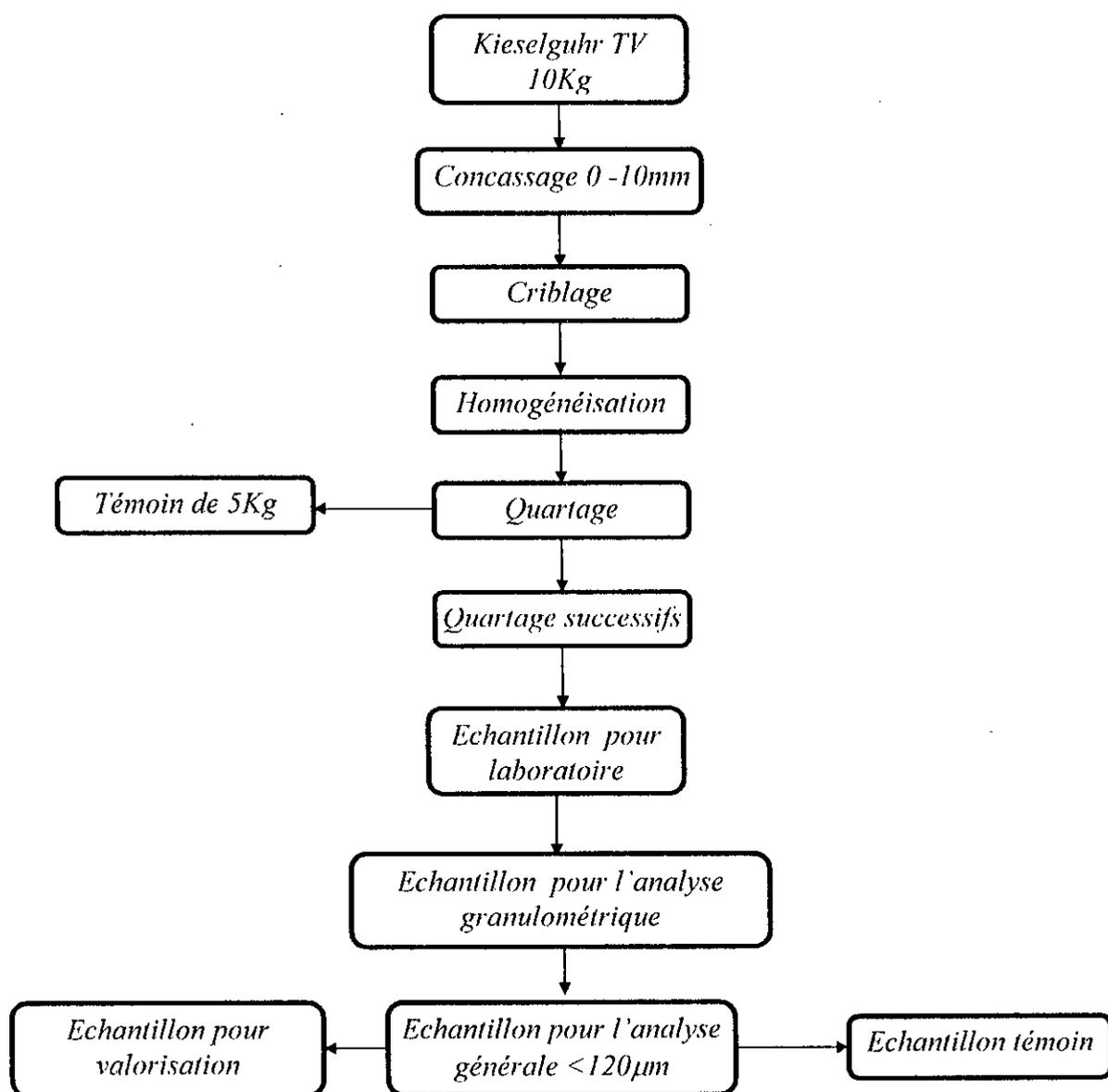
Le principe général consiste en la comminution globale des particules de chacun des échantillons par concassage et broyage suivi du prélèvement d'un échantillon commun qui est réparti en quatre parties égales, afin d'en extraire l'échantillon pour laboratoire.

Comme l'indique le schéma ci-dessous (figure 7), l'échantillon pour laboratoire est prélevé après que l'échantillon de kieselguhr tout venant a subi les opérations de traitements mentionnées.

Une partie servira à l'analyse granulométrique et la fraction recueillie, soit 750g, sera utilisée pour l'analyse générale et la valorisation. Le protocole opératoire suivi lors de la préparation des échantillons est le suivant.

L'échantillon global est broyé dans un concasseur à roues dentées pour donner un échantillon de granulométrie de 10mm environ. Un échantillon commun de cinq kilogrammes est ensuite prélevé. Le broyage est poursuivi jusqu'à obtenir une granulométrie inférieure à 3,00 mm.

Cet échantillon commun est ensuite divisé en quatre parties pour permettre de prélever un (01) Kg d'échantillon pour laboratoire qui servira à la valorisation et à toutes les analyses. Après l'analyse granulométrique, la fraction 100/120  $\mu\text{m}$  a été récupérée pour les fins d'analyse générale et de valorisation [69].



**Figure 7 :** Schéma de préparation du minerai de kieselguhr

## Chapitre Quatrième

# Caractérisation des échantillons de kieselguhr étudiés

## **IV-Caractérisation des échantillons de kieselguhr étudiés**

Les kieselguhrs sont des mélanges de constituants minéraux et organiques. La matrice de kieselguhr 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 par diverses techniques analytiques, à savoir la diffraction R-X, la microscopie électronique à balayage, les spectrométries d'absorption atomique et d'émission inductive et l'analyse porosimétrique.

### **IV.1-Préparation des échantillons**

Les échantillons de kieselguhr tout venant ont subi un séchage durant deux heures dans une étuve à 100-110°C.

### **IV.2-Analyse granulométrique**

L'objet de l'analyse granulométrique est de déterminer la répartition en fonction de la masse entre les différentes classes granulométriques. Elle doit permettre d'évaluer les rendements des produits tout en aidant à définir leurs caractéristiques physiques, notamment la dureté.

L'essai consiste à fractionner mécaniquement le matériau en vue de le classer, par voie sèche, en plusieurs classes granulaires de tailles décroissantes à l'aide d'une série de tamis recommandés par la norme ASTM E-11-61.

Les dimensions des mailles et le nombre de tamis sont choisis en fonction de la nature de l'échantillon et de la précision attendue. Les masses des différents refus ou celles des différents tamisats sont rapportées à la masse initiale du matériau. Les pourcentages ainsi obtenus sont exploités sous leur forme numérique ou sous leur forme graphique.

#### **IV.2.1-Préparation des échantillons**

Le kieselguhr de granulométrie comprise entre 5 et 10 mesh ( $10^4$  et  $2.10^4$   $\mu\text{m}$ ) est obtenu en concassant du kieselguhr tout venant assez gros à l'aide d'un concasseur à roues dentées, jusqu'à ce qu'une proportion élevée de ce matériau passe à travers les ouvertures du tamis d'essai le plus fin. Les échantillons ainsi obtenus sont séchés à 100-110°C dans une étuve durant deux heures.

Le séchage des échantillons est opéré en raison de leur état d'humidité remarquable et afin d'empêcher les particules fines de kieselguhr d'adhérer à celles plus grandes pendant le tami-

sage. Après avoir laissé refroidir les échantillons à la température ambiante, nous avons tamisé l'ensemble des échantillons à étudier par voie sèche. Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux IV.1 à IV.4.

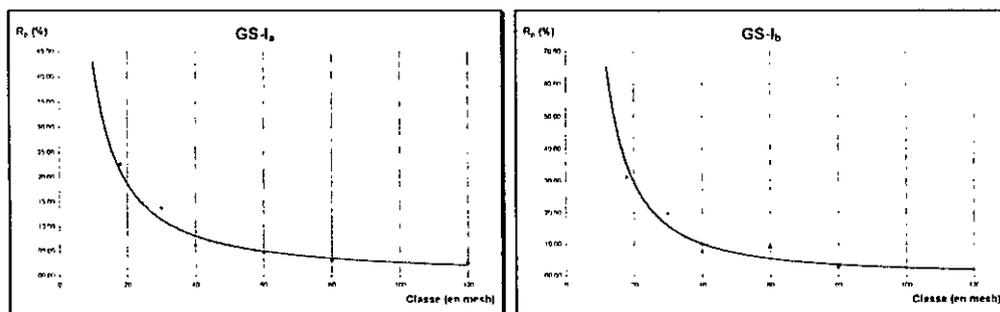
### IV.2.2-Résultats et discussion

L'analyse granulométrique des échantillons étudiés est donnée aussi bien sous forme numérique que sous forme graphique.

La mesure de la masse pondérale ( $m_p$ ), du rendement pondéral ( $R_p$ ), la masse des refus cumulés ( $m_{rc}$ ), le pourcentage de masses pondérales des refus cumulés ( $P_{rc}$ ) et le tout venant ( $TV$ ) par rapport aux classes granulométriques sont rapportés dans les tableaux suivis du graphique des valeurs de  $R_p$  en fonction de ces mêmes classes granulométriques.

**Tableau IV.1:** Analyse granulométrique des échantillons GS-I<sub>A</sub> et GS-I<sub>B</sub>

Echantillons	GS-I <sub>A</sub>				GS-I <sub>B</sub>			
	$m_p$ (g)	$R_p$ (%)	$m_{rc}$ (g)	$P_{rc}$ (%)	$m_p$ (g)	$R_p$ (%)	$M_{rc}$ (g)	$P_{rc}$ (%)
5 – 10	18,00	09,09	18,00	09,09	12,70	6,39	12,70	06,39
10 – 18	44,80	22,63	62,80	31,72	61,90	31,10	74,60	37,49
18 – 30	27,30	13,78	90,10	45,50	39,40	19,79	114,00	57,28
30 – 40	12,40	06,26	102,50	51,76	15,10	07,58	129,10	64,86
40 – 60	09,50	04,79	112,00	56,55	18,00	09,05	147,10	73,91
60 – 80	06,00	03,04	118,00	59,59	05,20	02,62	152,30	76,53
80 – 120	05,30	02,68	123,30	62,27	03,60	01,81	155,90	78,34
<120	74,70	37,73	198,00	100,00	43,10	21,66	199,00	100,00
TV	198,00	100,00	-	-	199,00	100,00	-	-



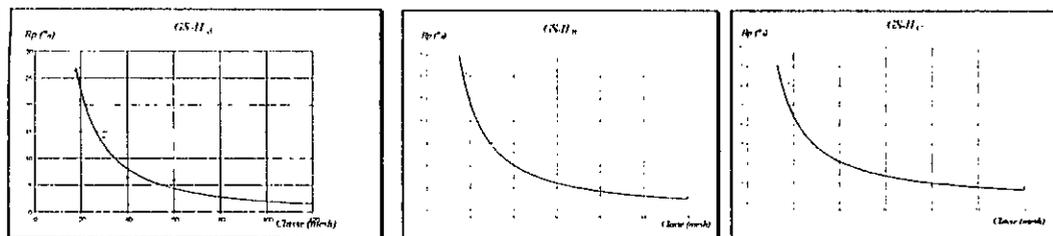
**Figure 8.1:** Analyse granulométrique des échantillons GS-I<sub>A</sub> et GS-I<sub>B</sub>

L'examen des valeurs du tableau IV.1 et des courbes correspondantes (figure 8.1) montre que le minerai GS-I<sub>B</sub> est plus friable que GS-I<sub>A</sub>. Les courbes de friabilité indiquent que le minerai GS-I<sub>A</sub> peut être classé dans la même catégorie que celui de l'échantillon GS-I<sub>B</sub> bien que ce dernier soit moins friable que GS-I<sub>A</sub>.

La friabilité du minerai est un facteur déterminant quant aux coûts des investissements à opérer en matière de choix du procédé industriel pour l'exploitation et la préparation mécanique de ce minerai.

**Tableau IV.2:** Analyse granulométrique des échantillons GS-II<sub>A</sub>, GS-II<sub>B</sub> et GS-II<sub>C</sub>

Echantillons	GS-II <sub>A</sub>				GS-II <sub>B</sub>				GS-II <sub>C</sub>			
	Classe (mesh)	$m_p$ (g)	$R_p$ (%)	$m_{rc}$ (g)	$P_{rc}$ (%)	$m_p$ (g)	$R_p$ (%)	$m_{rc}$ (g)	$P_{rc}$ (%)	$m_p$ (g)	$R_p$ (%)	$m_{rc}$ (g)
5 - 10	09,10	04,57	09,10	04,57	14,60	07,32	14,60	07,32	16,80	08,46	16,80	08,46
10 - 18	52,40	26,33	61,50	30,90	60,90	30,53	75,50	37,85	61,00	30,71	77,80	39,17
18 - 30	27,70	13,93	89,20	44,83	30,40	15,23	105,90	53,08	28,10	14,15	105,90	53,32
30 - 40	12,90	06,48	102,10	51,31	14,40	07,22	120,30	60,30	14,40	07,25	120,30	60,57
40 - 60	11,80	05,94	113,90	57,25	16,30	08,18	136,60	68,48	16,20	08,15	136,50	68,72
60 - 80	04,30	02,16	118,20	59,41	06,90	03,46	143,50	71,94	08,80	04,44	145,30	73,16
80 - 120	03,30	01,65	121,50	61,06	05,80	02,90	149,30	74,84	07,80	03,93	153,10	77,09
<120	77,50	38,94	199,00	100,00	50,20	25,16	199,50	100,00	45,50	22,91	198,60	100,00
TV	199,00	100,00	-	-	199,50	100,00	-	-	198,60	100,00	-	-

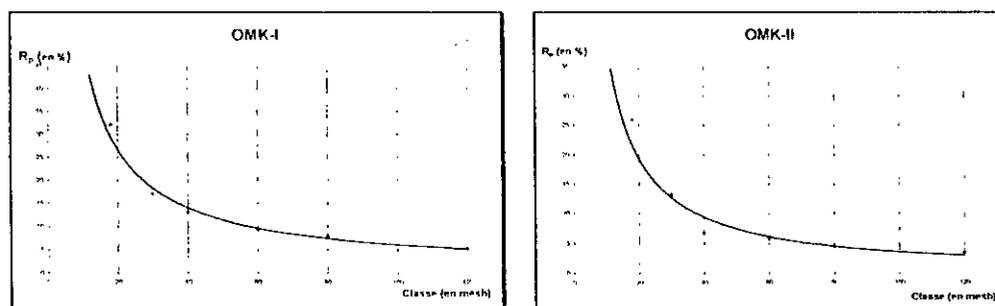


**Figure 8.2:** Analyse granulométrique des échantillons GS-II<sub>A</sub>, GS-II<sub>B</sub> et GS-II<sub>C</sub>

L'examen des valeurs du tableau IV.2 et des courbes correspondantes (figure 8.2) montre que le minerai GS-II<sub>A</sub> est le plus friable des trois minerais étudiés. Cependant, les courbes de friabilité des échantillons GS-II<sub>B</sub> et GS-II<sub>C</sub> indiquent que ces deux minerais présentent une friabilité similaire par rapport aux échantillons de GS-II<sub>A</sub>. L'échantillon GS-II<sub>C</sub> est le plus dur des trois échantillons.

**Tableau IV.3:** Analyse granulométrique des échantillons OMK-I et OMK-II

Echantillons	OMK-I				OMK-II			
	Classe (mesh)	$m_p$ (g)	$R_p$ (%)	$m_{rc}$ (g)	$P_{rc}$ (%)	$m_p$ (g)	$R_p$ (%)	$m_{rc}$ (g)
5 - 10	16,00	08,02	16,00	08,02	15,20	07,61	15,20	07,61
10 - 18	64,00	32,10	80,00	40,12	51,70	25,88	66,90	33,49
18 - 30	34,10	17,10	114,10	57,22	26,40	13,21	93,30	46,70
30 - 40	26,10	13,09	140,20	70,31	13,50	06,76	106,80	53,46
40 - 60	18,80	09,43	159,00	79,74	11,70	05,86	118,50	59,32
60 - 80	15,70	07,87	174,70	87,61	09,00	04,50	127,50	63,82
80 - 120	10,20	05,11	184,90	92,72	07,00	03,50	134,50	67,32
<120	14,50	07,28	199,40	100,00	65,30	32,68	199,80	100,00
TV	199,40	100,00	-	-	199,80	100,00	-	-

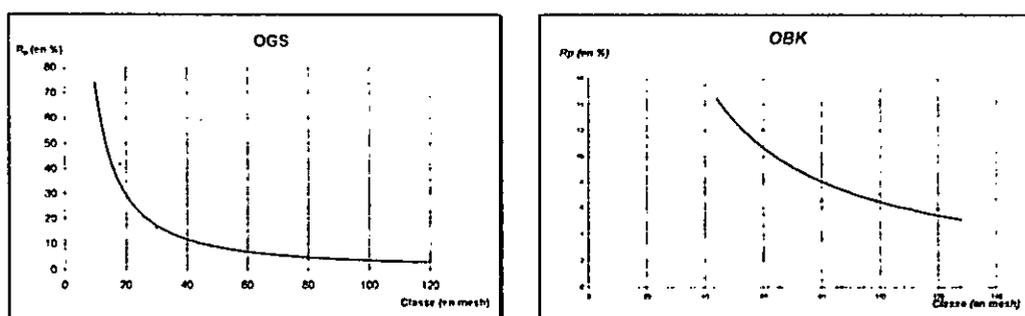


**Figure 8.3:** Analyse granulométrique des échantillons OMK-I et OMK-II.

Les résultats et les courbes d'analyse granulométrique obtenus montrent que le minerai de l'échantillon OMK-II est plus friable que l'échantillon du minerai OMK-I.

**Tableau IV.4:** Analyse granulométrique des échantillons OGS et OBK

Echantillons	OGS				OBK			
	$m_p$ (g)	$R_p$ (%)	$M_{75}$ (g)	$P_{75}$ (%)	$m_p$ (g)	$R_p$ (%)	$m_{75}$ (g)	$P_{75}$ (%)
5 - 10	11,60	05,84	11,60	05,84	00,80	00,40	00,80	00,40
10 - 18	82,70	41,67	94,30	47,51	04,80	02,40	5,60	02,80
18 - 30	32,40	16,33	126,70	63,84	12,40	06,21	18,00	09,01
30 - 40	15,50	07,80	142,20	71,64	20,00	10,02	38,00	19,03
40 - 60	17,00	08,56	159,20	80,20	24,10	12,06	62,10	31,09
60 - 80	08,50	04,28	167,70	84,48	13,10	06,56	75,20	37,65
80 - 120	06,00	03,03	173,70	87,51	11,80	05,91	87,00	43,56
<120	24,28	12,49	198,50	100,00	112,70	56,44	199,70	100,00
TV	198,50	100,00	-	-	199,70	100,00	-	-



**Figure 8.4:** Analyse granulométrique des échantillons OGS et OBK

L'examen des valeurs du tableau IV.4 et des courbes d'analyse granulométrique correspondantes (figure 8.4) montre que le minerai OGS est plus friable que OBK.

En conclusion, l'ensemble des résultats de l'analyse granulométrique indiquent une dureté variable comparable dans l'échelle de MOHS à celles du talc et du gypse pour chacun des minerais étudiés.

### IV.3-Analyse par diffraction-RX

En vue d'évaluer qualitativement les minéraux contenus dans nos échantillons, des analyses sur du kieselguhr brut 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- $\alpha$ .

#### IV.3.1-Protocole opératoire

Les échantillons prélevés ont été finement pulvérisés jusqu'à obtenir une granulométrie inférieure à 120 mesh (125 $\mu$ m). Nous rappelons en effet, qu'un broyage excessif (taille de grains < à 10 $\mu$ m) peut entraîner la destruction des structures cristallines des constituants. Le remplissage des porte-échantillons a été réalisé du côté arrière de l'évidement. Cette précaution per-

met d'une part, une répartition statistique des grains et d'autre part d'éviter une orientation préférentielle des plans de diffraction.

### VI.3.2-Résultats et discussion

Les résultats d'analyse par diffraction-RX, résumés dans les tableaux V.1 et V.2 qui suivent, nous ont permis d'identifier les principaux minéraux de constitution de nos échantillons ainsi que ceux de deux autres échantillons de supports du commerce (Chromosorb W et Chromosorb P de qualité Johns-Manville, dénommés JMC W et JMC P). Aussi, l'estimation de ces résultats d'analyse est établie par rapport à des étalons binaires de quartz, de calcite et de dolomite. Cette estimation est néanmoins semi-quantitative. Enfin, l'identification des phases minérales de nos échantillons de diatomite a été effectuée à l'aide des tables usuelles de diffraction-RX [70-71].

**Tableau V.1:** Principaux minéraux de constitution des échantillons de kieselguhr bruts révélés par diffraction R-X

Echantillons	Minéraux non argileux								Minéraux argileux
	Quartz (%)	Calcite (%)	Dolomite (%)	Feldspaths (%)	Gypse (%)	Hématite (%)	Cristobalite (%)	Phase amorphe (%)	Illite (%)
GS-I <sub>A</sub>	3	5	2	tr	-	-	-	Importante	-
GS-I <sub>B</sub>	2	6	3	-	-	-	-	Importante	-
GS-II <sub>A</sub>	2	3	2	tr	-	-	-	Importante	-
GS-II <sub>B</sub>	3	8	2	-	-	-	-	Importante	-
GS-II <sub>C</sub>	tr	36	tr	-	-	-	-	Importante	-
OMK-I	1	-	-	-	-	-	-	Importante	-
OMK-II	tr	-	-	-	-	-	tr	Importante	tr
OGS	1	-	-	-	-	-	tr	Importante	-
OBK	2	-	-	-	-	tr	-	Importante	-

• tr = présence de traces

**Tableau V.2:** Principaux minéraux de constitution de deux échantillons de supports du commerce révélés par diffraction R-X

Echantillons	Minéraux non argileux								Minéraux argileux
	Quartz (%)	Calcite (%)	Dolomite (%)	Feldspaths (%)	Gypse (%)	Hématite (%)	Cristobalite (%)	Phase amorphe (%)	Illite (%)
JMC W	tr	-	-	-	-	-	Importante	tr	-
JMC P	tr	-	-	-	-	-	Importante	tr	-

L'ensemble des résultats d'analyse des échantillons examinés, en provenance du gisement de Sig, révèlent outre la présence de quartz, de la calcite et une phase amorphe importante. Ces échantillons présentent des concentrations importantes en oxyde de calcium, ce qui justifiera

ultérieurement un traitement de décalcification pour désobstruer les pores de ce matériau. Cet indice de calcification suggère que nos minerais sont de type calcique c'est-à-dire de genèse marine [66].

Les échantillons de kieselguhrs OMK-II et OGS en provenance du gisement de Mostaganem révèlent la présence d' $\alpha$ -cristobalite en traces et une phase amorphe relativement plus prononcée. Ces échantillons nous paraissent donc tout à fait destinés à la fabrication de supports chromatographiques [3-8].

Notons que l'intensité du signal de la phase amorphe du bruit de fond peut être aisément distingué de celui de l'appareil du fait de la présence appréciable de cette phase amorphe dans nos échantillons. Cette phase amorphe est susceptible de se transformer en  $\alpha$ -cristobalite lors des différents traitements ultérieurs, ce qui est recherché avantageusement pour l'obtention de supports de colonne chromatographique. En effet, la présence d' $\alpha$ -cristobalite en teneur importante dans la matrice du support, comme le montrent les résultats du tableau V.2, est tout à fait indiquée quant à son efficacité dans la séparation par chromatographie. En outre, il faut noter l'absence quasi totale d'argiles pour l'ensemble de nos échantillons de kieselguhr, ce qui simplifie les traitements ultérieurs à appliquer.

#### **IV.4-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 [72]. A cet effet, nous avons eu recours au microscope électronique à balayage afin d'obtenir le maximum de renseignements sur la nature des diatomées en présence, l'architecture des pores, la texture particulière des pores et le sur mode de distribution des particules métalliques dans ces échantillons de minerai brut.

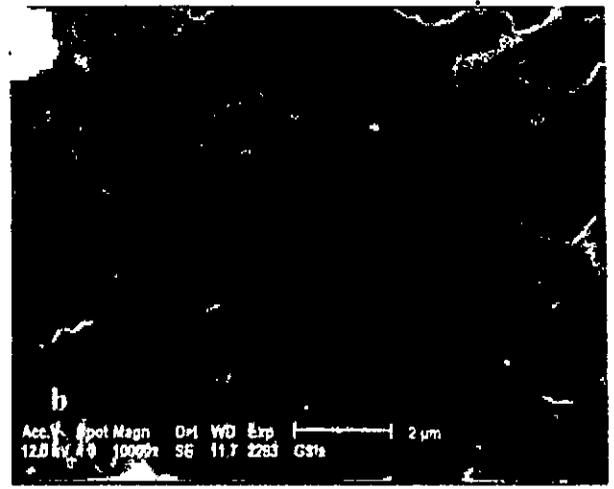
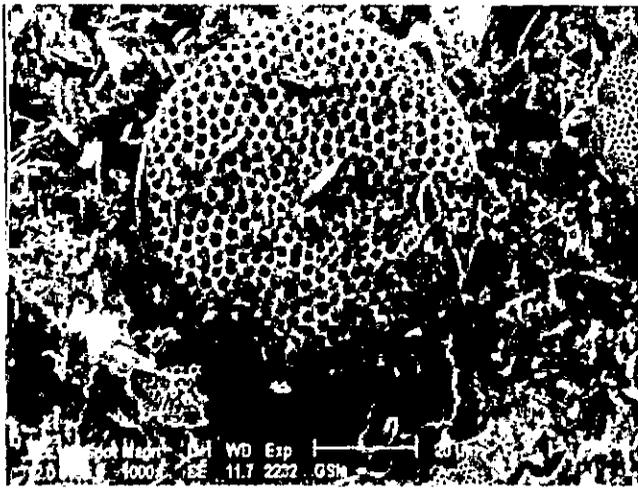
L'analyse par microscopie électronique a été effectuée au Laboratoire Géologie-CRD/Sonatrach avec un microscope électronique à balayage du type Philips XL-20. Avant de procéder à l'examen de nos minerais, chaque échantillon de roche est fixé à l'aide d'un adhésif spécial en carbone à la capsule du porte-échantillon. L'ensemble est métallisé au platine puis au carbone. Cette métallisation vise à créer une conductivité maximum pour éviter l'accumulation de charges sur la surface à examiner.

De l'observation des prises de vues dont quelques unes sont représentées sur les planches I à IV, il ressort que nos échantillons recèlent des diatomées dont la structure se compose de deux demi-parois de cellules reliées par une bande de connection ou par une ceinture circulaire. Ce type de diatomées semble appartenir aux genres *coscinodiscus lineatus nitudus* [66]. En outre, la structure de diatomées en présence montre que la paroi de cellule est perforée de pores (voir Planches : I; II; III; IV; photos : a, d, e, f; a, b, e; e, f; a, d, e.). Aussi, on remarque des niveaux différents de structure de pores de la paroi de cellule à la surface des fragments de diatomite. Enfin, la structure de pores (voir Planches: III; IV. photos : a, b, c; f, i.) apparaît obstruée de spectides de formation autogène, ce qui amène à conclure que la genèse de nos diatomées serait d'origine marine. En outre, l'examen de la texture de pores à structure primaire montre que chacune de ces dernières présente une structure fine dénommée structure secondaire, elle-même perforée de petite cavités appelées structure tertiaire. La dimension des pores semble assez large. Aussi, on peut noter que la texture secondaire est du type hexagonal, en forme de nids d'abeilles. On y observe également la structure tertiaire c'est-à-dire la structure poreuse des contours de pores (voir Planches: I; II; III; IV; photos: b, c, f, i; b, c, f; a, b, c, f, i, j; b, c, f, i).

Cet examen révèle principalement la présence du quartz. En plus du quartz, les échantillons en provenance du gisement Tallaït de Sig contiennent de la calcite et de la dolomite. Enfin, nous n'observons point de feuilletés argileux. Ces minéraux sont regroupés par famille et par gisement dans le tableau V. Les résultats de ce tableau viennent confirmer ceux déjà observés lors de l'analyse par diffraction-RX.

**Tableau VI :** Principaux minéraux de constitution des échantillons de Diatomites révélés par microscopie électronique à balayage.

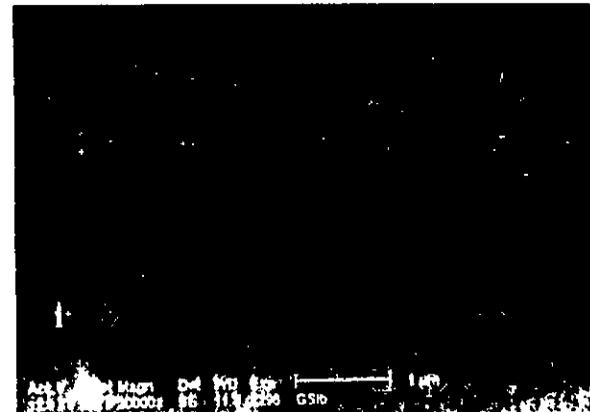
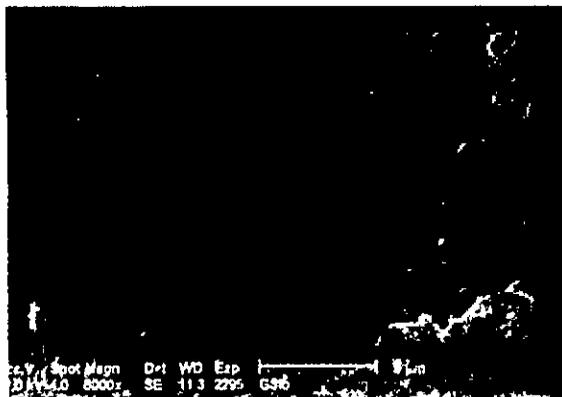
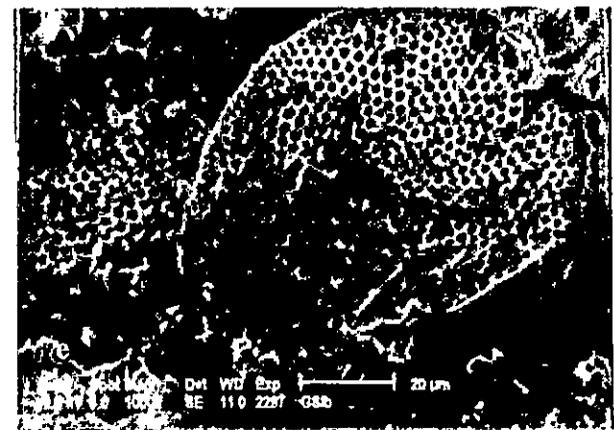
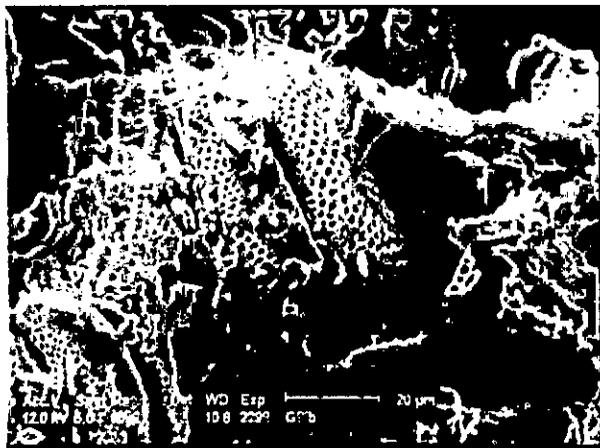
Echantillons	<i>Minéraux non argileux</i>	<i>Minéraux argileux</i>
Gisement Tallaït de Sig	Quartz, calcite et dolomite.	-
Gisement Ouillis de Mostaganem	Quartz.	-



Quelques frustules de diatomées  
et leurs textures de pores dans  
les échantillons de diatomite GS-1<sub>A</sub> et GS-1<sub>B</sub>

a, d, e : frustules de diatomées appartenant  
aux genres *coscinodiscus lineatus nitidus*[66].

b, c, f, i : vues de structures internes de pores  
serties de quartz se rapportant aux formes  
étoilées et arrondies

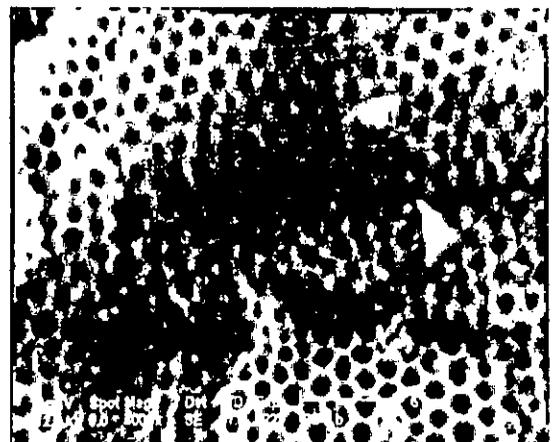


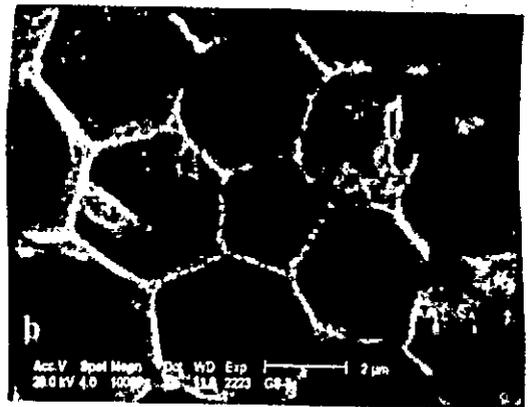
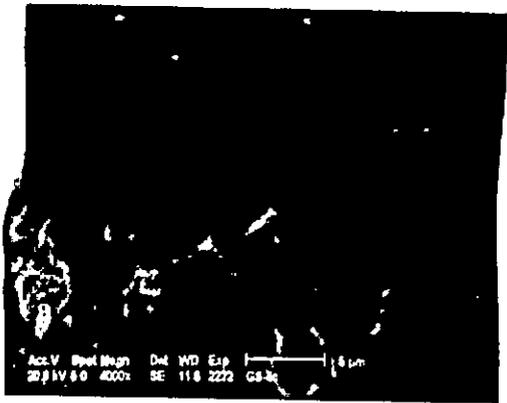


Quelques frustules de diatomées et leurs textures de pores dans les échantillons de diatomite GS-II<sub>A</sub> et GS-II<sub>B</sub>

a, b, e : frustules de diatomées appartenant aux genres *coscinodiscus lineatus nitidus*[66].

c, f : vues de textures de pores se rapportant à des structures secondaires et tertiaires en formes étoilées et arrondies.

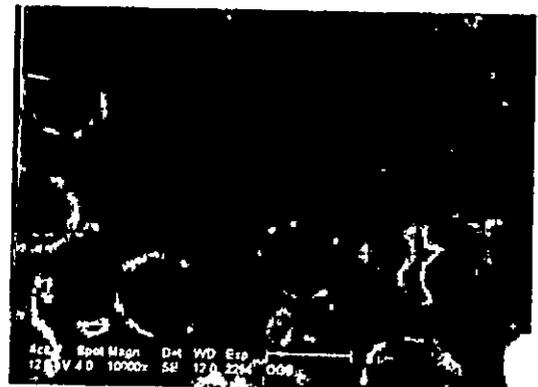
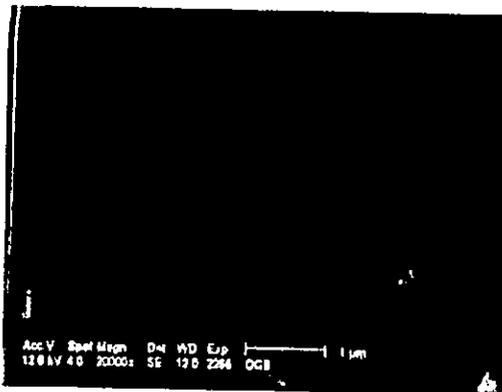
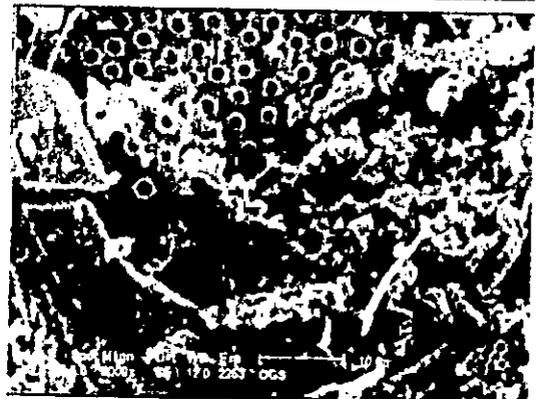
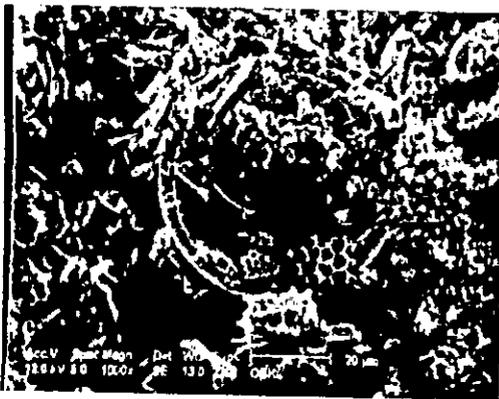
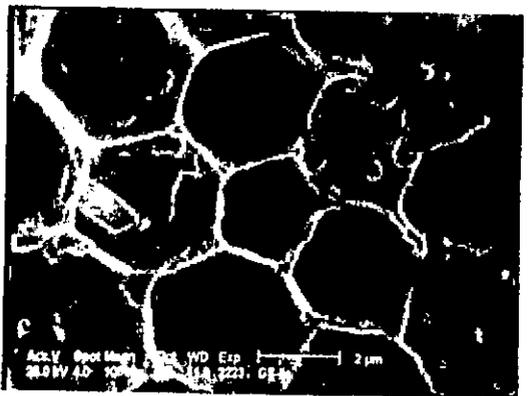


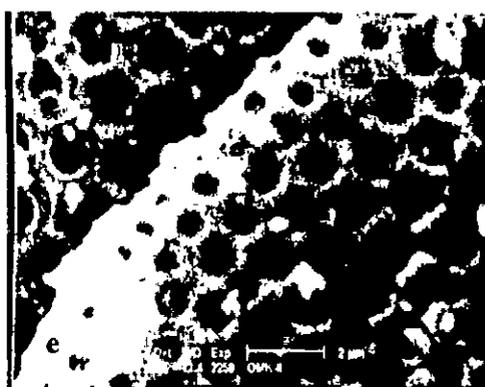
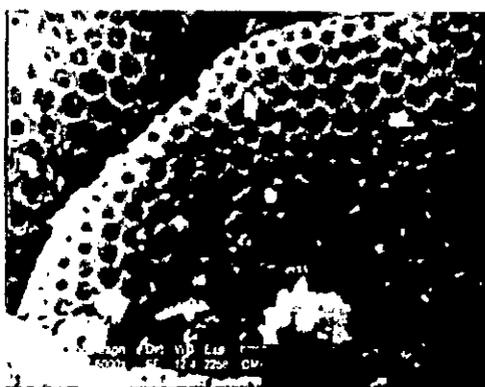
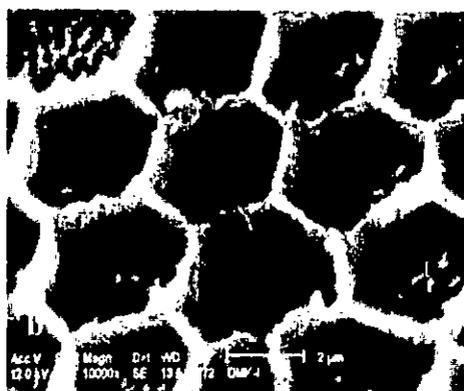
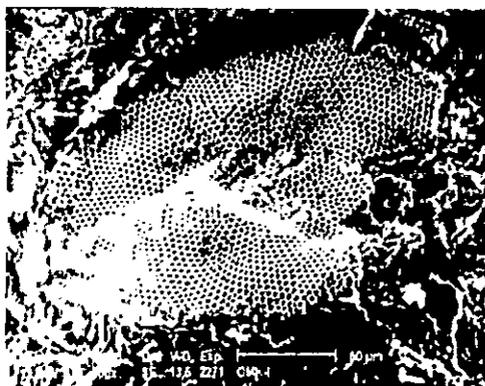


Quelques frustules de diatomées et leurs textures de pores dans les échantillons de diatomite des gisements de Sig GS-II<sub>c</sub> et de Mostaganem OBK et OGS

a, e, f : frustules de diatomées appartenant aux genres *coscinodiscus lineatus nitidus*[66].

b, c, j, i : vues de structures internes de pores serties de quartz se rapportant aux formes étoilées et circulaires.





Quelques frustules de diatomées et leurs textures de pores dans les échantillons de diatomites du gisement de Mostaganem OMK-I et OMK-II

**a, d** : frustules de diatomées appartenant aux genres *Coscinodiscus lineatus nitidus* [66].

**b, c, e, f, i** : vues de structures internes de pores serties de quartz se rapportant aux formes étoilées et circulaires.



## IV.5-Analyse par spectroscopie d'émission inductive et d'absorption atomique

Afin d'évaluer quantitativement les principaux éléments des minéraux constitutifs, l'analyse de nos échantillons de minerais a été effectuée au Laboratoire géochimie minérale-CRD/Sonatrach par spectrométrie d'émission inductive et d'absorption atomique, à l'aide d'un appareil Hilger Analytical, modèle ICP 2500, couplé à un micro-ordinateur Octopus (256kbytes). Afin de préserver le nébuliseur en quartz de la torche à plasma d'argon de l'effet destructeur de l'acide fluorhydrique, les analyses des silicates et aluminates, qui ont nécessité l'utilisation de ce réactif pour leur dissolution, ont été effectuées avec un appareil d'absorption atomique Perkin Elmer 800 B. L'appareillage d'émission inductive utilisé est muni d'un système monochromatique, d'un spectromètre optique mobile et d'un réseau holographique. L'ensemble est couplé à un système de dispersion polychromatique constitué de 35 photomultiplicateurs pour l'analyse simultanée de 35 éléments et de deux réseaux holographiques de diffraction couvrant les gammes spectrales de 1742 à 3500 et 4373 à 8799 Å. Les systèmes mono- et polychromatique sont alignés, de sorte qu'ils reçoivent la même émission de lumière provenant du plasma afin de permettre l'analyse séquentielle. Le plasma d'argon est alimenté par un générateur de radio-fréquence (RF) de 27,12 MHz, de puissances d'entrée de 500 KVA et de sortie 2500 Watts. Il assure une stabilité de fréquence de l'ordre de 0,05%. Le pilotage des analyses et la gestion des données sont assurées par un micro-ordinateur Octopus à 2500 kbytes. Un standard interne (Co à 10 ppm) est inclus dans tous les échantillons à analyser. Cela assure d'une part, la correction automatique des résultats et d'autre part, permet d'exclure toute imprécision ou dérive due aux fluctuations du débit de l'échantillon ou des paramètres du plasma (débit d'Ar, RF, ...).

Les résultats d'analyse obtenus, exprimés en pour cent de chaque élément, dans sa forme oxydée la plus stable sont reportés dans le tableau VI.1. La teneur de la forme oxydée est le produit des teneurs mesurées par le coefficient d'oxydation de chacun des éléments pris sous sa forme la plus stable. Ce coefficient d'oxydation **Coef. Ox.** est calculé selon la relation suivante.

$$\text{Coef. Ox.} = \frac{\text{Masse molaire de la forme oxydée la plus stable}}{\text{Masse atomique de l'élément}}$$

Quant aux tableaux VII.2 et VII.3, ils ont été établis à partir des résultats obtenus de la bibliographie à des fins de comparaison avec les échantillons étudiés.

Enfin, avant d'effectuer ces analyses nous avons déterminé au préalable les pertes au feu subies par chacun des échantillons à 1000°C durant 03 heures en utilisant des creusets en platine.

#### IV.5.1-Résultats et discussion

Les valeurs du tableau VI.1 semblent confirmer les résultats obtenus par diffraction-RX et microscopie électronique à balayage. Ainsi, nous notons la prépondérance du silicium dans tous les échantillons analysés. Quant au calcium, aluminium, magnésium, ils se rencontrent dans cet ordre décroissant de composition dans les échantillons de Sig et dans un ordre différent dans le cas des échantillons de Mostaganem.

**Tableau VII.1 :** Analyse quantitative des principaux éléments des minéraux constitutifs des échantillons de kieselguhrs bruts étudiés

Composés Echantillon	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O · K <sub>2</sub> O (%)	PAF (%)	Total (%)
GS-I <sub>A</sub>	78,96	2,15	0,67	0,24	7,51	1,53	0,79	0,64	1,43	7,30	99,79
GS-I <sub>B</sub>	80,08	1,90	0,91	0,20	8,41	1,60	0,70	0,69	1,39	5,24	99,73
GS-II <sub>A</sub>	83,05	1,67	0,75	0,18	5,36	1,46	0,61	0,66	1,27	6,13	99,87
GS-II <sub>B</sub>	73,44	2,51	0,88	0,26	11,71	1,76	0,88	0,61	1,49	7,87	99,97
GS-II <sub>C</sub>	79,80	1,69	0,60	0,14	8,47	1,04	0,46	0,50	0,96	7,10	99,80
OMK-I	83,85	3,86	2,03	0,29	0,63	0,64	0,84	0,76	1,60	7,01	99,91
OMK-II	65,02	15,68	4,68	0,82	1,14	0,43	1,15	2,02	3,17	9,02	99,96
OGS	82,28	8,42	1,40	0,62	0,38	0,35	0,64	1,30	1,94	4,56	99,95
OBK	81,41	5,86	1,25	0,33	0,30	0,67	0,91	1,01	1,92	8,24	99,98

**Tableau VII.2:** Analyse quantitative des principaux éléments des minéraux constitutifs des échantillons de kieselguhrs bruts américain et bulgares [9].

Composés Echantillon	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O · K <sub>2</sub> O (%)	PAF (%)
K <sub>usa</sub>	86,80	4,10	1,60	0,20	1,70	0,40	-	-	-	4,60
K <sub>Bulg1</sub>	75,70	10,48	2,26	0,42	1,47	0,75	-	-	-	6,25
K <sub>Bulg2</sub>	68,80	13,70	5,30	0,30	11,0	0,90	-	-	-	8,20

•K<sub>usa</sub> = kieselguhr brut américain, •K<sub>Bulg1</sub> = kieselguhr brut bulgare de Sofia,

•K<sub>Bulg2</sub> = kieselguhr brut bulgare de Blagoevgrad

**Tableau VII.3:** Analyse quantitative des principaux éléments des minéraux constitutifs des échantillons de supports du commerce [9]

Composés Echantillon	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O (%)	PAF (%)	Total (%)
C W	88,90	4,00	1,60	0,20	0,60	0,60	-	-	3,60	-	-
JMC W	91,84	4,22	0,84	0,31	-	0,36	0,60	2,58	3,18	-	99,75
JMC P	92,37	3,86	1,45	0,37	-	0,42	0,74	0,59	1,33	-	99,80

• C W = Chromosorb W, • JMC W = Johns- Manville blanc traité à l'HMDS,

• JMC P = Johns-Manville rouge brique traité à l'HMDS.

Il ressort des résultats d'analyse de nos échantillons de kieselguhr que les teneurs se situent dans les intervalles de 65 à 83 % pour  $\text{SiO}_2$ , de 1,6 à 15 % pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 0,1 à 4,6% pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de 0,2 à 0,8% pour  $\text{TiO}_2$ , de 0,3 à 11,70% pour  $\text{CaO}$ , de 0,3 à 1,70% pour  $\text{MgO}$ , de 0,9 à 3% pour  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  et de 4,5 à 8,24% pour l'humidité et les pertes au feu. Ces teneurs, à quelques différences près, semblent comparables aux résultats rapportés par la bibliographie (tableau VII.b). Nous remarquons que, nos échantillons semblent plus riches en oxyde de calcium que les kieselguhrs américains mais sont, en revanche, plus pauvres en aluminates. En outre, nos échantillons ne recèlent pas d'argiles contrairement aux kieselguhrs de Bulgarie. Cependant et comme le montre le tableau VII.3, la teneur en silicates des supports du commerce est plus importante que celle de nos échantillons.

#### **IV.6 - Analyse porosimétrique des échantillons de kieselguhr étudiés**

Afin de définir les propriétés physiques et de surfaces spécifiques des échantillons de kieselguhr bruts, nous avons eu recours à l'analyse porosimétrique. Le principe consiste à déterminer, la surface spécifique ( $\delta$  en  $\text{m}^2/\text{g}$ ), les densités totale ( $d_T$  en  $\text{g/ml}$ ) et apparente ( $d_a$  en  $\text{g/ml}$ ), le diamètre moyen des pores ( $\varnothing_v$  en  $\mu\text{m}$ ), la porosité ( $\varphi$  en %) et le volume total ( $v_i$  en  $\text{ml}$ ) d'intrusion du mercure de nos échantillons. Ces mesures ont été effectuées par intrusion du mercure, technique qui permet d'obtenir des renseignements sur le volume poreux, et sur la distribution de ce volume poreux, donc sur les dimensions des pores.

##### **VI.6.1-Mode opératoire**

Les mesures de porosimétrie ont été effectuées au Laboratoire Etudes des Gisements du CRD-Sonatrach, avec un porosimètre Micromeritics autopore-2 entièrement automatisé, couplé à un micro-ordinateur. L'échantillon est introduit dans une ampoule ; cette dernière est fermée avec une tige creuse en verre dont on connaît le diamètre interne. La cellule de mesure (ampoule + tige) est alors mise sous vide pendant environ 15 minutes, puis remplie de mercure. Elle est ensuite introduite dans le porosimètre où la pression est progressivement augmentée à un niveau poussé.

##### **IV.6.2-Résultats et discussion**

Les résultats d'analyse obtenus pour chacun de nos échantillons de kieselguhrs bruts sont reportés dans le tableau VIII.1, suivi des tableaux VIII.2 et VIII.3 regroupant les résultats rapportés par la bibliographie.

**Tableau VIII.1:** Analyse porosimétrique des échantillons de kieselguhrs étudiés

Echantillon	Masse (g)	$\delta$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_7$ (g/ml)	$d_a$ (g/ml)	$\varnothing_v$ ( $\mu$ m)	$\varphi$ (%)	$v_i$ (ml)
GS-I <sub>A</sub>	2,311	11,7	0,501	2,131	0,840	76,46	1,524
GS-I <sub>B</sub>	2,698	5,6	1,01	2,828	0,781	73,6	0,728
GS-II <sub>A</sub>	2,246	10,4	0,595	2,537	0,771	76,54	1,286
GS-II <sub>B</sub>	3,804	5,6	0,812	2,161	0,725	62,40	0,768
GS-II <sub>C</sub>	4,866	2,6	1,742	2,549	0,439	31,63	0,181
OMK-I	3,024	8,0	0,275	0,357	0,607	23,07	0,839
OMK-II	4,496	1,6	1,259	1,90	2,326	33,72	0,267
OGS	4,599	4,0	1,038	2,023	1,973	48,70	0,469
ORB	2,648	7,8	0,249	0,330	0,753	24,47	0,981

**Tableau VIII.2:** Analyse porosimétrique des échantillons de kieselguhrs bruts américain et bulgare [13]

Echantillon	Masse (g)	$\delta$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_7$ (g/ml)	$d_a$ (g/ml)	$\varnothing_v$ ( $\mu$ m)	$\varphi$ (%)	$v_i$ (ml)
K <sub>usa</sub>	-	-	-	-	-	-	-
K <sub>Bulg1</sub>	-	19,5					
K <sub>Bulg2</sub>		17,9					

**Tableau VIII.3:** Analyse porosimétrique des échantillons de supports du commerce.

Echantillon	Masse (g)	$\delta$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_7$ (g/ml)	$d_a$ (g/ml)	$\varnothing_v$ ( $\mu$ m)	$\varphi$ (%)	$v_i$ (ml)
C W		1 - 3,5			0,6-0,7		
JMC W		0,91					
JMC P		2,80			0,6-0,7		

La densité absolue de la diatomite varie entre 1,9 et 2,3, analogue d'ailleurs à celle de l'opale qui forme également une silice hydratée [66]. Le minerai pourra être considéré comme étant avantageux à la condition que la densité apparente soit très réduite [66]. La densité apparente d'une bonne diatomite moulue doit être comprise entre 0,12 et 0,25. Au delà de 0,25, on tombe dans les produits insuffisants pour beaucoup d'utilisations [66]. Les mesures des densités rapportées dans le tableau VIII.1 ont été effectuées pour nos échantillons sous condition agglomérée et compacte. La mesure de la densité à l'aide du porosimètre est en effet impossible pour un échantillon en poudre, sous peine d'entraîner l'obstruction de la sonde sous-vide où est disposée la substance.

Une diatomite ayant un degré de porosité élevé ou un pouvoir absorbant important, est particulièrement intéressante comme isolant ou produit de filtration. Dans la plupart des diatomites, les propriétés poreuse et d'adsorption varient avec la densité apparente. La porosité d'une diatomite de bonne qualité varie entre 80 et 85% [66]. Les résultats de porosité portés dans le

tableau VIII.1 montrent que le minerai de Sig est de meilleure qualité que le minerai de Mostaganem de ce point de vue.

Les valeurs des diamètres de pores et du volume total d'intrusion du mercure correspondant au volume réel des pores semblent confirmer les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage. Globalement, les pores semblent assez larges, ce qui confèrent à nos échantillons la qualité de minerai blanc [66].

#### **IV.7-Résultats et conclusion de la caractérisation des échantillons de kieselguhr étudiés**

En tant que matière, les couches à diatomées ou la diatomite constituent, dans l'état naturel où on les trouve, une masse de couleur variant du blanc au gris, du brun au vert foncé, d'un poids spécifique extrêmement faible (2500 millions de cellules diatomées forment  $1\text{cm}^3$ ) [66]. En outre, dans un gisement de diatomite, les couches les plus pures sont généralement les plus blanches [66]. Nos échantillons de diatomite semblent appartenir à la classe des minerais blancs, et plus particulièrement les échantillons GS-I<sub>A</sub> et GS-II<sub>A</sub> de la couche massive de Sig. Il apparaît que l'ensemble de nos échantillons révèle, en général, une présence appréciable de phase amorphe. Cette phase amorphe peut détenir un rôle déterminant si elle se transforme en  $\alpha$ -cristobalite pour l'obtention de supports de colonne chromatographique. En effet, la présence de l' $\alpha$ -cristobalite en teneur importante dans la matrice du support à obtenir est tout à fait souhaitée quant à son éventuelle utilisation dans la chromatographie. L'examen de l'ensemble de ces échantillons de diatomite par diffraction-RX, microscopie électronique à balayage et spectrométries d'émission inductive et d'absorption atomique, révèle par ailleurs une absence d'argiles, ce qui constitue un avantage supplémentaire lors de leur traitement enrichissant pour leur valorisation en tant que supports de colonne chromatographique.

Par ailleurs, la composition en silicates des échantillons étudiés est en deçà de celle des supports du commerce. Les kieselguhrs algériens renferment aussi des concentrations élevées en oxyde de calcium et sont moins riches en aluminates. Enfin on peut noter que le minerai qui aura une teneur élevée en silice diatomée, variant par exemple entre 70 et 90% pourra être considéré comme avantageux à la condition que la teneur en alumine, en carbonate de chaux et oxyde de fer, soit faible [66]. En conséquence, nos échantillons semblent tout à fait intéressants de ce point de vue, à l'exception sans doute des échantillons de Sig dont la teneur en carbonate de chaux paraît excessive. En effet, les travaux de Z. Kessaïssia et coll. [73],[74]

confirment cette tendance et montrent que la surface est énergétiquement homogène et d'une morphologie plane à l'échelle moléculaire.

#### **IV.8-Conclusions**

En conclusion, les résultats de caractérisation suggèrent le traitement des échantillons de kieselguhr étudiés à l'acide chlorhydrique afin d'éliminer les oxydes métalliques constituant des sites actifs incompatibles avec les qualités requises pour un support de colonne chromatographique, notamment en termes d'inertie.

En raison des teneurs quelque peu moyennes en silice de nos échantillons de diatomite, un enrichissement aux silicates paraît souhaitable.

Aussi, pour l'utilisation de nos kieselguhrs en tant que supports de colonne chromatographique, traiterons-nous du lavage à l'acide suivi de la calcination des échantillons, ainsi que de leur enrichissement en silice.

## Chapitre Cinquième

# Préparation de support chromatographique à base d'échantillons de kieselguhr algériens

## **V- Préparation de supports pour colonne chromatographique à partir de nos échantillons de kieselguhr.**

Les supports pour colonnes chromatographiques élaborés à partir de nos échantillons de kieselguhr devront avoir des propriétés comparables aux supports du commerce. Comme nous l'avons souligné plus haut, la préparation de ces supports devra passer par l'élimination des composés chimiques secondaires qu'ils recèlent. Cette élaboration comprend un traitement d'enrichissement aux silicates, un lavage à l'acide chlorhydrique et la calcination du produit obtenu à l'issue de ces deux opérations d'une part. D'autre part, nous avons lavé à l'acide chlorhydrique nos échantillons de kieselguhr bruts avant de procéder à leurs calcination [77].

### **V.1-Enrichissement des échantillons de kieselguhr aux silicates de sodium**

Afin d'accroître la teneur en silice dans nos échantillons, nous avons procédé à un traitement d'enrichissement aux silicates. Nous avons opté pour l'enrichissement par voie humide afin de préserver la texture des pores des diatomées de composition [78]. L'absence d'argiles dans nos échantillons a, par ailleurs simplifié le procédé d'enrichissement puisque celui-ci prévoit leur élimination préalable [13].

#### **V.1.1- Protocole opératoire**

Le procédé de traitement enrichissant consiste en une attaque à chaud d'une prise de 250g d'échantillon de granulométrie inférieure à 100/120  $\mu\text{m}$ , par une solution de silicates de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) et de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sous agitation mécanique pendant une durée de 3 heures. Au terme de cette opération, l'échantillon est séparé par filtration sous-vide pour l'élimination du filtrat, en vue de lui faire subir successivement trois fois le même traitement en y ajoutant le même mélange dans les mêmes teneurs et proportions.

Les teneurs du mélange sont de 125 g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  / tonne de minerai et de 250 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / tonne de minerai dans un rapport solide / liquide (S/L) de 1/10 en masse [13].

Le calcul des volumes des réactifs du mélange pour l'enrichissement de nos échantillons a donné respectivement 6,49 mL de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  à 5% et 32,4 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 10% dilués individuellement dans 250 mL d'eau distillée.

Le schéma du procédé d'enrichissement de nos diatomites est indiqué dans la figure 9.

#### **V.1.2-Analyse des échantillons de kieselguhr enrichis**

Du gâteau de kieselguhr ainsi enrichi, il est prélevé un échantillon séché pour analyse. Les analyses des échantillons ont été menées par spectrométries d'émission inductive et d'absor-

ption atomique afin d'apprécier l'efficacité du procédé d'enrichissement. A cet effet, nous avons utilisé les mêmes types d'appareillages et protocoles opératoires que ceux décrits précédemment.

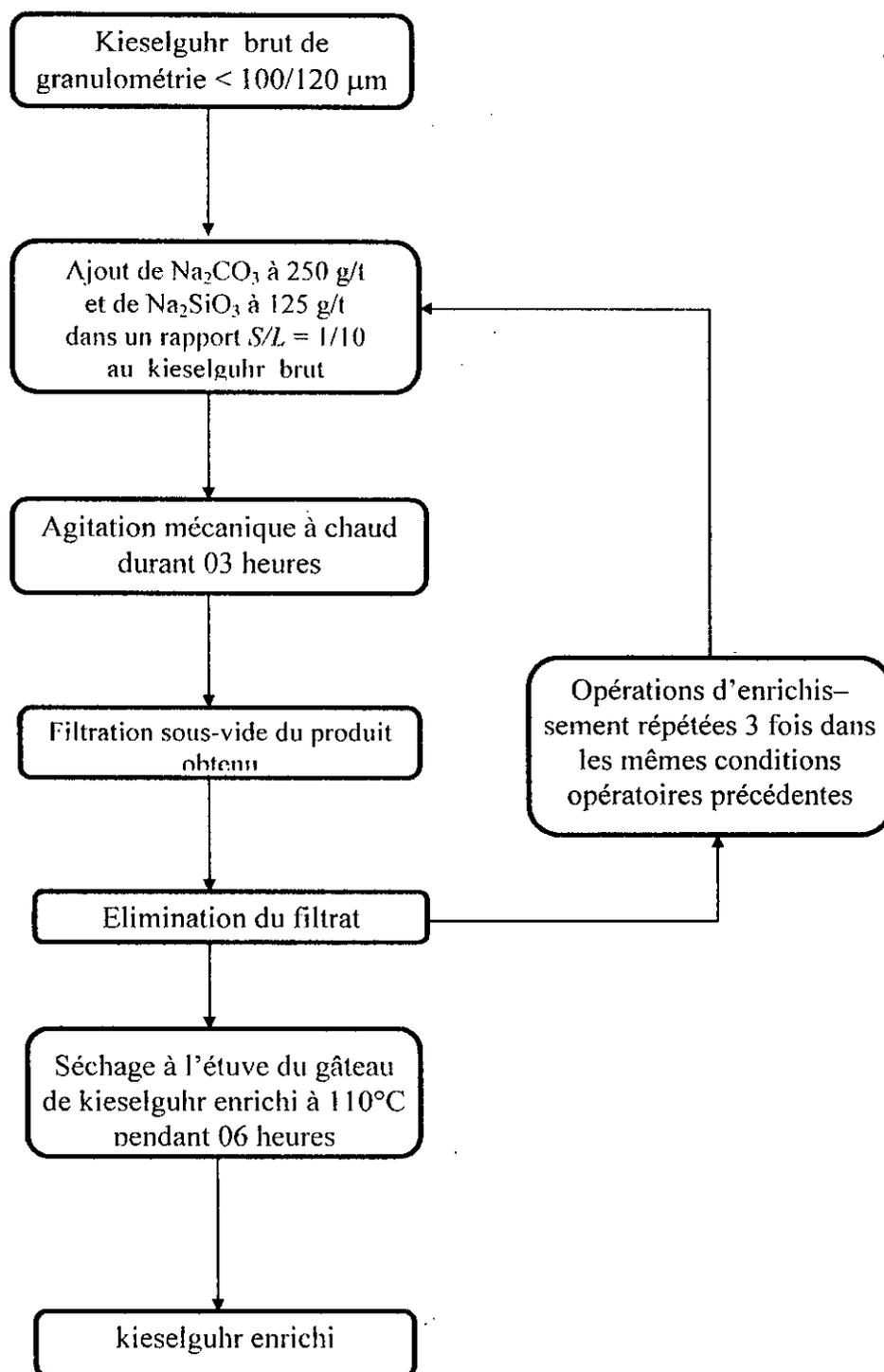


Figure 9: Schéma du procédé d'enrichissement de kieselguhr brut étudié .

## V.2-Résultats et discussion

Les résultats d'analyse, obtenus pour chacun des échantillons de kieselguhrs bruts et enrichis à la dénomination desquels est ajouté le signe ('), sont reportés dans le tableau XIV.1, suivi du tableau XIV.2 établi à partir des résultats donnés par la bibliographie [13-15].

**Tableau XIV.1:** Analyse quantitative des principaux éléments des minéraux constitutifs des échantillons de kieselguhrs étudiés bruts et enrichis

Composés Echantillons	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Na <sup>(+)</sup> · K <sup>(+)</sup> (%)	PAF (%)	Total (%)
GS-I <sub>A</sub>	78,96	2,15	0,67	0,24	7,51	1,53	0,79	0,64	1,43	7,30	99,79
GS-I <sub>A</sub> '	84,46	1,50	0,50	0,12	6,00	0,96	0,34	0,40	0,74	5,53	99,81
GS-I <sub>B</sub>	80,08	1,90	0,91	0,20	8,41	1,60	0,70	0,69	1,39	5,24	99,73
GS-I <sub>B</sub> '	83,58	1,30	0,85	0,15	6,50	0,92	0,50	0,40	0,90	5,60	99,80
GS-II <sub>A</sub>	83,05	1,67	0,75	0,18	5,36	1,46	0,61	0,66	1,27	6,13	99,87
GS-II <sub>A</sub> '	86,53	1,07	0,63	0,12	4,20	0,86	0,36	0,50	0,86	5,70	99,97
GS-II <sub>B</sub>	73,44	2,51	0,88	0,26	11,71	1,76	0,88	0,61	1,49	7,87	99,97
GS-II <sub>B</sub> '	85,30	1,54	0,50	0,10	6,10	1,10	0,68	0,71	1,29	6,00	99,89
GS-II <sub>C</sub>	79,80	1,69	0,60	0,14	8,47	1,04	0,46	0,50	0,96	7,10	99,80
GS-II <sub>C</sub> '	85,70	1,20	0,25	0,05	4,20	0,90	0,23	0,30	0,53	7,00	99,83
OMK-I	83,85	3,86	2,03	0,29	0,63	0,64	0,84	0,76	1,60	7,01	99,91
OMK-I'	87,09	3,00	1,72	0,20	0,20	0,31	0,41	0,81	1,22	6,14	99,98
OMK-II	65,02	15,68	4,68	0,82	1,14	0,43	1,15	2,02	3,17	9,02	99,96
OMK-II'	70,84	13,67	3,50	0,15	0,95	0,41	0,71	0,51	1,22	8,87	99,61
OGS	82,28	8,42	1,40	0,62	0,38	0,35	0,64	1,30	1,94	4,56	99,95
OGS'	84,76	7,83	0,95	0,25	0,21	0,23	0,41	0,89	1,30	4,40	99,93
OBK	81,41	5,86	1,25	0,33	0,30	0,67	0,91	1,01	1,92	8,24	99,98
OBK'	85,65	3,91	0,95	0,15	0,10	0,22	0,54	0,08	0,62	8,10	99,70

**Tableau XIV.2:** Analyse quantitative des principaux éléments des minéraux constitutifs des échantillons de kieselguhrs bulgares bruts et enrichis [13]

Composés Echantillons	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Na <sup>(+)</sup> · K <sup>(+)</sup> (%)	PAF (%)
K <sub>Bulg1</sub>	75,70	10,48	2,26	0,42	1,47	0,75	-	-	2,10	6,25
K <sub>Bulg1</sub> '	82,30	7,00	1,60	0,34	0,87	0,47	-	-	1,80	4,76
K <sub>Bulg2</sub>	76,90	9,20	3,00	0,20	0,90	0,80	-	-	1,30	7,00
K <sub>Bulg2</sub> '	68,80	13,70	5,30	0,30	1,10	0,90	-	-	1,80	8,20

Les résultats d'analyse montrent une légère augmentation de la teneur en SiO<sub>2</sub> de nos échantillons après enrichissement et une diminution des teneurs en oxydes métalliques. Les résultats obtenus indiquent que l'enrichissement de nos kieselguhrs est satisfaisant. En effet, les écarts entre les résultats obtenus et ceux rapportés par la bibliographie semblent tout à fait comparables. Notons que le protocole suivi pour effectuer l'enrichissement de nos échantillons est en tout point identique à celui décrit par Atanasov [13].

### V.3-Traitement à l'acide des échantillons de kieselguhr bruts et enrichis

Afin d'obtenir des supports suffisamment inertes, il est nécessaire de déminéraliser nos échantillons de kieselguhr pour éliminer les oxydes métalliques qui peuvent constituer des sites actifs. A cet effet, nous avons procédé à un traitement à chaud successivement à l'acide chlorhydrique à 10 et 20%. Ces opérations sont suivies de lavages à l'eau distillée jusqu'à pH neutre et à la fin desquelles sont prélevés des échantillons pour analyse par spectrométries d'émission et d'absorption.

#### V.3.1-Protocole opératoire du lavage à l'acide chlorhydrique

Une prise de 250g d'échantillon séché est placée dans un bêcher en verre Pyrex, et traitée à chaud sous agitation, à l'acide chlorhydrique à 10% durant trois heures. La même opération est répétée deux fois de suite avec l'acide chlorhydrique à 20%. Le bêcher est chauffé dans un bain marie à une température d'eau comprise entre 95 et 100°C. La température du bain et du milieu acide est régulièrement vérifiée. L'agitation mécanique est assurée par un agitateur muni d'une pale plate en verre. 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. Une prise d'essai pour le suivi du procédé est prélevée à la fin de chaque attaque à l'acide.

#### V.3.2-Analyse des échantillons de kieselguhr obtenus

Les échantillons de kieselguhr ainsi prélevés ont été analysés par spectrométries d'émission inductive et d'absorption atomique. Les résultats d'analyse sont regroupés dans les tableaux IX.1, IX.2, IX.3 et IX.4.

**Tableau XV.1:** Analyse quantitative des principaux éléments des minéraux constitutifs des échantillons de kieselguhr de Sig, bruts et enrichis lavés à l'HCl à 10%

Composés Echantillons	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O (%)	PAF (%)	Total (%)
GS-I <sub>A</sub>	78,96	2,15	0,67	0,24	7,51	1,53	0,79	0,64	1,43	7,30	99,79
GS-I <sub>A</sub> 1	90,66	2,10	0,49	0,04	<0,01	0,24	0,52	0,15	0,67	5,32	99,52
GS-I <sub>A</sub> 1'	90,51	2,10	0,49	0,04	0,01	0,33	0,59	0,18	0,74	5,40	99,62
GS-I <sub>B</sub>	80,08	1,90	0,91	0,20	8,41	1,60	0,70	0,69	1,39	5,24	99,73
GS-I <sub>B</sub> 1	92,46	1,50	0,38	0,03	0,03	0,18	0,40	0,14	0,54	4,80	99,92
GS-I <sub>B</sub> 1'	92,22	1,44	0,38	0,03	0,03	0,18	0,38	0,14	0,52	4,83	99,63
GS-II <sub>A</sub>	83,05	1,67	0,75	0,18	5,36	1,46	0,61	0,66	1,27	6,13	99,87
GS-II <sub>A</sub> 1	91,04	1,40	0,69	0,04	<0,01	0,14	0,31	0,45	0,76	5,80	99,87
GS-II <sub>A</sub> 1'	90,66	1,40	0,69	0,04	<0,01	0,33	0,51	0,56	1,07	5,80	99,99
GS-II <sub>B</sub>	73,44	2,51	0,88	0,26	11,71	1,76	0,88	0,61	1,49	7,87	99,97
GS-II <sub>B</sub> 1	90,52	2,18	0,84	0,05	0,04	0,33	0,27	0,15	0,42	5,38	99,76
GS-II <sub>B</sub> 1'	90,31	2,18	0,63	0,05	<0,01	0,54	0,28	0,17	0,35	5,60	99,76
GS-II <sub>C</sub>	79,80	1,69	0,60	0,14	8,47	1,04	0,46	0,50	0,96	7,10	99,80
GS-II <sub>C</sub> 1	89,31	1,66	0,60	0,03	<0,01	0,86	0,44	0,07	0,51	6,91	99,88
GS-II <sub>C</sub> 1'	89,23	1,66	0,59	0,03	<0,01	0,91	0,43	0,09	0,52	6,95	99,89

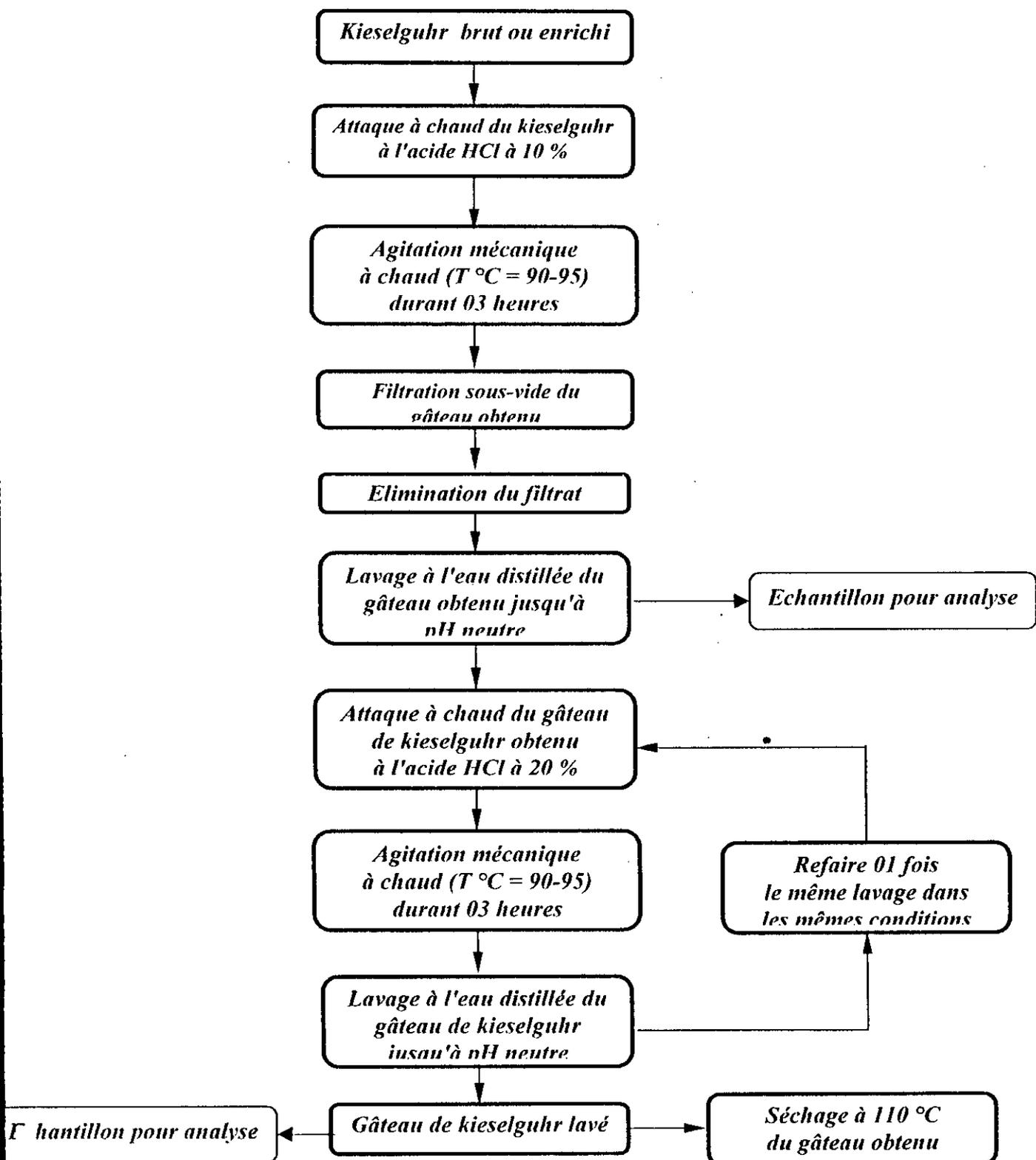


Figure 10 : Schéma du procédé de lavage à l'acide du kieselguhr

**Tableau XV.2:** Analyse quantitative des principaux éléments des minéraux constitutifs des échantillons de kieselguhr de Mostaganem, bruts et enrichis lavés à l'HCl à 10%

Composés Echantillon	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O · K <sub>2</sub> O (%)	PAF (%)	Total (%)
OMK-I	83,85	3,86	2,03	0,29	0,63	0,64	0,84	0,76	1,60	7,01	99,91
OMK-II	91,08	2,62	0,28	0,04	<0,01	0,10	0,35	0,09	0,44	5,40	99,96
OMK-II'	90,26	2,66	0,56	0,04	<0,01	0,15	0,41	0,11	0,52	5,47	99,66
OMK-III	65,02	15,68	4,68	0,82	1,14	0,43	1,15	2,02	3,17	9,02	99,96
OMK-III'	75,84	12,00	2,19	0,12	0,35	0,12	0,59	0,50	1,09	7,89	99,60
OMK-III'	75,72	12,82	2,19	0,13	0,31	0,13	0,59	0,49	1,08	7,52	99,77
OBK	81,41	5,86	1,25	0,33	0,30	0,67	0,91	1,01	1,92	8,24	99,98
OBK I	89,98	3,26	0,58	0,05	<0,01	0,16	0,54	0,08	0,62	5,32	99,97
OBK I'	89,55	3,25	0,58	0,05	<0,01	0,16	0,54	0,08	0,62	5,55	99,76
OGS	82,28	8,42	1,40	0,62	0,38	0,35	0,64	1,30	1,94	4,56	99,95
OGSI	86,22	7,21	0,83	0,08	<0,01	0,13	0,42	0,09	0,51	4,98	99,96
OGSI'	86,03	7,21	0,69	0,07	<0,01	0,14	0,48	0,17	0,65	5,00	99,94

**Tableau XV.3:** Analyse quantitative des principaux éléments des minéraux constitutifs des échantillons de kieselguhr de Sig, bruts et enrichis lavés à l'HCl à 20%

Composés Echantillon	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O · K <sub>2</sub> O (%)	PAF (%)	Total (%)
GS-I <sub>A</sub>	78,96	2,15	0,67	0,24	7,51	1,53	0,79	0,64	1,43	7,30	99,79
GS-I <sub>A</sub> 2	92,74	1,20	0,10	0,04	<0,01	0,08	0,038	0,15	0,53	5,10	99,79
GS-I <sub>A</sub> 2'	92,85	1,10	0,11	0,04	<0,01	0,06	0,35	0,14	0,49	5,07	99,72
GS-I <sub>B</sub>	80,08	1,90	0,91	0,20	8,41	1,60	0,70	0,69	1,39	5,24	99,73
GS-I <sub>B</sub> 2	93,77	1,22	0,11	0,03	<0,01	0,08	0,37	0,14	0,51	4,15	99,87
GS-I <sub>B</sub> 2'	93,02	1,39	0,14	0,03	<0,01	0,09	0,38	0,13	0,51	4,42	99,60
GS-II <sub>A</sub>	83,05	1,67	0,75	0,18	5,36	1,46	0,61	0,66	1,27	6,13	99,87
GS-II <sub>A</sub> 2	92,09	1,16	0,16	0,02	<0,01	0,06	0,31	0,20	0,51	5,26	99,20
GS-II <sub>A</sub> 2'	93,02	0,82	0,08	0,02	<0,01	0,05	0,27	0,16	0,43	5,26	99,66
GS-II <sub>B</sub>	73,44	2,51	0,88	0,26	11,71	1,76	0,88	0,61	1,49	7,87	99,97
GS-II <sub>B</sub> 2	90,69	2,16	0,39	0,05	<0,01	0,18	0,56	0,14	0,70	5,77	99,94
GS-II <sub>B</sub> 2'	90,64	2,00	0,38	0,05	<0,01	0,13	0,52	0,15	0,67	5,53	99,50
GS-II <sub>C</sub>	79,80	1,69	0,60	0,14	8,47	1,04	0,46	0,50	0,96	7,10	99,80
GS-II <sub>C</sub> 2	90,27	1,46	0,23	0,03	<0,01	0,12	0,39	0,14	0,53	6,76	99,40
GS-II <sub>C</sub> 2'	90,32	1,46	0,24	0,03	<0,01	0,13	0,40	0,13	0,53	6,46	99,17

**Tableau XV.4:** Analyse quantitative des principaux éléments des minéraux constitutifs des échantillons de kieselguhr de Mostaganem, bruts et enrichis lavés à l'HCl à 20%

Composés Echantillon	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O (%)	PAF (%)	Total (%)
OMK-I	83,85	3,86	2,03	0,29	0,63	0,64	0,84	0,76	1,60	7,01	99,91
OMK-I 2	92,96	1,61	0,10	0,04	<0,01	0,06	0,20	0,09	0,29	4,87	99,93
OMK-I 2'	92,51	1,71	0,16	0,03	<0,01	0,06	0,26	0,09	0,35	4,96	99,78
OMK-II	65,02	15,68	4,68	0,82	1,14	0,43	1,15	2,02	3,17	9,02	99,96
OMK-II 2	83,15	5,37	0,84	0,07	0,39	0,11	0,61	0,54	1,15	8,56	99,64
OMK-II 2	83,99	5,50	0,88	0,07	0,34	0,10	0,58	0,51	1,09	7,78	99,75
OBK	81,41	5,86	1,25	0,33	0,30	0,67	0,91	1,01	1,92	8,24	99,98
OBK 2	90,63	2,34	0,26	0,05	<0,01	0,10	0,41	0,09	0,50	5,85	99,73
OBK 2'	90,16	2,41	0,26	0,05	<0,01	0,10	0,40	0,08	0,48	6,42	99,82
OGS	82,28	8,42	1,40	0,62	0,38	0,35	0,64	1,30	1,94	4,56	99,95
OGS 2	89,39	4,62	0,69	0,07	<0,01	0,08	0,33	0,11	0,44	4,39	99,68
OGS 2'	89,46	4,78	0,69	0,07	<0,01	0,07	0,35	0,06	0,41	4,39	99,86

Les différents résultats d'analyse de la déminéralisation des échantillons bruts et enrichis effectuée dans des conditions opératoires identiques montrent une concentration élevée en silicates aussi bien lorsqu'on opère le lavage à l'HCl à 10 ou à 20%. Les oxydes métalliques ont subi une élimination importante à l'issue de ce traitement. Ces résultats semblent analogues à ceux rapportés dans la bibliographie.

Une déminéralisation légèrement plus importante est toutefois observée dans le cas de nos échantillons par rapport aux supports du commerce, ce qui augure d'une bonne inertie pour nos produits. Cette déminéralisation accrue est probablement liée au broyage poussé de nos échantillons. En effet, le traitement a été opéré sur des échantillons dont la granulométrie est inférieure à 100/120 $\mu$ m. Enfin, les résultats d'analyse de la déminéralisation des échantillons n'ayant pas subi d'enrichissement par rapport à ceux enrichis semble donner un rendement légèrement supérieur en SiO<sub>2</sub>. En outre, l'optimisation des paramètres de lavage acide mérite une prise en considération. Il s'agit de la température de chauffage, la vitesse d'agitation, la durée de lavage et les concentrations de l'acide chlorhydrique utilisées.

### V.3.3-Analyse porosimétrique des échantillons de kieselguhr bruts et enrichis lavés à l'acide.

Afin de recueillir les propriétés physiques et de surfaces spécifiques résultant du lavage à l'HCl à 20% des échantillons de kieselguhr étudiés, nous avons eu recours à l'analyse porosimétrique. Le protocole de mesure suivi est identique à celui qui a été appliqué précédemment aux échantillons à l'état brut. Les mesures de la densité apparente  $d_a$  (g/mL), de la densité totale  $d_T$  (g/mL), de la surface spécifique  $\delta$  (m<sup>2</sup>/g), du diamètre moyen des pores par rapport au volume  $\varnothing_v$  ( $\mu$ m), du volume total d'intrusion du mercure  $v_i$  (mL) et de la porosité  $\varphi$

(%) des échantillons de kieselgur lavés à l'HCl à 20% et à l'eau distillée jusqu'à pH neutre sont regroupés dans le tableau XVI suivant.

**Tableau XVI:** Analyse porosimétrique des échantillons de kieselghurs algériens, enrichis et lavés à l'HCl

Echantillons	Masse (g)	$\delta$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_T$ (g/ml)	$d_a$ (g/ml)	$\varnothing_v$ (μm)	$\varphi$ (%)	$v_i$ (ml)
GS-I <sub>A</sub> 2	0,609	10,9	0,352	2,514	1,274	82,62	2,014
GS-I <sub>A</sub> 2'	0,832	10,4	0,401	2,331	1,611	82,78	2,062
GS-I <sub>B</sub> 2	0,706	11,8	0,582	3,590	1,757	80,60	2,119
GS-I <sub>B</sub> 2'	0,797	11,2	0,728	3,437	1,859	80,57	2,302
GS-II <sub>A</sub> 2	0,668	11,4	0,467	1,887	1,889	83,52	1,745
GS-II <sub>A</sub> 2'	0,509	8,7	0,418	1,734	2,157	83,86	1,811
GS-II <sub>B</sub> 2	0,568	11,9	0,384	1,923	1,701	80,00	2,079
GS-II <sub>B</sub> 2'	0,659	11,3	0,533	1,770	1,803	80,02	2,262
GS-II <sub>C</sub> 2	0,398	12,1	0,497	1,860	1,140	84,89	1,707
GS-II <sub>C</sub> 2'	0,690	11,2	0,424	1,597	1,260	73,41	1,728
OMK-I2	1,204	8,7	0,437	1,749	1,450	75,01	1,715
OMK-I2'	0,589	8,9	0,393	1,565	1,507	74,89	1,905
OMK-II2	2,104	3,9	1,016	2,408	2,562	83,46	1,448
OMK-II2'	1,859	13,4	0,991	2,259	2,619	82,34	1,638
OGS2	1,782	6,6	0,577	1,873	1,837	68,47	1,159
OGS2'	2,190	7,7	0,649	1,997	1,836	67,46	1,038
OBK2	2,756	7,6	0,536	1,873	1,097	70,22	1,310
OBK2'	2,890	7,610	0,595	1,997	1,098	70,20	1,179

Les résultats obtenus indiquent que la surface spécifique  $\delta$  décroît dans l'ordre des échantillons GS-I<sub>B</sub>2, GS-I<sub>B</sub>2', GS-II<sub>B</sub>2, GS-II<sub>B</sub>2', GS-II<sub>C</sub>2, GS-II<sub>C</sub>2', GS-I<sub>A</sub>2, GS-I<sub>A</sub>2', GS-II<sub>A</sub>2, GS-II<sub>A</sub>2', OMK-I2, OMK-I2', OBK2, OBK2', OGS2, OGS2', OMK-II2 et OMK-II2'.

Il faut rappeler que la calcination induit toujours une diminution de la surface spécifique. Il est à noter de même une diminution dans les valeurs de la densité totale  $d_T$  et une augmentation dans celles de la densité apparente  $d_a$ . Aussi, nous avons relevé une nette augmentation des valeurs du diamètre moyen des pores  $\varnothing_v$  (μm), du volume total d'intrusion du mercure soit le volume réel de ces pores  $v_i$  (mL) et de la porosité  $\varphi$  (%).

L'augmentation des valeurs de  $\varnothing_v$ ,  $v_i$  et  $\varphi$  montre l'effet bénéfique du procédé de lavage à l'acide chlorhydrique sur nos échantillons bruts et enrichis. Ce lavage a ainsi permis l'élimination des minéraux indésirables (sites actifs) du contenu des pores.

## **V.4- Calcination des échantillons de kieselguhr bruts et enrichis lavés à l'acide.**

Afin de permettre l'obtention de supports chromatographiques de qualité comparable à celle des supports du commerce, nous avons procédé à la calcination de nos échantillons en présence de fondants. L'influence de la teneur d'imprégnation du mélange eutectique de fondants sur les modifications de structures (transformation des phases amorphe et  $\alpha$ -quartz) sera recherchée. Le protocole opératoire suivant décrit les principales étapes du procédé. Les échantillons calcinés sont analysés respectivement par diffraction-RX, par microscopie électronique à balayage, par porosimétrie et par spectrométries d'émission et d'absorption atomique.

### **V.4.1-Protocole opératoire**

Une prise d'essai de chaque échantillons résultant du lavage à l'HCl à 20% de kieselguhr brut, enrichi et séché est imprégnée d'un mélange eutectique de fondants  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  à 2,5; 5,0 et 7,5 %. Le tout est porté à 900 °C dans un creuset en platine placé à l'intérieur d'un four à moufle durant 03 heures [8,10]. L'utilisation de creusets en platine pour cette opération permet de s'affranchir de toute contamination ou transfert d'ions silicates étrangers à nos échantillons.

Enfin, en vue de cibler la réaction principale et d'éviter toute réaction secondaire par un excès de fondants, le volume du mélange eutectique de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ajouté à la prise d'essai pour chacun des échantillons est calculé en prenant en compte les valeurs de la densité totale obtenue par porosimétrie. En plus de la détermination de la teneur en fondants à imprégner, le mode d'imprégnation aux fondants joue un rôle fondamental quant à la bonne conduite de la réaction principale. Cette réaction a pour but de transformer l'essentiel des phases amorphe et quartz de la charge d'essai en une charge à teneur principale en  $\alpha$ -cristobalite. Au terme de la durée de calcination, l'échantillon est retiré du four, refroidi dans un dessiccateur, puis réduit à l'aide d'un mortier en agate pour subir des analyses de diffraction R-X, de spectrométries de torche à plasma et d'absorption atomique. Les résultats des analyses sont rapportés dans les tableaux suivants.

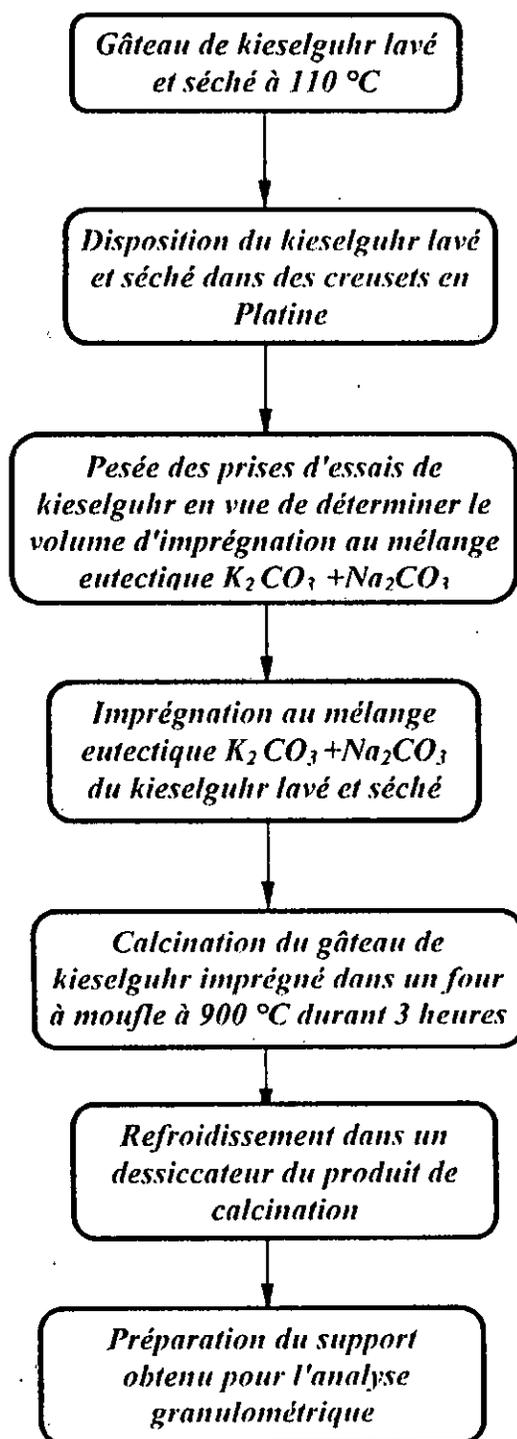


Figure 11: Schéma du procédé de calcination du kieselguhr lavé à l'acide et séché.

**Tableau XVII.1 : Résultats des essais préliminaires de calcination  
des échantillons de kieselguhr de Sig, enrichis et lavés**

Echantillons lavés à l'HCl	C.Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	m <sub>éch.</sub> (g)	d <sub>T</sub> (g/ml)	V <sub>T.éch.</sub> (ml)	V <sub>T.éch. util.</sub> (ml)	m <sub>éch.f.Calc.</sub> (g)	Observations
GS-I <sub>A</sub> 2	0	1,00		0	0	0,8798	non consolidé
	2,50	1,00	0,352	2,8409	2,84	0,8252	peu consolidé
	5,00	0,9896		2,8409	2,84	0,9063	bien consolidé
	7,50	0,9871		2,8409	2,84	0,9809	très consolidé
GS-I <sub>A</sub> 2'	0	1,1180		0	0	0,7166	non consolidé
	2,50	1,1608	0,401	2,8947	2,90	0,9040	peu consolidé
	5,00	1,1983		2,9882	2,99	0,8105	bien consolidé
	7,50	1,3351		3,3200	3,32	0,7237	très consolidé
GS-I <sub>B</sub> 2	0	1,4338		0	0	1,3631	non consolidé
	2,50	1,1218	0,582	1,9300	1,92	1,0208	peu consolidé
	5,00	1,2538		2,1500	2,15	1,1615	bien consolidé
	7,50	1,5338		2,6400	2,63	1,1121	très consolidé
GS-I <sub>B</sub> 2'	0	1,1960		0	0	0,8791	non consolidé
	2,50	1,2576	0,731	1,7200	1,72	0,9502	peu consolidé
	5,00	1,3116		1,7900	1,79	0,9198	bien consolidé
	7,50	1,7464		2,3900	2,39	1,3979	très consolidé
GS-II <sub>A</sub> 2	0	1,4086		0	0	0,9103	non consolidé
	2,50	1,4148	0,467	3,0200	3,02	0,8623	peu consolidé
	5,00	1,6132		3,4500	3,45	1,0365	bien consolidé
	7,50	1,6907		3,6200	3,62	1,2368	très consolidé
GS-II <sub>A</sub> 2'	0	1,5622		0	0	0,9200	non consolidé
	2,50	1,6476	0,418	3,9400	3,94	1,0314	peu consolidé
	5,00	1,6689		3,9900	3,99	1,0591	bien consolidé
	7,50	1,8267		4,3700	4,37	1,1695	trop consolidé
GS-II <sub>B</sub> 2	0	1,8642		0	0	1,3530	non consolidé
	2,50	1,7632	0,384	4,5900	4,59	1,4736	peu consolidé
	5,00	1,9796		5,1500	5,15	1,6876	bien consolidé
	7,50	1,6078		4,186	4,186	1,4344	très consolidé
GS-II <sub>B</sub> 2'	0	1,5251		0	0	1,1645	non consolidé
	2,50	1,6024	0,533	3,0000	3,00	0,8556	peu consolidé
	5,00	1,9112		3,5800	3,58	1,6922	bien consolidé
	7,50	1,7524		3,2800	3,28	1,6094	très consolidé
GS-II <sub>C</sub> 2	0	1,5607		0	0	1,0787	non consolidé
	2,50	1,7163	0,497	3,4500	3,45	1,2144	peu consolidé
	5,00	1,9163		3,8500	3,85	1,4056	bien consolidé
	7,50	1,8026		3,6200	3,62	1,3784	très consolidé
GS-II <sub>C</sub> 2'	0	1,6364		0	0	0,9649	non consolidé
	2,50	1,7494	0,424	4,1200	4,12	1,1752	peu consolidé
	5,00	1,9722		4,6500	4,65	1,3706	bien consolidé
	7,50	1,7547		4,1300	4,13	1,5543	très consolidé

- C.Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : concentration en fondants (%) ; m<sub>éch.</sub> : masse de l'échantillon (g) ;
- V<sub>T.éch.</sub> : volume total correspondant à la masse de l'échantillon utilisé ;
- V<sub>T.éch. util.</sub> : volume total de fondants utilisé
- m<sub>éch.f.Calc.</sub> : masse du support élaboré

**Tableau XVII.2:** Résultats des essais préliminaires de calcination  
des échantillons de kieselguhr de Mostaganem, enrichis et lavés

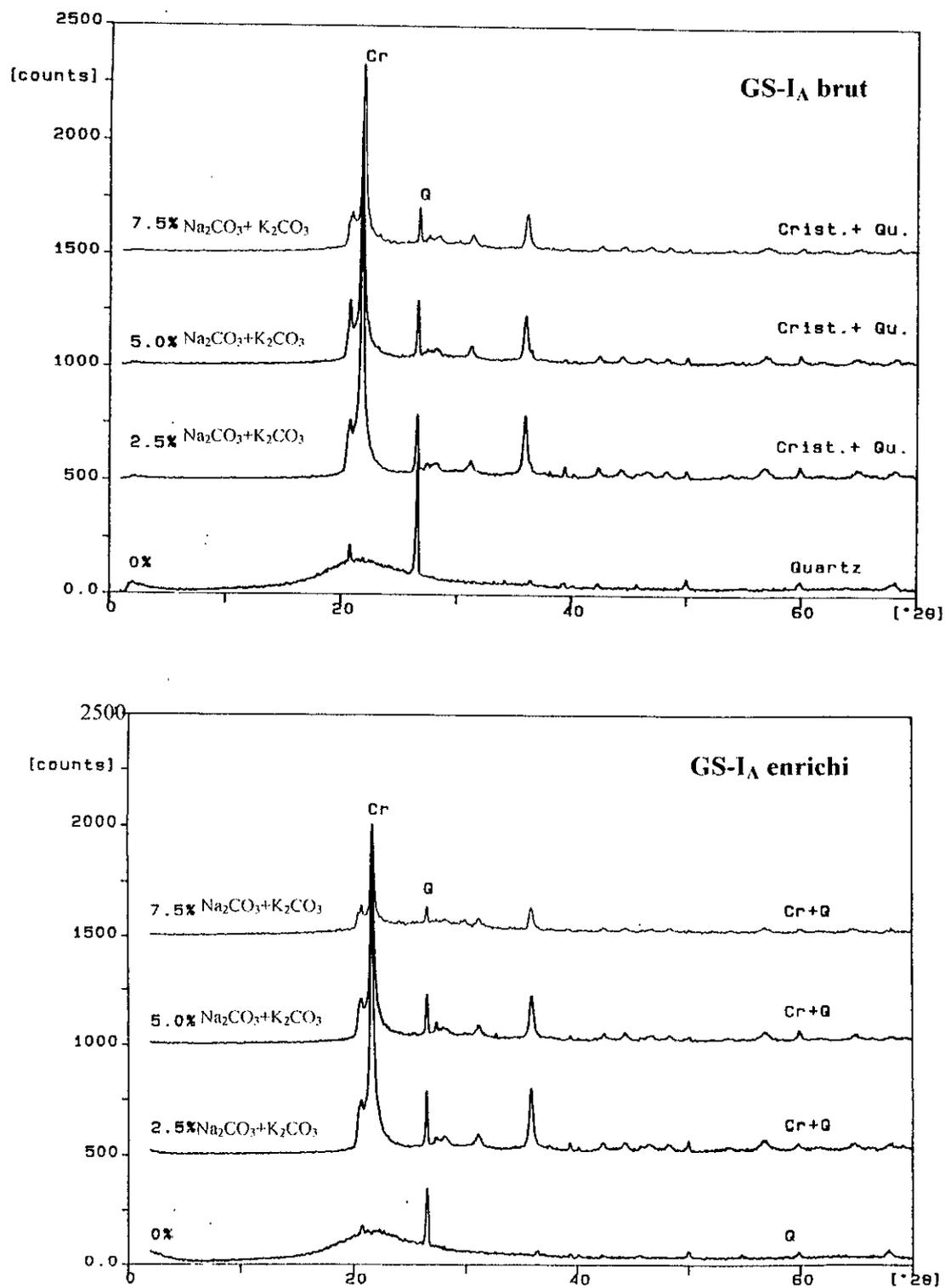
Echantillons lavés à l'HCl	C.Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	m <sub>éch.</sub> (g)	D <sub>T</sub> (g/ml)	V <sub>T.éch.</sub> (ml)	V <sub>T.éch. util.</sub> (ml)	m <sub>éch.f.Calc</sub> (g)	Observations
OMK-I 2	0	1,4096		0	0	1,2639	non consolidé
	2,50	1,8243		4,1700	4,17	1,6758	peu consolidé
	5,00	1,8838	0,437	4,3100	4,31	1,4958	bien consolidé
	7,50	1,9509		4,4600	4,46	1,9043	très consolidé
OMK-I 2'	0	1,5119		0	0	1,3525	non consolidé
	2,50	1,7452		4,4400	4,44	1,5922	peu consolidé
	5,00	1,8606	0,393	4,7300	4,73	1,7572	bien consolidé
	7,50	1,8089		4,6000	4,60	1,7727	très consolidé
OMK-II 2	0	2,5529		0	0	1,9720	non consolidé
	2,50	2,2563		1,5800	1,58	2,0025	non consolidé
	5,00	2,4522	1,421	1,7200	1,72	2,1697	peu consolidé
	7,50	2,8636		2,0100	2,01	2,5883	bien consolidé
OMK-II 2'	0	2,2593		0	0	1,1304	non consolidé
	2,50	2,2376		1,6200	1,62	1,5556	non consolidé
	5,00	2,6542	1,377	1,9200	1,92	1,8734	Peu consolidé
	7,50	2,6296		1,9000	1,90	2,4858	bien consolidé
OGS 2	0	2,0915		0	0	1,7397	non consolidé
	2,50	1,9293		3,2700	3,27	1,6551	non consolidé
	5,00	2,0573	0,59	3,4800	3,48	1,8852	peu consolidé
	7,50	2,1816		3,6900	3,69	1,9362	bien consolidé
OGS 2'	0	1,7359		0	0	1,2730	non consolidé
	2,50	1,9402		2,9800	2,98	1,4468	non consolidé
	5,00	2,4524	0,649	3,7700	3,77	1,8589	peu consolidé
	7,50	2,8031		4,3100	4,31	2,1170	bien consolidé
OBK 2	0	1,8393		0	0	1,4381	non consolidé
	2,50	1,8698		3,4800	3,48	1,4554	non consolidé
	5,00	2,1006	0,536	3,9100	3,91	1,6746	peu consolidé
	7,50	1,9521		3,6400	3,64	1,6364	bien consolidé
OBK 2'	0	1,9367		0	0	1,4670	non consolidé
	2,50	2,2274		3,7400	3,74	1,8321	non consolidé
	5,00	2,5424	0,595	4,2700	4,27	2,1104	peu consolidé
	7,50	2,3072		3,8700	3,87	2,1032	bien consolidé

L'examen des tableaux XVII.1 et XVII.2 révèle une tendance à la consolidation dans les échantillons calcinés et préalablement imprégnés de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 2,5%. D'autre part, l'ensemble des échantillons, imprégné du même mélange eutectique à 5 et 7,5% et soumis à la calcination laissent apparaître une tendance plus franche à la consolidation à l'exception des échantillons OBK, OMK-II et OGS. Cette consolidation résulte, en général, des interactions, sous l'effet thermique de la calcination, entre les phases amorphe et α-quartz pour aboutir à leur transformation en α-cristobalite. L'analyse par diffraction-RX de l'ensemble des échantillons obtenus à l'issue de cette calcination permettra de vérifier cette transformation.

#### V.4.2-Analyse par diffraction-RX des échantillons calcinés

Les analyses par diffraction-RX ont été menées, comme précédemment, à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1710 sur l'ensemble des échantillons soumis aux essais de

calcination et comparées aux diagrammes de diffraction de deux échantillons de supports nus du commerce Gas Chrom-Q et Chromosorb W. L'enregistrement des diagrammes de diffraction a été conçu de sorte à permettre la détection de toute modification intervenue dans la structure des silicates  $\text{SiO}_2$ . Les résultats obtenus sont rapportés dans les diffractogrammes et les tableaux suivants.



**Figure 12a :** Influence des teneurs d'imprégnation en fondants sur les échantillons calcinés GS-IA brut et enrichi, révélée par diffraction-RX

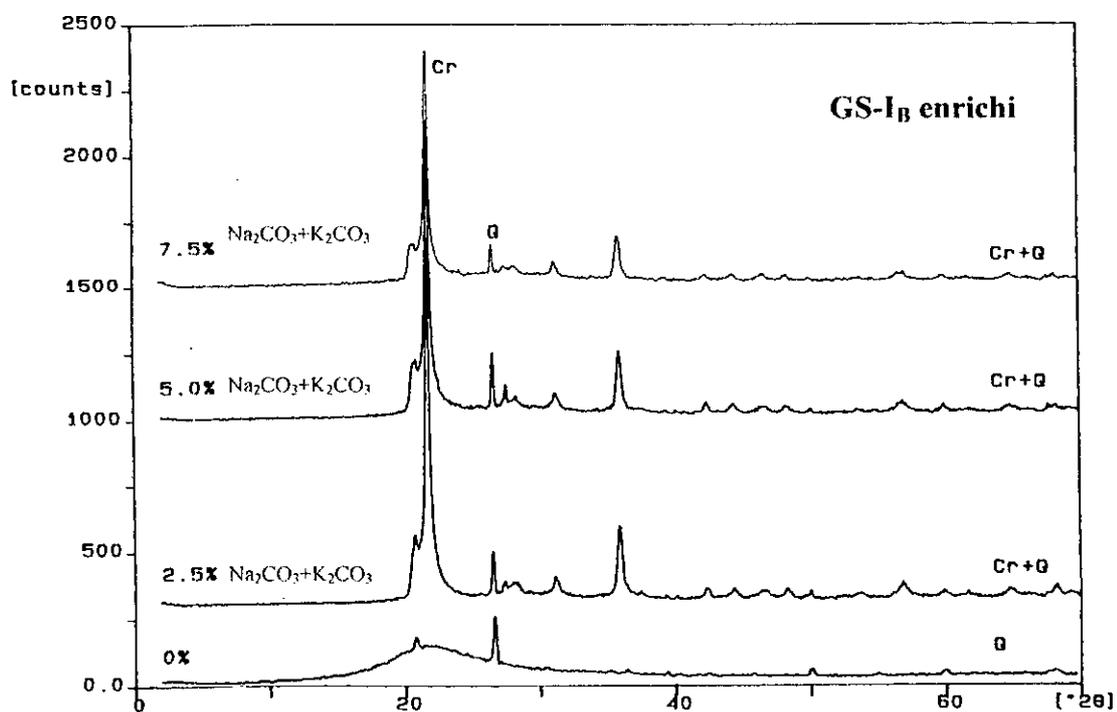
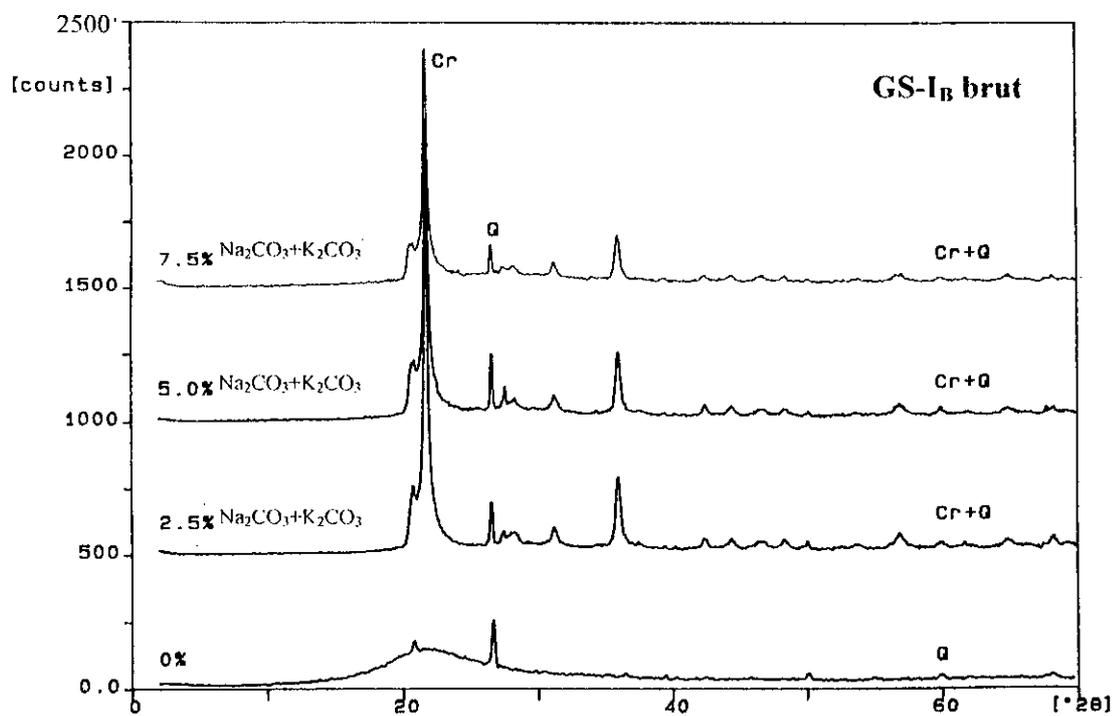


Figure 12b : Influence des teneurs d'imprégnation en fondants sur les échantillons calcinés GS-I<sub>B</sub> brut et enrichi, révélée par diffraction-RX

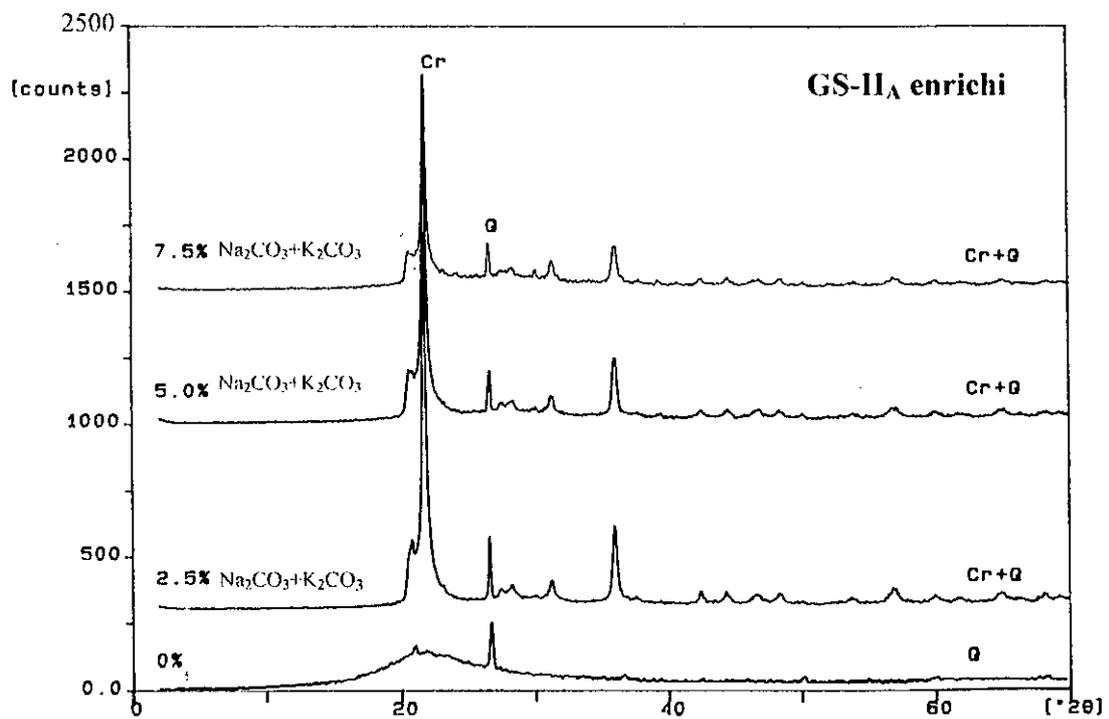
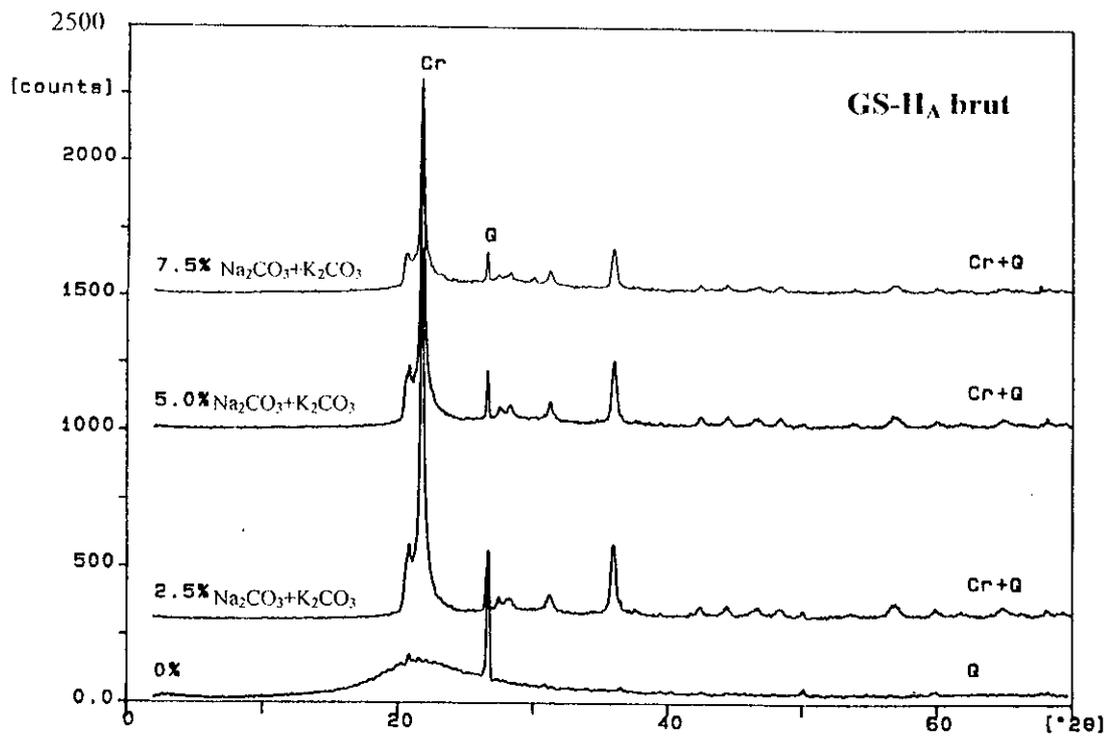


Figure 12c : Influence des teneurs d'imprégnation en fondants sur les échantillons calcinés **GS-II<sub>A</sub>** brut et enrichi, révélée par diffraction-RX

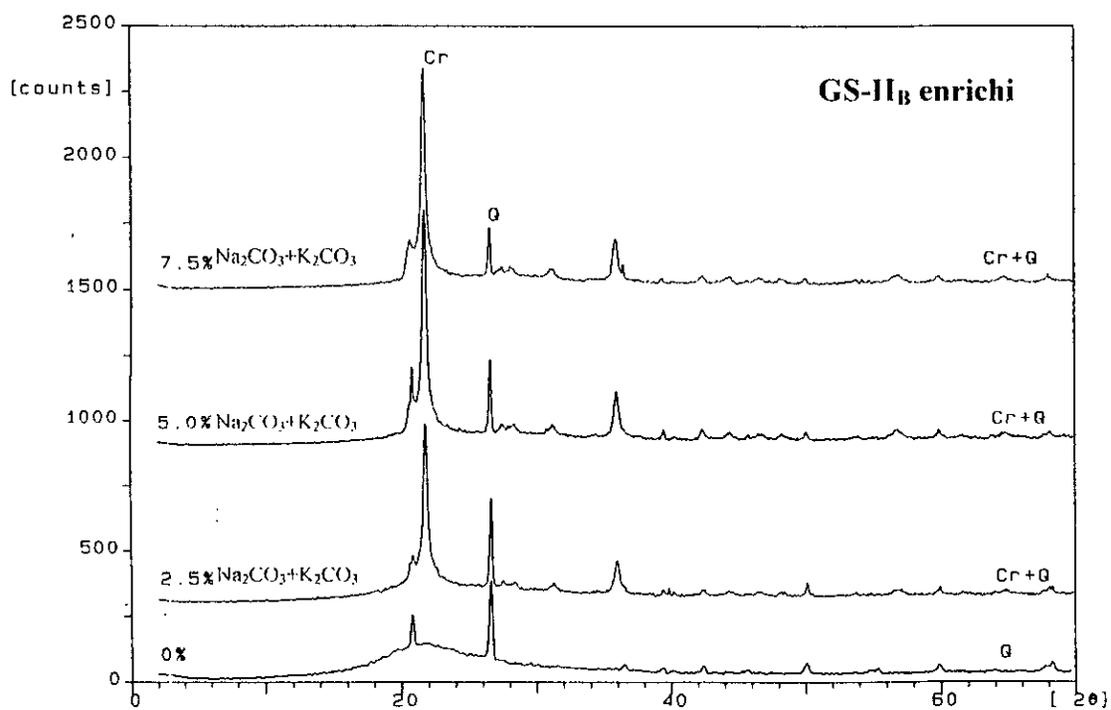
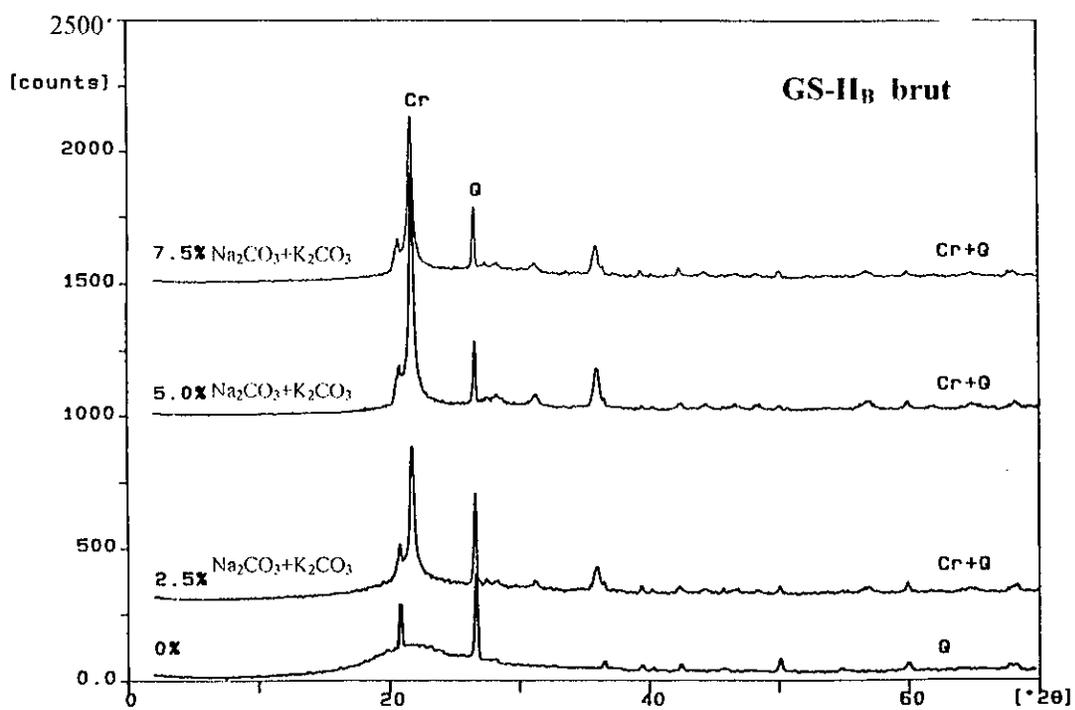


Figure 12d: Influence des teneurs d'imprégnation en fondants sur les échantillons calcinés GS-II<sub>B</sub> brut et enrichi, révélée par diffraction-RX

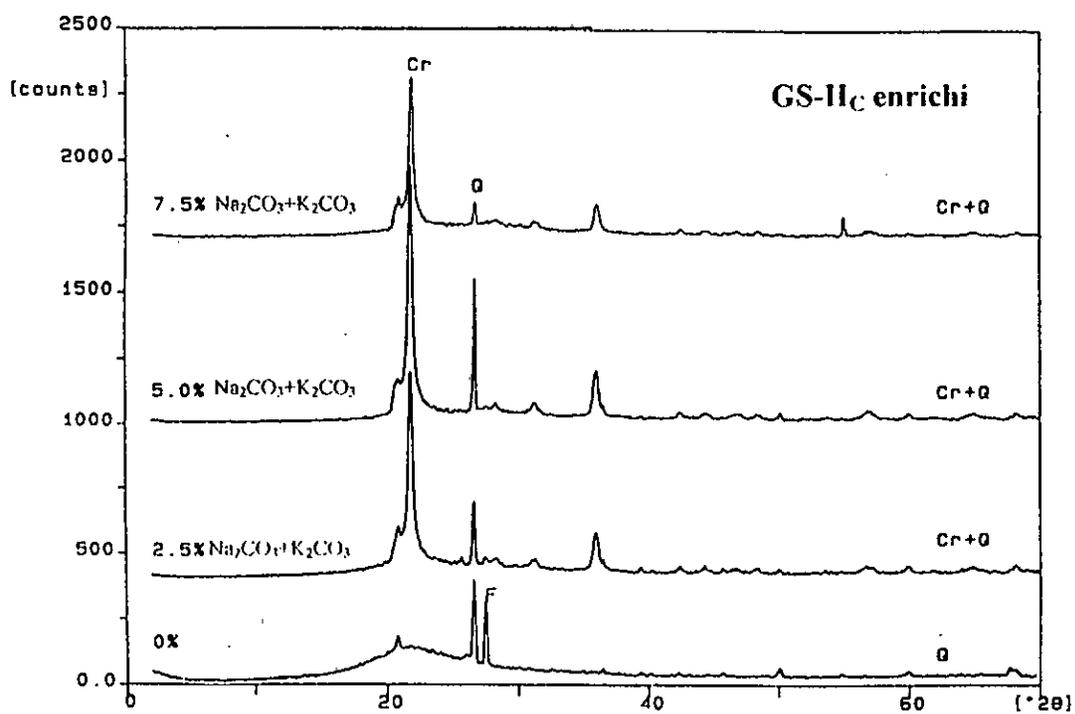
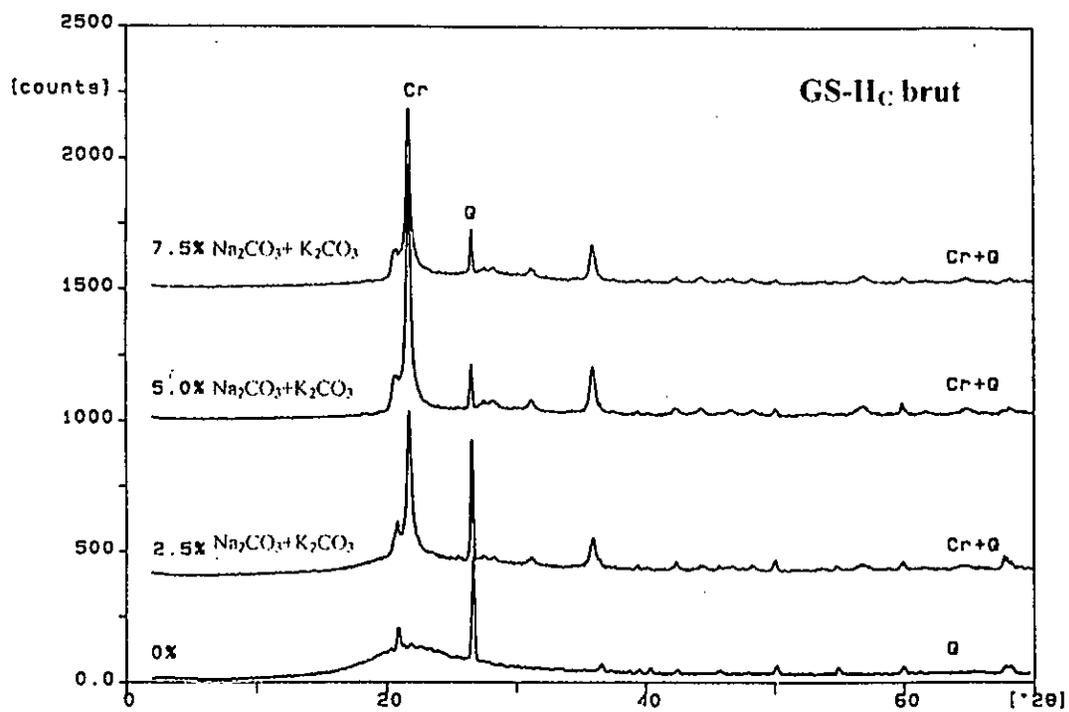
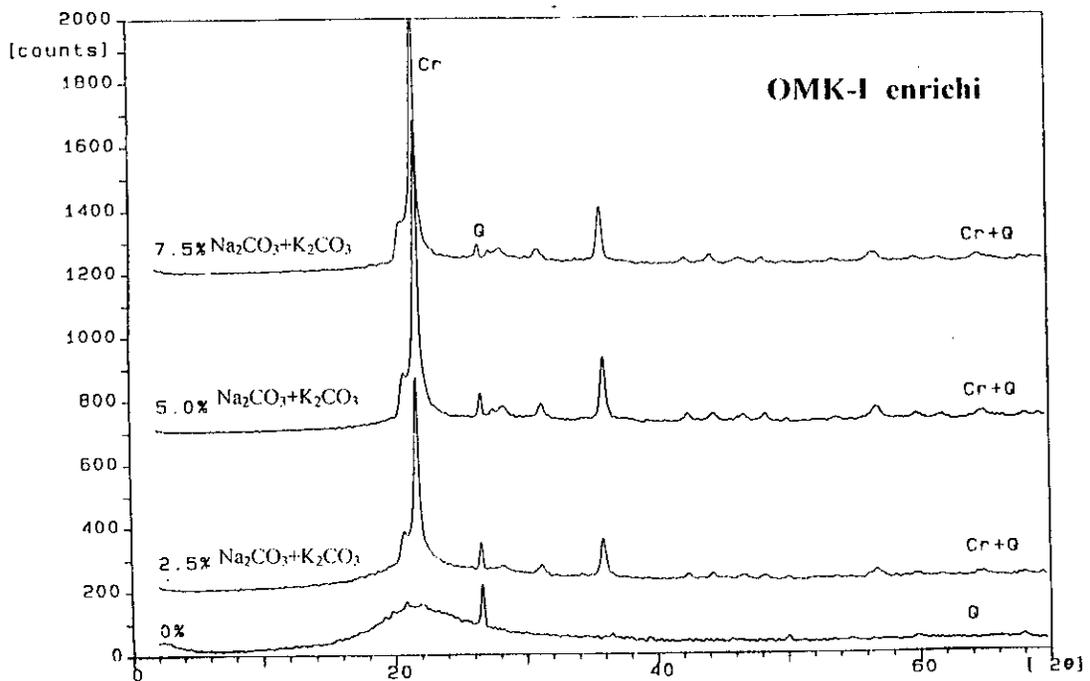
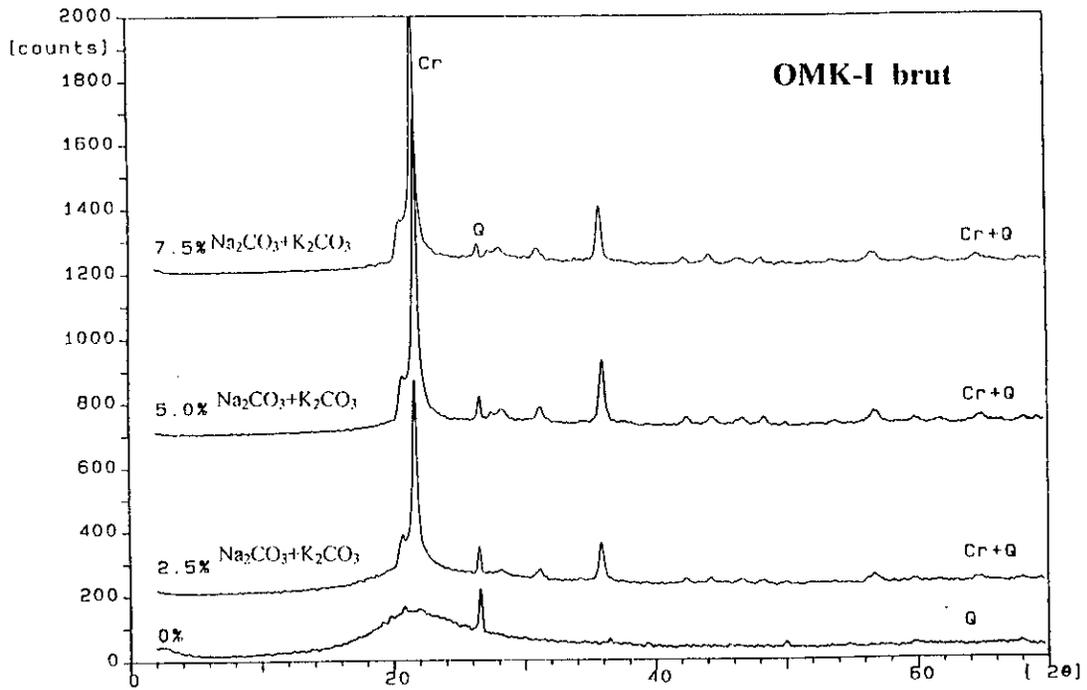


Figure 12e : Influence des teneurs d'imprégnation en fondants sur les échantillons calcinés GS-II<sub>C</sub> brut et enrichi, révélée par diffraction-RX



**Figure 12f :** Influence des teneurs d'impregnation en fondants sur les échantillons calcinés **OMK-I** brut et enrichi, révélée par diffraction-RX

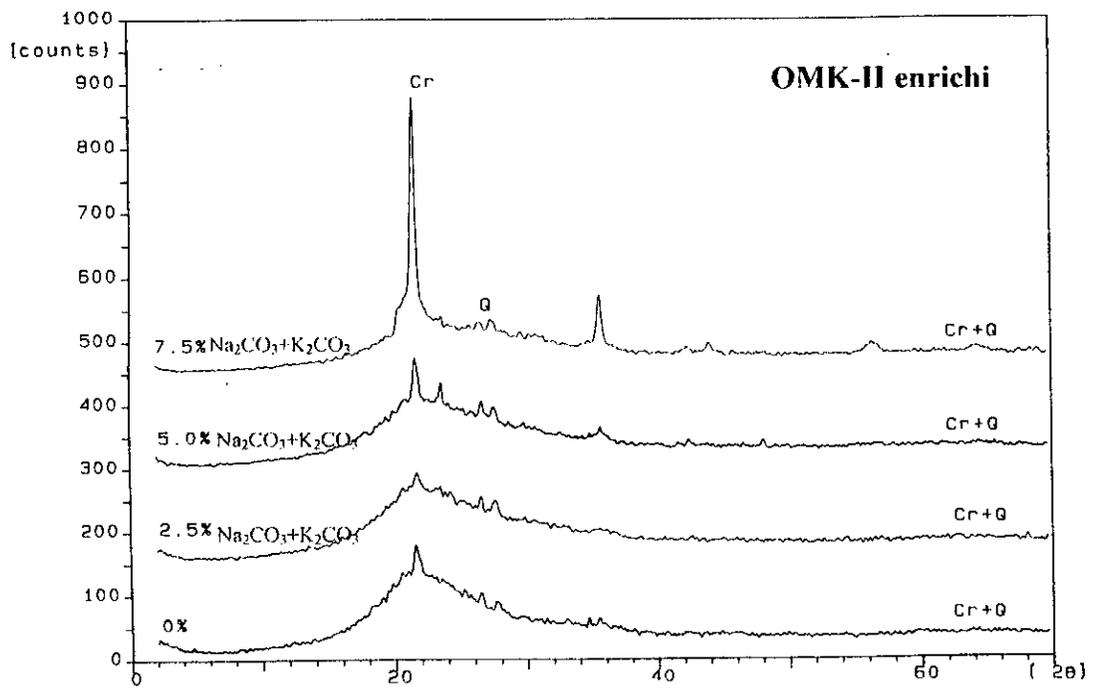
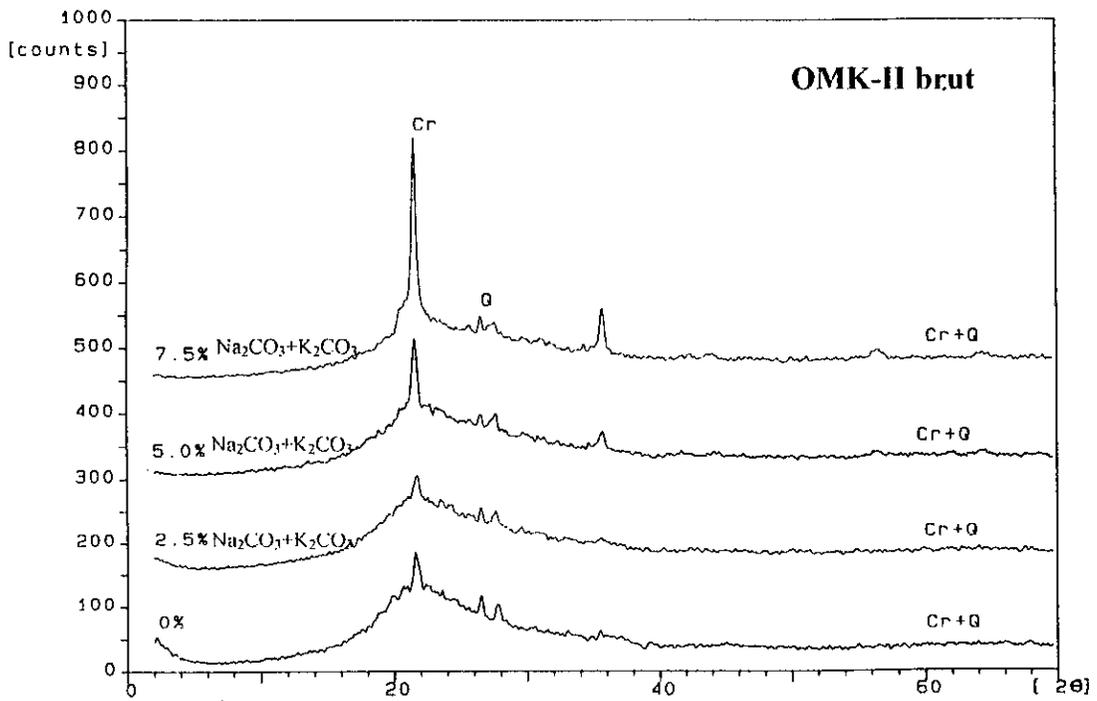
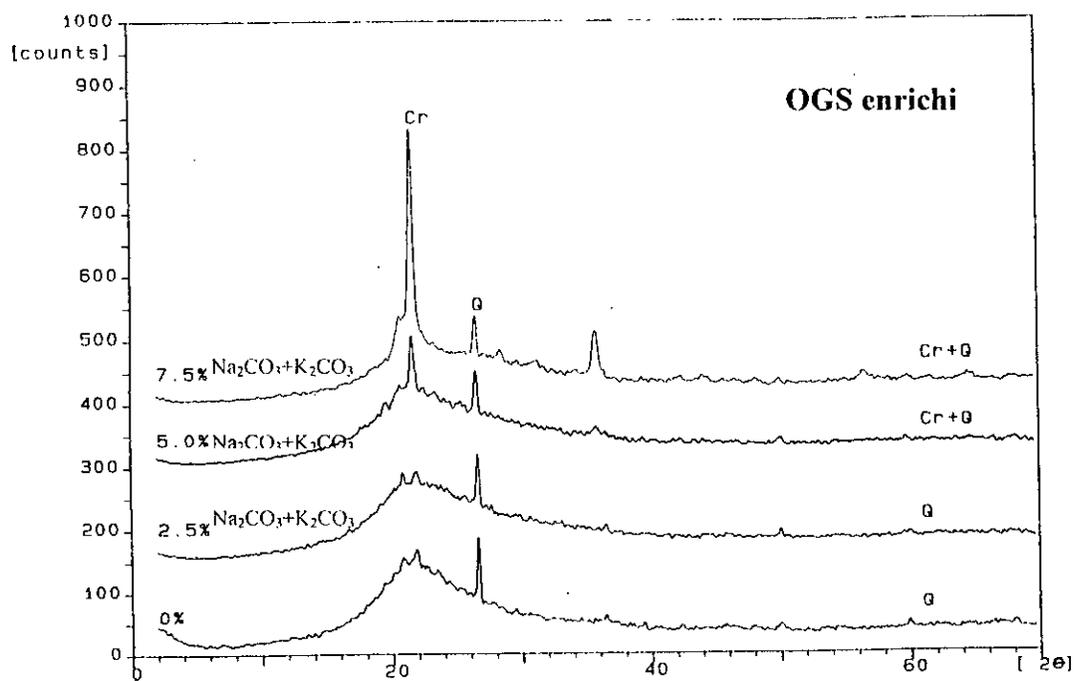
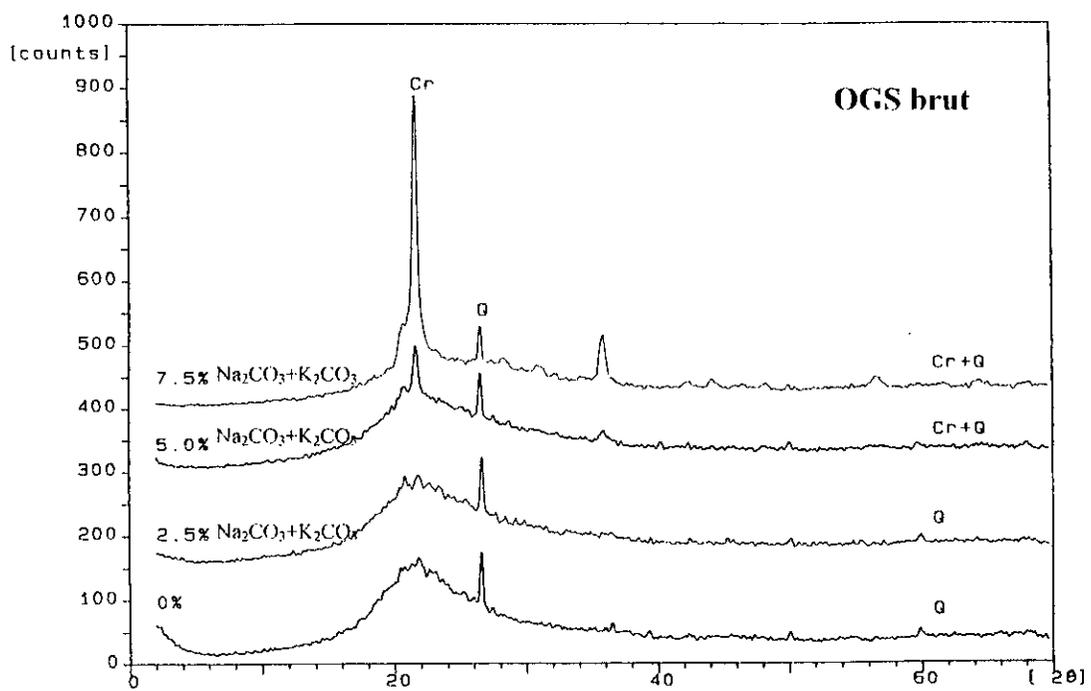
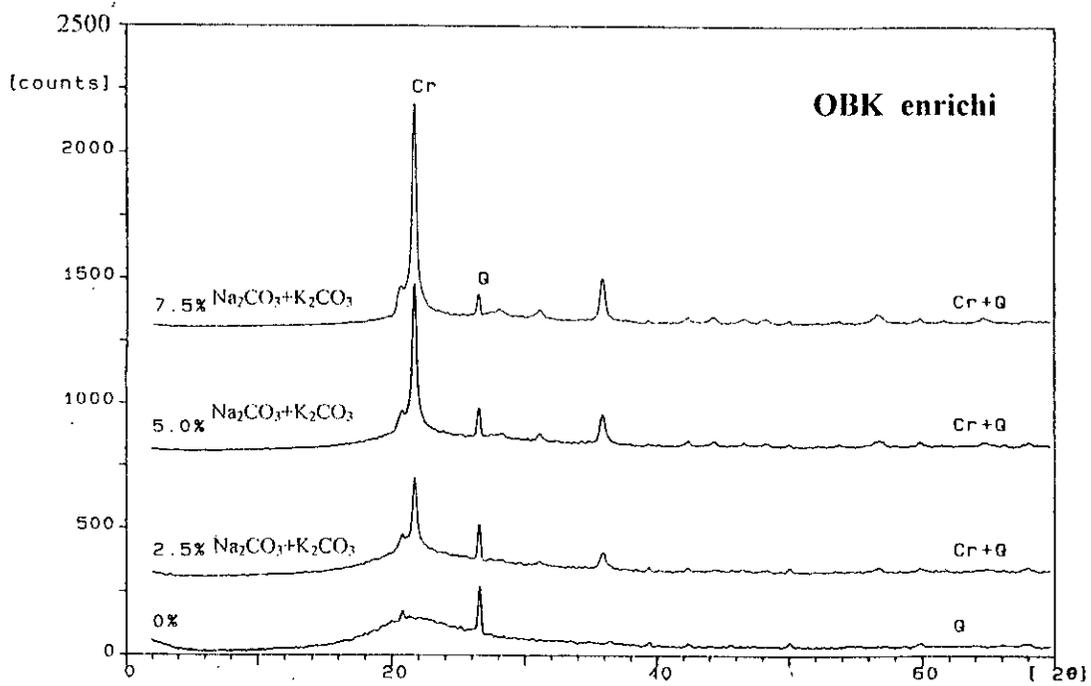
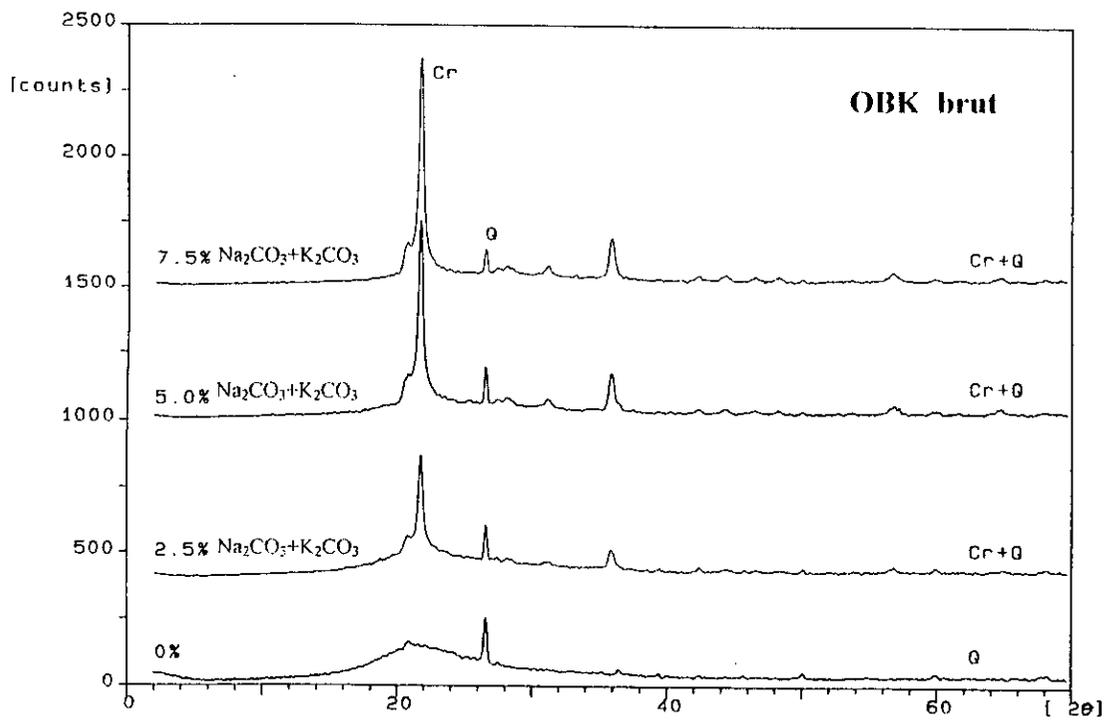


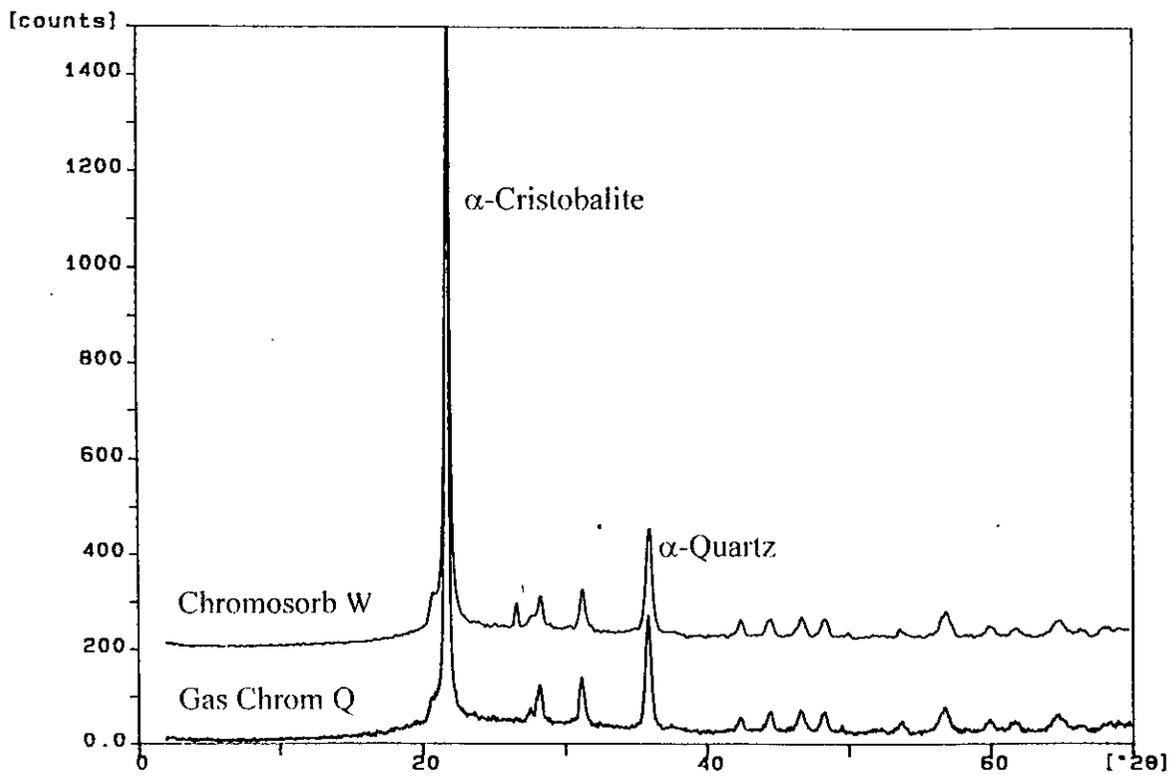
Figure 12i: Influence des teneurs d'impregnation en fondants sur les échantillons calcinés OMK-II brut et enrichi, révélée par diffraction-RX



**Figure 12j** : Influence des teneurs d'impregnation en fondants sur les échantillons calcinés **OGS** brut et enrichi, révélée par diffraction-RX



**Figure 12k :** Influence des teneurs d'impregnation en fondants sur les échantillons calcinés **OBK brut et enrichi**, révélée par diffraction-RX



**Figure 13 :** Deux échantillons de support chromatographique du commerce **Chromosorb W** et **Gas Chrom Q** révélés par Diffraction-RX

**Tableau XVIII.1: Résultats de diffraction-RX des échantillons de kieselguhr de Sig, enrichis, lavés à l'HCl et soumis aux essais préliminaires de calcination**

N°	Echantillons Lavés à l'HCl	C.Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Composition minéralogique	Distance réticulaire d <sub>HKL</sub> (Å°)	I <sub>p</sub> α-Cr/α-Q	I <sub>p</sub> α-Q / PA	Intensité nette bruit de fond (Phase amorphe PA) [Cts]	Ordre de conversion	Observations
1	GS-I <sub>A</sub> 2	0	α-Q + PA	3,34	-	3,73	132	-	-
2		2,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	5,91	3,90	53	30	-
3		5,00	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	5,06	3,81	53	33	-
4		7,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	5,81	2,40	55	31	-
5	GS-I <sub>A</sub> 2'	0	α-Q + PA	3,34	-	1,89	132	-	-
6		2,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	6,32	3,90	53	28	-
7		5,00	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	6,32	2,75	53	27	-
8	GS-I <sub>B</sub> 2	7,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	7,76	0,89	66	20	-
9		0	α-Q + PA	3,34	-	1,35	125	-	-
10		2,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	10,15	2,53	52	10	-
11		5,00	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	6,40	3,07	55	26	-
12	GS-I <sub>B</sub> 2'	7,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	9,01	1,77	53	14	-
13		0	α-Q + PA	3,34	-	1,08	128	-	-
14		2,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	4,85	5,69	49	34	-
15		5,00	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	4,17	4,83	53	37	-
16	GS-II <sub>A</sub> 2	7,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	9,66	1,93	53	12	-
17		0	α-Q + PA	3,34	-	3,05	160	-	-
18		2,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	10,03	2,49	53	11	-
19		5,00	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	7,89	2,75	53	17	-
20	GS-II <sub>A</sub> 2'	7,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	7,82	1,65	58	18	-
21		0	α-Q + PA	3,34	-	1,42	117	-	-
22		2,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	7,09	3,64	53	22	-
23		5,00	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	9,03	2,35	53	23	-
24	GS-II <sub>B</sub> 2	7,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	7,67	1,88	55	21	-
25		0	α-Q + PA	3,34	-	2,93	112	-	-
26		2,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	1,78	3,57	79	47	-
27		5,00	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	4,41	3,56	55	36	-
28	GS-II <sub>B</sub> 2'	7,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	2,96	3,70	53	41	-
29		0	α-Q + PA	3,34	-	2,44	121	-	-
30		2,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	2,19	3,49	79	44	-
31		5,00	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	3,57	3,54	66	40	-
32	GS-II <sub>C</sub> 2'	7,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	5,26	2,66	56	32	-
33		0	α-Q + PA	3,34	-	3,51	114	-	-
34		2,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	1,46	4,37	86	49	-
35		5,00	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	6,65	2,78	50	24	-
36	GS-II <sub>C</sub> 2'	7,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	4,44	2,62	55	34	-
37		0	α-Q + PA	3,34	-	2,58	121	-	-
38		2,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	3,72	2,76	71	39	-
39		5,00	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	2,12	7,87	55	45	-
40	GS-II <sub>C</sub> 2'	7,50	α-Cr + α-Q	4,07+3,34	7,80	1,38	52	19	-

Echantillon 2 = produit à base d'échantillon brut ; Echantillon 2' = produit à base d'échantillon enrichi ; α-Cr = cristobalite, α-Q = quartz; PA= phase amorphe; I<sub>p</sub> = Rapport de conversion ; C.Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>= teneur en fondants ;

**Tableau XVIII.2:** Résultats de diffraction-RX des échantillons de kieselguhr de Mostaganem, enrichis, lavés à l'HCl et soumis aux essais préliminaires de calcination

N°	Echantillons Lavés à l'HCl	$Cna_2CO_3 + K_2CO_3$ (%)	Composition minéralogique	Distance réticulaire $d_{HKL}$ (Å°)	$I_p$ $\alpha-Cr/\alpha-Q$	$I_p$ $\alpha-Q/PA$	Intensité nette bruit de fond (Phase amorphe PA) [Cts]	Ordre de conversion	Observations
41	OBK-I 2	0	$\alpha-Q + PA$	3,34	-	1,32	128	-	-
42		2,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	3,25	0,98	112		-
43		5,00	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	6,16	1,23	88		-
44		7,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	10,91	0,97	76	3	-
45	OBK-I 2'	0	$\alpha-Q + PA$	3,34	-	1,48	125	-	-
46		2,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	2,54	1,03	110	43	-
47		5,00	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	5,93	1,04	94	29	-
48		7,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	11,36	0,95	76	7	-
49	OGS 2	0	$\alpha-Q + PA$	3,34	-	0,89	123	-	-
50		2,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	0,38	0,95	112		-
51		5,00	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	1,65	0,46	112		-
52		7,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	8,41	0,68	77	16	-
53	OGS 2'	0	$\alpha-Q + PA$	3,34	-	0,63	123	-	-
54		2,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	0,43	0,85	110		-
55		5,00	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	1,92	0,45	110	46	-
56		7,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	6,84	0,54	92	23	-
57	OMK-I 2	0	$\alpha-Q + PA$	3,34	-	0,97	128	-	-
58		2,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	8,73	0,65	102	15	-
59		5,00	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	15,24	1,05	58	5	-
60		7,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	22,56	0,52	71	4	-
61	OMK-I 2'	0	$\alpha-Q + PA$	3,342	-	0,88	132	-	-
62		2,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	10,80	0,65	102	9	-
63		5,00	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	23,17	0,59	71	9	-
64		7,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	44,82	0,29	59	1	-
65	OMK-II 2	0	$\alpha-Q + PA$	3,34	-	0,07	106	-	-
66		2,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	2,66	0,21	100	42	-
67		5,00	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	6,58	0,17	102	25	-
68		7,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	13,00	0,29	79	10	-
69	OMK-II 2'	0	$\alpha-Q + PA$	3,34	-	0,22	125	-	-
70		2,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	1,60	0,04	112	48	-
71		5,00	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	4,00	0,24	92	38	-
72		7,50	$\alpha-Cr + \alpha-Q$	4,07 + 3,34	36,36	0,15	74	2	-

L'analyse par diffraction-RX révèle les différentes transformations de la composition des phases minérales de nos échantillons par calcination. L'ensemble des diffractogrammes montrent l'évolution de la phase amorphe  $SiO_2$  en substance cristalline d' $\alpha$ -cristobalite. En outre, la composition minéralogique de nos échantillons est constituée de quartz et d' $\alpha$ -cristobalite. L' $\alpha$ -cristobalite présente le pic le plus intense du diffractogramme. Le degré de cristallinité est indiqué par la largeur à mi-hauteur du pic principal de l' $\alpha$ -cristobalite. La largeur à mi-hauteur du pic caractérise le degré de cristallinité. Plus le pic est fin, plus important est le degré de cristallinité. Plus faible est ce dernier, plus élevée est la largeur à mi-hauteur. Par ailleurs, la comparaison des diffractogrammes des différents échantillons imprégnés et non imprégnés

montrent bien l'influence de la teneur du mélange eutectique  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  sur la transformation subie par les phases amorphe et  $\alpha$ -quartz du contenu de nos échantillons de diatomite. Ces phases se sont donc converties par calcination en  $\alpha$ -cristobalite dans le cas des échantillons imprégnés de fondants. On peut relever des diffractogrammes de l'ensemble de nos échantillons que la teneur d'imprégnation à 0% ne permet aucune conversion. Par contre une imprégnation à 2,5% ne peut aboutir que sur une faible cristallisation des phases minérales. Les proportions converties en  $\alpha$ -cristobalite sont faibles par rapport aux échantillons imprégnés de fondants à 5 ou 7,5%. Cependant nous avons noté une bonne cristallisation, soit un meilleur rapport de conversion, à une teneur de 5% d'imprégnation pour la totalité des échantillons à l'exception de OMK-II, OGS et OBK en provenance du gisement de Mostaganem. Ces derniers échantillons ne permettent un meilleur rapport de conversion en  $\alpha$ -cristobalite qu'à une teneur d'imprégnation à 7,5%.

Les tableaux XVIII.1 et XVIII.2 rapportent les compositions minéralogiques, les distances réticulaires, les rapports des intensités  $I_p$ ,  $\alpha$ -cristobalite (Cr)/ $\alpha$ -quartz (Q) et  $\alpha$ -quartz (Q)/phase amorphe (PA) et l'intensité nette du bruit de fond correspondant à la phase amorphe (PA).

L'évaluation des rapports des intensités c'est-à-dire les rapports de conversion  $\alpha$ -cristobalite (Cr)/  $\alpha$ -quartz (Q) et  $\alpha$ -quartz (Q) / phase amorphe (PA) a permis d'établir l'ordre de conversion de 72 échantillons imprégnés entre 0 ; 2,50 ; 5,00 et 7,50 %. Ainsi on peut noter dans le tableau XVIII.2, que le premier ordre de conversion revient à l'échantillon OMK-I enrichi et imprégné à 7,5 % de fondants. Quant à l'ordre 49, il revient à l'échantillon GS-II<sub>C</sub> brut imprégné à 2,5 % de fondant comme l'indique le tableau XVIII.1.

Ces résultats suggèrent qu'il serait intéressant d'optimiser les conditions et les paramètres de traitement des diatomites des gisements de Sig et de Mostaganem afin de parvenir à une préparation compétitive de support chromatographique. Ainsi, il serait par exemple intéressant de calciner en mode dynamique (calcination dans un four rotatif) tout en optimisant le temps et la température de calcination pour relever l'ordre de conversion des phases minérales du contenu des diatomites en  $\alpha$ -cristobalite.

Enfin, les diffractogrammes obtenus montrent que la composition des phases et le degré de cristallisation des supports obtenus à base de nos échantillons de diatomite sont comparables à ceux des produits du commerce. En outre, il n'y a pas de différences de qualités entre les sup-

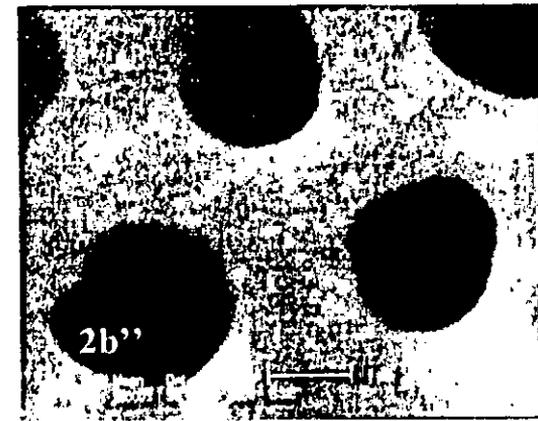
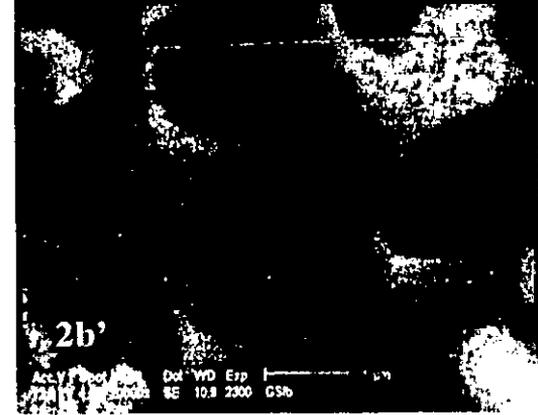
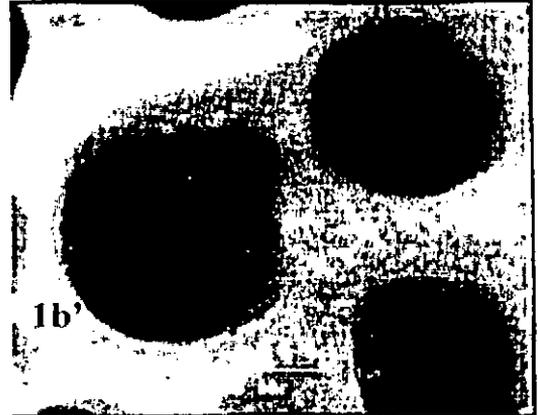
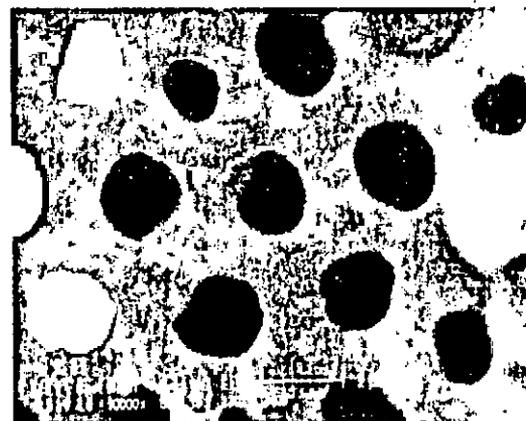
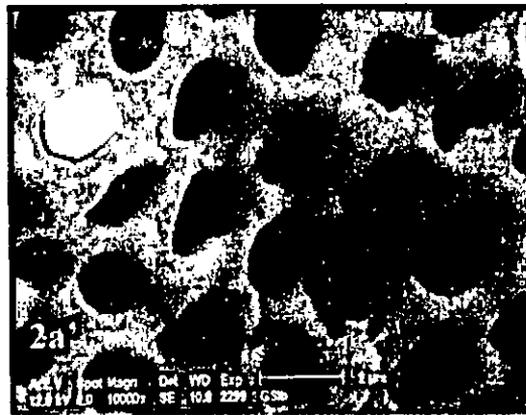
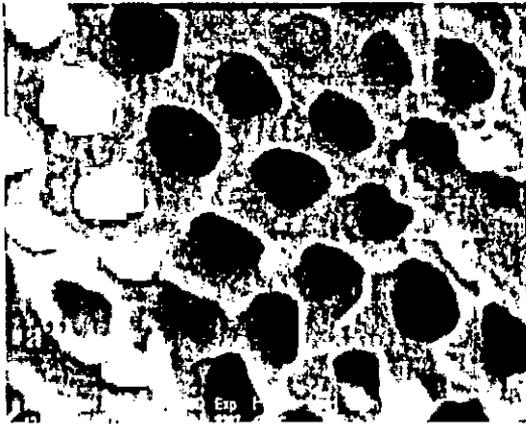
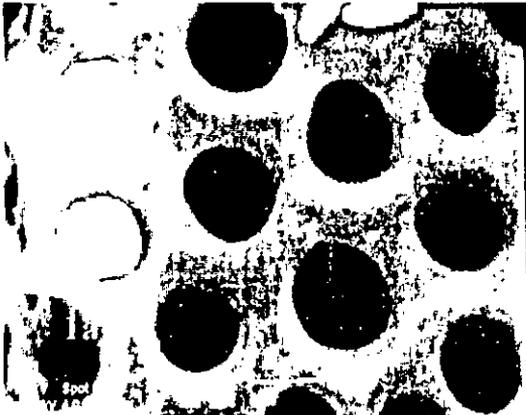
ports obtenus à base d'échantillons calcinés de kieselguhr enrichi avec ceux obtenus à partir de kieselguhr non enrichi.

Ces résultats semblent conforter ceux de la bibliographie qui note que les meilleurs supports de CPG sont composés d' $\alpha$ -cristobalite dans des proportions respectivement importantes et infimes en  $\alpha$ -quartz et en phase amorphe[36]. Néanmoins Atanasov [77] rapporte que l'augmentation de la teneur d'imprégnation en fondants donne de faibles surfaces spécifiques et de faibles volumes totaux de pores. L'analyse de nos supports par microscopie électronique à balayage et porosimétrie de mercure nous permettra de voir si ces résultats sont vérifiés sur nos échantillons.

#### **V.4.3 - Analyse par microscopie électronique à balayage des supports obtenus**

Afin de comparer et de s'enquérir des résultats de transformations intervenant sur l'architecture des pores des supports élaborés à partir de nos échantillons, nous avons eu recours à la microscopie électronique à balayage. La préparation des échantillons a été menée selon le protocole opératoire décrit précédemment et en utilisant le même appareillage, à savoir un microscope électronique à balayage du type Philips XL-20.

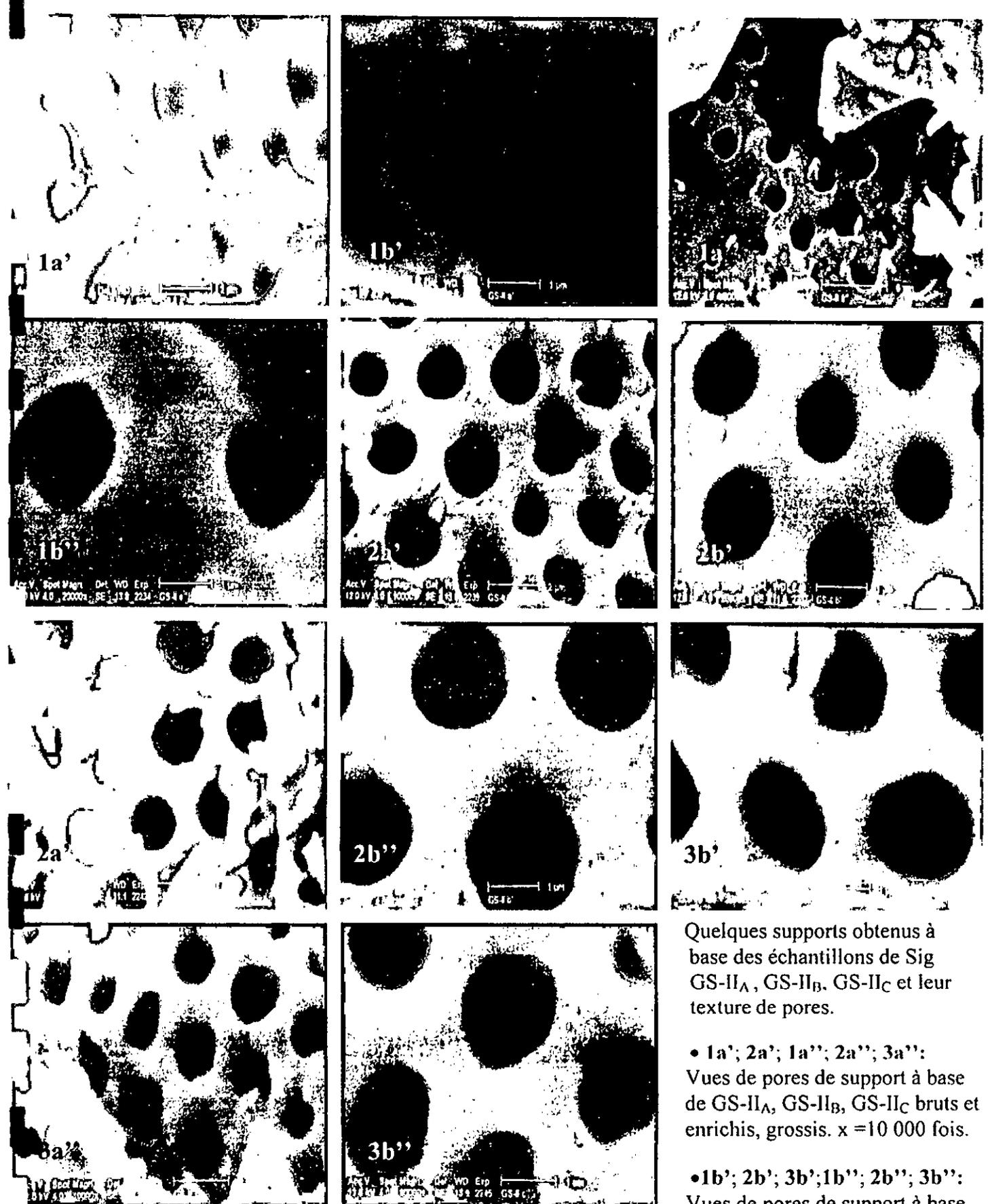
Les prises de vues de nos kieselguhrs traités et examinés par microscopie électronique à balayage à des grossissement de  $x = 10.000$  et  $20.000$  fois sont rassemblées sur les planches I à IV. L'observation des photos montre que nos échantillons recèlent des diatomées dont la paroi de cellule est une structure perforée de pores (voir Planches : I à IV). La paroi siliceuse de pores apparaît assez compacte et dense (voir parois des pores des photos  $x = 20.000$  fois) ce qui implique une possible cristallisation des phases minérales du contenu et confirme les résultats de la diffraction. En outre, on y remarque la disparition des microspores et des structures secondaires. L'homogénéité de la structure des pores semble être conservée aussi bien pour les échantillons bruts (voir photos en **a'** et **b'**) que ceux enrichis (voir photos en **a''** et **b''**).



Quelques supports obtenus à base des échantillons de Sig GS-I<sub>A</sub>, GS-I<sub>B</sub> et leur texture de pores.

• 1a'; 2a'; 1a''; 2a'' : Vues de pores de support à base de GS-I<sub>A</sub> et GS-I<sub>B</sub> bruts et enrichis, grossis. x = 10 000 fois.

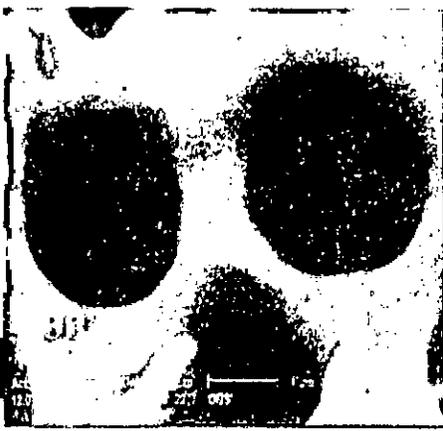
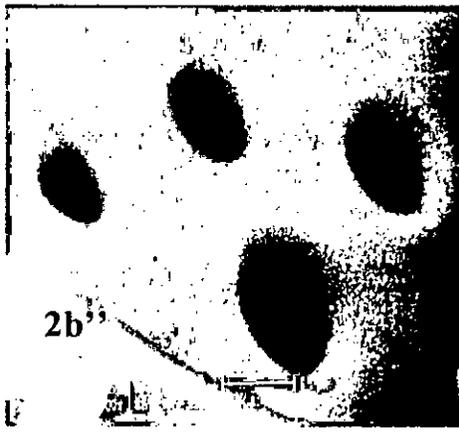
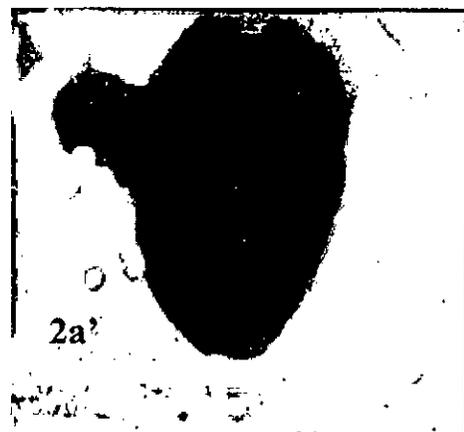
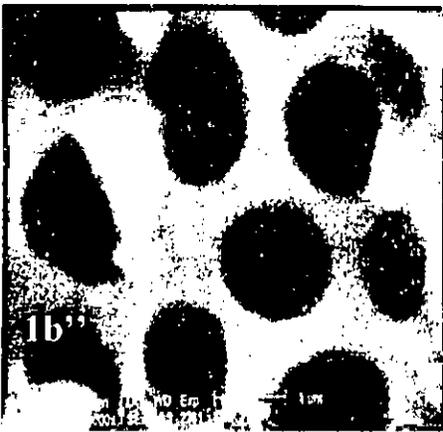
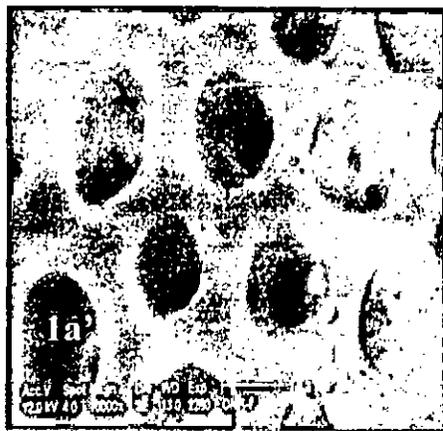
• 1b'; 2b'; 1b''; 2b'' : Vues de pores de support à base de GS-I<sub>A</sub> et GS-I<sub>B</sub> bruts et enrichis, grossis. x = 20 000 fois.



Quelques supports obtenus à base des échantillons de Sig GS-II<sub>A</sub>, GS-II<sub>B</sub>, GS-II<sub>C</sub> et leur texture de pores.

• 1a'; 2a'; 1a''; 2a''; 3a'' :  
Vues de pores de support à base de GS-II<sub>A</sub>, GS-II<sub>B</sub>, GS-II<sub>C</sub> bruts et enrichis, grossis. x = 10 000 fois.

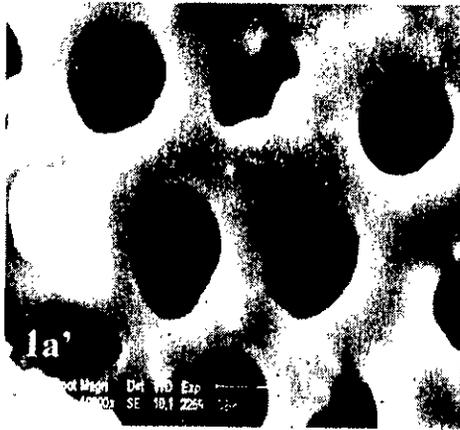
• 1b'; 2b'; 3b'; 1b''; 2b''; 3b'' :  
Vues de pores de support à base de GS-II<sub>A</sub>, GS-II<sub>B</sub>, GS-II<sub>C</sub> bruts et enrichis, grossis. x = 20 000 fois .



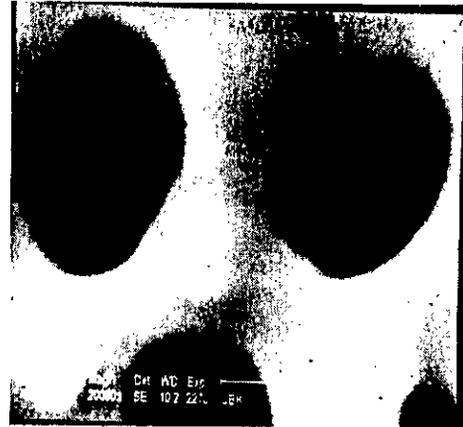
Quelques supports obtenus à base des échantillons de Mostaganem et leur texture de pores.

• 1a'; 2a'; 1a''; 2a''; 3a': Vues de pores de support à base de OMK-I, OMK-II, OGS bruts et enrichis, grossis. x = 10 000 fois.

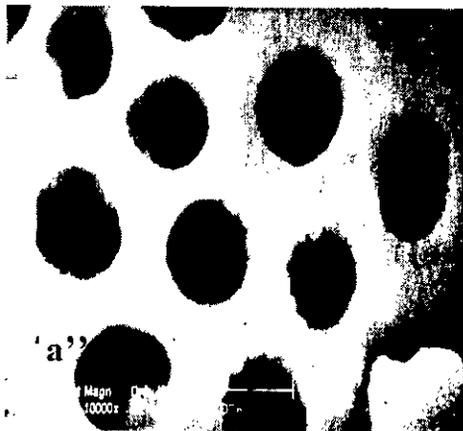
• 1b'; 3b'; 1b''; 2b''; 3b'': Vues de pores de support à base de OMK-I, OMK-II, OGS bruts et enrichis, grossis. x = 20 000 fois.



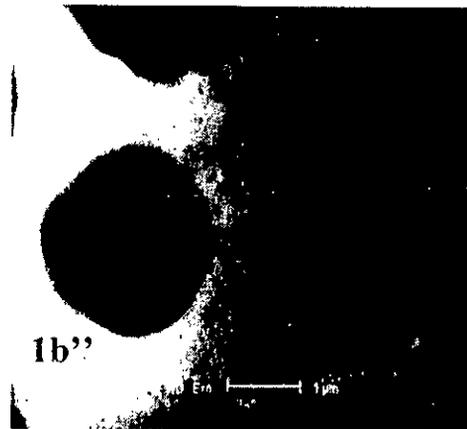
Quelques supports obtenus à base des échantillons de Mostaganem et leur texture de pores.



• **1a'**; **1a''**: Vues de pores de support à base de OBK brut et enrichi, grossis. x = 10 000 fois.



• **1b'**; **1b''**: Vues de pores de support à base de OBK brut et enrichi, grossis. x = 20 000 fois.



Le traitement enrichissant ne semble pas affecter l'architecture des pores. Par contre, l'incidence du lavage à l'acide de nos échantillons semble se traduire par un accroissement du volume des pores, voire de la porosité. Ce qui laisse penser que ce traitement a donc permis l'élimination des oxydes métalliques qui sont, rappelons-le, des sites actifs gênants pour l'application en chromatographie envisagée.

Les supports ainsi obtenus sont d'apparence homogène et peuvent être classés dans le groupe des supports blancs, puisque les pores sont assez larges.

#### V.4.4-Analyse porosimétrique des échantillons de supports obtenus

Afin de caractériser les propriétés physiques des supports produits et l'influence des traitements subis par nos échantillons de diatomites, nous avons eu recours à l'analyse porosimétrique en utilisant le même appareillage et protocole opératoire que précédemment. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XIII. Il faut préciser que ses valeurs ont été mesurées avant le broyage des supports pour la préparation des colonnes chromatographiques.

**Tableau XIX:** Analyse porosimétrique des échantillons de supports à base de kieselguhrs algériens

Echantillon	Masse (g)	$\delta$ ( $m^2/g$ )	$d_T$ (g/mL)	$d_o$ (g/mL)	$\varnothing_v$ ( $\mu m$ )	$\varphi$ (%)	$V_i$ (mL)
GS-I' <sub>A</sub>	0,228	4,9	0,493	0,929	5,095	47,02	0,217
GS-I'' <sub>A</sub>	0,480	0,4	0,629	1,059	5,856	40,58	0,309
GS-I' <sub>B</sub>	1,332	4,2	0,594	1,689	14,406	54,34	0,938
GS-I'' <sub>B</sub>	1,539	8,4	0,731	1,489	12,936	51,12	1,081
GS-II' <sub>A</sub>	0,629	8,8	1,559	1,831	17,850	36,60	0,200
GS-II'' <sub>A</sub>	0,405	8,7	1,163	1,743	28,105	33,26	0,116
GS-II' <sub>B</sub>	0,335	6,4	0,693	1,230	10,389	43,66	0,211
GS-II'' <sub>B</sub>	1,884	4,9	0,819	1,029	3,907	20,42	0,461
GS-II' <sub>C</sub>	0,403	11,6	0,838	1,518	10,857	44,81	0,215
GS-II'' <sub>C</sub>	1,641	5,7	0,869	1,940	12,506	55,16	1,041
OMK-I'	1,267	4,8	0,594	1,257	3,915	61,08	1,302
OMK-I''	0,124	3,9	0,396	0,896	3,672	55,75	0,174
OMK-II'	0,910	0,08	1,421	1,574	24,879	35,42	0,317
OMK-II''	1,551	3,4	1,377	2,469	39,789	59,88	0,938
OGS'	0,491	0,3	0,59	0,703	3,655	17,99	0,153
OGS''	0,561	6,2	0,941	1,688	19,382	44,25	0,264
OBK'	0,315	7,1	0,565	1,259	11,359	55,14	0,308
OBK''	0,321	5,8	0,636	1,418	3,672	55,14	0,278

Echantillon' = support à base de kieselguhr brut

Echantillon'' = support à base de kieselguhr enrichi

Les valeurs du tableau XIX semblent confirmer les résultats obtenus précédemment par diffraction-RX et par microscopie électronique à balayage. Ces valeurs révèlent que la calcination en présence de fondants a donné des résultats conformes à ceux attendus. En effet, le mélange eutectique de carbonates de sodium et de potassium agit comme fondant pour lier chacun des «squelettes» de diatomées en agrégats, donnant ainsi des particules plus grosses, en même temps qu'il réduit la surface spécifique à  $1m^2/g$  environ; ceci représente le quart de la valeur obtenue avec les supports colorés [78]. Ainsi, nous notons, une diminution générale de surface spécifique  $\delta$ , de porosité  $\varphi$ , et du volume d'intrusion du mercure  $v_i$  soit le volume réel des pores. En outre, on peut relever un accroissement de la densité totale  $d_T$  et de diamètres moyen des pores  $\varnothing_v$ . Enfin, la valeur du diamètre moyen des pores de nos supports reste synonyme de pores larges.

Le diamètre moyen des pores des supports du commerce (Chromosorb W de qualité Johns-Manville) inscrit sur l'étiquette soit  $0,6-0,7\mu m$ , est en deçà des valeurs de nos échantillons à l'exception des supports GS-I'<sub>A</sub>, GS-I''<sub>A</sub>, GS-II''<sub>B</sub>, OMK-I', OMK-I'', OGS' et OBK''. Cependant, pour certains supports commerciaux, l'expérience montre qu'il ne faut pas toujours se fier à ce qui est inscrit sur l'étiquette et que l'écart est souvent plus large que celui indiqué [10].

#### V.4.5-Analyse par spectroscopie d'émission inductive et d'absorption atomique des supports obtenus.

L'analyse chimique des supports obtenus à partir de nos échantillons a été menée à l'aide des spectrométries d'émission inductive et d'absorption atomique avec des appareils Hilger Analytical, modèle ICP 2500 et Perkin Elmer 800B entièrement automatisés. Les résultats sont consignés dans le tableau XX suivant.

**Tableau XX** : Analyse chimique des supports obtenus à partir de kieselguhrs algériens

Composés Echantillon	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O (%)	PAF (%)	Total (%)
GS-I <sup>''</sup> <sub>A</sub>	94,56	1,20	0,10	0,04	-	0,08	0,69	0,38	1,07	2,80	99,85
GS-I <sup>''</sup> <sub>A</sub>	94,65	1,15	0,11	0,04	-	0,06	0,64	0,38	1,02	2,79	99,82
GS-I <sup>''</sup> <sub>B</sub>	94,60	1,20	0,11	0,03	-	0,08	0,84	0,32	1,16	2,60	99,78
GS-I <sup>''</sup> <sub>B</sub>	94,71	1,30	0,14	0,03	-	0,10	0,76	0,36	1,12	2,40	99,80
GS-II <sup>''</sup> <sub>A</sub>	94,86	1,10	0,15	0,02	-	0,06	0,82	0,34	1,26	2,35	99,70
GS-II <sup>''</sup> <sub>A</sub>	94,48	0,80	0,08	0,02	-	0,05	1,69	0,38	1,07	2,36	99,86
GS-II <sup>''</sup> <sub>B</sub>	93,31	2,12	0,36	0,05	-	0,18	0,86	0,30	1,16	2,61	99,78
GS-II <sup>''</sup> <sub>B</sub>	93,52	1,91	0,33	0,05	-	0,13	0,92	0,31	1,23	2,68	99,85
GS-II <sup>''</sup> <sub>C</sub>	94,14	1,40	0,20	0,03	-	0,06	0,78	0,34	1,12	2,93	99,88
GS-II <sup>''</sup> <sub>C</sub>	94,19	1,11	0,23	0,03	-	0,08	0,92	0,33	1,15	2,91	99,80
OMK-I <sup>''</sup>	94,81	1,47	0,06	0,04	-	0,06	0,72	0,36	1,08	2,10	99,62
OMK-I <sup>''</sup>	94,83	1,57	0,11	0,03	-	0,06	0,84	0,31	1,15	2,00	99,75
OMK-II <sup>''</sup>	91,26	3,68	0,80	0,07	-	0,10	0,83	0,66	1,49	2,45	99,85
OMK-II <sup>''</sup>	91,48	3,78	0,85	0,07	-	0,10	0,77	0,64	1,41	2,04	99,73
OBK <sup>''</sup>	94,19	2,20	0,20	0,05	-	0,08	0,62	0,28	0,90	2,24	99,86
OBK <sup>''</sup>	94,00	2,19	0,20	0,05	-	0,08	0,82	0,29	1,11	2,20	99,83
OGS <sup>''</sup>	92,62	3,17	0,59	0,07	-	0,08	0,28	0,83	1,11	2,10	99,74
OGS <sup>''</sup>	92,37	3,28	0,60	0,07	-	0,05	0,64	0,80	1,54	2,00	99,81
Chro. W	88,90	4,00	1,60	0,20	0,60	0,60	-	-	3,60	-	-

Chro. W= Chromosorb W.

Les valeurs du tableau XX semblent en adéquation avec les résultats obtenus précédemment.

La caractérisation de nos supports montre que leur teneur en silice est plus importante que celui du Chromosorb W du commerce. Ils sont de faibles contenances en aluminates et autres oxydes métalliques en général. Cela laisse supposer que ces oxydes métalliques font partie intégrante de la structure cristalline de l' $\alpha$ -cristobalite formée par calcination[79]. En outre, les teneurs insignifiantes en oxydes métalliques de nos échantillons augurent-elles de supports inertes comparables à ceux du commerce.

#### V.4.6-Conclusion

Le meilleur rapport de conversion par calcination des phases minérales du contenu de nos échantillons suggère une teneur de 5% d'imprégnation en fondants pour la totalité des échantillons à l'exception de OMK-II, OGS et OBK de Mostaganem. Ces derniers échantillons ne permettent un meilleur rapport de conversion en  $\alpha$ -cristobalite qu'à une teneur d'imprégnation à 7,5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ .

La caractérisation montre que la composition des phases et le degré de cristallisation des supports obtenus à base de nos échantillons de diatomite sont comparables à ceux du commerce. En outre, il n'y a pas de différences de qualités entre les supports obtenus à partir d'échantillons calcinés de kieselguhr enrichi avec ceux obtenus à partir de kieselguhr non enrichi.

L'examen des kieselguhrs traités révèle que le traitement enrichissant ne semble pas affecter l'architecture des pores. Par contre, l'incidence du lavage à l'acide de nos échantillons semble se traduire par un accroissement du volume des pores, voire de la porosité. Cela laisse supposer que ce traitement a permis l'élimination des oxydes métalliques qui sont des sites actifs gênants pour l'utilisation envisagée pour nos produits.

Finalement, les supports préparés sont d'apparence homogène et peuvent être classés dans le groupe des supports chromatographiques blancs, puisque les pores sont assez larges.

## Chapitre Sixième

Application des supports obtenus à  
la chromatographie en phase gazeuse : prépara-  
tion de colonnes remplies et essais de séparation

## VI- Application des supports obtenus à la chromatographie en phase gazeuse : préparation de colonnes remplies et essais de séparation

Si les méthodes d'analyse physico-chimique développées précédemment nous apportent des renseignements précieux sur la nature et la composition des supports préparés, elles ne nous permettent pas, en aucun cas, de prévoir leur comportement chromatographique (temps de rétention, séparation de mélanges,...). Des tests chromatographiques restent donc indispensables pour déterminer les qualités analytiques des supports obtenus. Ainsi, cette étude est entreprise afin d'évaluer nos matériaux et d'en tester leurs performances en tant que support chromatographique, et cela en prenant en compte tous les facteurs susceptibles d'influer positivement ou négativement sur l'efficacité de la séparation. Il est utile de rappeler ici, l'équation de Van Deemter qui traduit la variation de la hauteur équivalente à un plateau théorique ( $h$ ) en fonction de la vitesse linéaire du gaz vecteur.

$$h = A + \frac{B}{\bar{u}} + C \cdot \bar{u} \quad (16)$$

Examinons chacun des termes de l'équation de Van Deemter :

où  $A$  = terme de diffusion tourbillonnaire "Eddy" qui vaut  $2\lambda \cdot d_p$ .

Les molécules du gaz vecteur peuvent emprunter, dans le lit de particules qui remplissent la colonne, plusieurs parcours, chacun de longueur différente. Il s'ensuit un élargissement du pic de sortie, dépendant de la dimension des particules constituant le remplissage, de leur forme et de la manière dont elle sont entassées dans la colonne.

Le terme  $A$  ne dépend pas seulement du débit de la phase mobile, mais des caractéristiques des particules et croît avec leur diamètre. Une manière de diminuer cette diffusion consiste donc à diminuer le diamètre des particules. On est cependant limité dans ce sens par l'augmentation de  $\lambda$  (constante mesurant l'irrégularité du remplissage) qui en résulte ainsi que par l'augmentation du rapport pression d'entrée/pression de sortie qu'on a intérêt à maintenir le plus possible de 1. Nous avons, en ce qui nous concerne, limité notre granulométrie à la fraction 100/120 mesh, qui est une granulométrie usuelle pour les supports en chromatographie en phase gazeuse.

Le terme  $B$  exprime la diffusion longitudinale et rend compte de l'influence de la diffusion des molécules ( $B = 2\gamma \cdot D_G$ ) dans la direction de l'écoulement de la phase mobile.  $\gamma$  est appelé facteur de tortuosité ou facteur d'obstruction, il représente l'influence de la colonne :

granulométrie des particules, régularité de remplissage, il est d'autant moins élevé que le cheminement des molécules est plus uniforme.

Le terme  $C$ , dû à la résistance au transfert de masse du soluté entre les deux phases, devient prépondérant lorsque le passage est trop rapide pour que l'équilibre soit atteint. Il représente les inégalités de passage des molécules d'une phase à l'autre :

- Dans la phase mobile, toutes les molécules ne sont pas entraînées à la même vitesse ; celle du milieu du flux progressent plus vite que celles se trouvant à l'extérieur créant, par ce fait même, des conditions de partage.

- Le contact phase mobile-phase stationnaire ne s'effectue pas partout de manière identique et il est bien évident que le trajet à l'intérieur des microvillosités du support est différent de celui se produisant à la surface.

- Lorsque la phase stationnaire est constituée par un liquide recouvrant des particules supports (SE-30 dans notre cas), les molécules une fois fixées dans la phase stationnaire sont situées à des distances différentes de la phase mobile et l'élution ne se fait pas partout à la même vitesse. Le temps de séjour dans la phase stationnaire est fonction du chemin à parcourir.

Tous ces phénomènes entraînent des retards aux établissements d'équilibre d'autant plus accentués que le débit de la phase mobile est plus rapide. Pour atténuer ces facteurs de résistance, il y a lieu de diminuer les distances à parcourir dans chaque phase en réduisant le diamètre des particules, l'épaisseur de la phase stationnaire (nous avons limité le taux d'imprégnation de nos supports testés à 4 % de SE-30), ainsi qu'en utilisant une colonne régulièrement remplie et bien tassée.

Les caractéristiques indispensables pour un support sont la porosité, la stabilité et l'inertie, afin de permettre le greffage ou l'imprégnation de la phase stationnaire. Les groupements silanol ou siloxane des supports à base de silice ne pouvant être toujours entièrement masqués par les faibles taux de phases stationnaires utilisées, il devient nécessaire de les désactiver afin d'éviter les phénomènes d'adsorption se traduisant par des pics traînants.

A cet effet, nous avons sélectionné 4 supports différemment traités, OBK', OBK'', GS-I'B et GS-I''B, en provenance des gisements de Mostaganem et de Sig. Les deux premiers supports (OBK' et OBK'') sont préparés par imprégnation en fondants à 7,5 % et les deux autres

(GS-I<sub>B</sub> et GS-I'<sub>B</sub>) à 5% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ces supports ont subi une désactivation par silanisation et, après imprégnation avec SE-30, ont été utilisés pour la préparation de quatre colonnes remplies pour chromatographie en phase gazeuse. Les performances de ces colonnes ont été testées, en effectuant des essais de séparation d'un mélange d'hydrocarbures et d'un mélange d'alcools [75]. Ces tests de séparation ont été menés au Laboratoire d'Hétérochimie Organique - IRCOF, Université de ROUEN, France.

## **VI.1- Nature des supports obtenus**

Les supports obtenus sont poreux et de couleur blanche dans leur majorité à l'exception du support OMK-II qui est à ranger plutôt dans la catégorie des supports roses. Ils consistent en «squelettes» de diatomées composés de parois poreuses. En outre, ils résultent de l'imprégnation de terres diatomées à 5 ou 7,5% de mélange eutectique Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, et en chauffant le mélange dans un four à moufle à plus de 900°C. Les supports à base d'échantillons OMK-II OBK et OGS ont nécessité un taux d'imprégnation à 7,5% massique de fondants.

Le mélange eutectique de carbonates de sodium et de potassium agit comme fondant pour lier chacun des «squelettes» de diatomées en agrégats, donnant ainsi des particules plus grosses, en même temps qu'il réduit la surface spécifique à 1m<sup>2</sup>/ gramme environ; ceci représente le quart de la valeur obtenue avec les supports colorés [78]. Il faut noter que les supports colorés sont plus denses que les supports blancs et que dans une colonne remplie, nous sommes intéressés par la surface obtenue par unité de volume et non par unités de poids; la surface par centimètre cube n'est plus que le 1/6 pour le support blanc par rapport à celle du support coloré (1,88m<sup>2</sup>/cc et 0,29m<sup>2</sup>/cc respectivement pour le chromosorb P et le chromosorb W par exemple) [10]. Cependant, le problème majeur avec les supports blancs est qu'ils sont extrêmement fragiles; il suffit d'ailleurs de frotter avec un doigt dans le creux de la main un peu de chromosorb W pour se rendre compte que les grains sont vite écrasés en particules plus fines. Ceci est donc à prendre en considération dès lors qu'on procédera au traitement de nos supports et à leur imprégnation.

### **VI.1.1-Préparation des supports obtenus**

Les agrégats vitreux de supports préalablement séchés sont réduits à l'aide d'un mortier en agate, jusqu'à ce qu'une proportion élevée passe par tamisage à travers les ouvertures des tamis d'essai 250 (60 mesh), 180 (80mesh), 150 et 125 (120 mesh) µm. Il a été recueilli 8,00 g

de chaque échantillon dans la fraction 100/120 mesh. Les échantillons ainsi obtenus sont séchés à 100-110°C dans une étuve durant une nuit avant leur désactivation par silanisation.

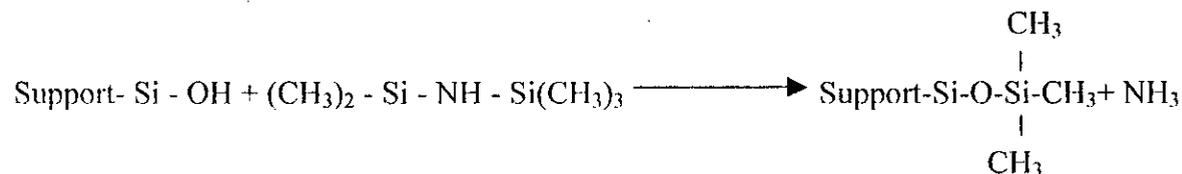
## VI.2-Désactivation des supports

Un support ne doit présenter aucune affinité particulière avec un soluté, en particulier avec ses hydrogènes libres. Cependant, il est possible de désactiver un support thermiquement, mais à condition que le support puisse supporter des températures élevées sans se fragmenter ou devenir sensibles aux chocs mécaniques [16].

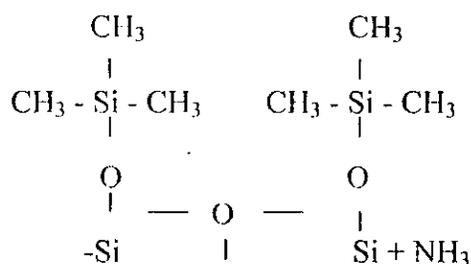
Le plus souvent il est fait recours à une désactivation chimique des supports avant de les imprégner. A cet effet, nous avons procédé, dans une première étape, au lavage de nos échantillons à l'acide chlorhydrique afin d'en éliminer les impuretés chimiques, telles que les oxydes  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ , qui se trouvent en surface des carapaces de diatomées. Il n'est pas question en effet d'éliminer ces constituants à l'intérieur de la structure siliceuse. Ce lavage acide aura donc pour avantage de libérer au maximum les groupes Si-OH qui se trouvent en surface de la diatomée. Il aura d'autant plus d'importance que le support sera silanisé. Les groupements Si-OH du support peuvent donner des liaisons hydrogènes avec les solutés. On essaie de pallier à cette affinité support-soluté, en bloquant au moins les sites actifs Si-OH du support, et en éliminant au maximum les impuretés qui sont incluses dans la structure siliceuse de la diatomée. A cet effet, nous avons procédé à la silanisation de nos supports à l'aide des réactifs habituels TMCS et HMDS.

### VI.2.1- Désactivation des supports par silanisation à l'HMDS/TMCS.

La silanisation a pour objet de substituer l'hydrogène des groupes silanol Si-OH par des groupes silyl provenant de réactifs silylants. Les réactifs les plus utilisés sont le DMCS ou diméthyl-dichlorosilane et l'HMDS ou Hexaméthylidisilazane. Pour le traitement à l'HMDS, la réaction s'écrit pour un groupe O-H isolé:



Pour deux groupes hydroxylés adjacents on a alors :



Support

Il n'y a plus alors d'hydrogène libre et l'on a obtenu un support incapable théoriquement de donner des liaisons hydrogène avec un soluté quelconque [78].

### VI.2.2 - Protocole de silanisation

La silanisation doit s'effectuer sur de faibles quantités de support car il est important de pouvoir éviter au maximum le contact avec l'humidité atmosphérique, surtout si l'on traite au DMCS.

05 grammes de support sont versés doucement dans un Erlen ou une fiole à vide contenant 20 mL de toluène bidistillé à 5% (v/v) d'HMDS et 1% (v/v) TMCS. Les réactifs utilisés sont de qualité analytique de marque E. Merck. L'opération est menée de manière à ce que la surface du liquide dépasse de 1cm environ la surface supérieure du support. Il faut ensuite laisser reposer 10 minutes environ, puis procéder à un premier dégazage: cela a pour but d'éliminer les microbulles d'air emprisonnées par la solution toluénique et les microvillosités du support. Ce premier dégazage doit être léger, c'est à dire qu'on doit créer une dépression n'excédant pas 40 cm de mercure, tout en agitant lentement le support dans le flacon (faire décrire à ce dernier un cercle de 20cm environ de diamètre à la cadence de 1 tour par seconde et ce, pendant une minute. On laisse reposer 10 minutes et on recommence ainsi trois fois en augmentant à chaque fois le vide pour atteindre 10cm de mercure résiduel au dernier dégazage. Le réactif silylant est ainsi en contact intime avec toute la surface du support. Laisser en contact une nuit à température ambiante, à l'abri de l'humidité: boucher le flacon avec un bouchon rodé en verre ou en Téflon. En principe un contact de deux heures suffit. Verser le support dans un entonnoir à verre fritté (calibre n°2) et veiller à ce que le support soit toujours surmonté d'une couche de solution de toluène. Rincer aussitôt avec 10 ml de toluène par deux fois. Lorsque le support a été rincé au toluène, on le place 02 heures à 120°C dans une étuve ventilée. Le support est alors prêt à être imprégné de phase stationnaire.

### VI.3-Imprégnation au SE-30 des supports obtenus

L'imprégnation vise à répartir la phase stationnaire en film mince sur un support chromatographique dans les colonnes remplies. La phase stationnaire, qui est un liquide(ou gomme,...) peu volatil, doit présenter une affinité différente envers les composants de l'échantillon à séparer, afin que leurs temps de rétention ne soient pas les mêmes et qu'ils arrivent séparément au détecteur. Cette affinité dépend des forces d'interaction soluté-solvant. Si la phase stationnaire doit être stable et présenter une bonne perméabilité aux substances analysées, le succès de la séparation dépend pour une grande part du choix de cette phase stationnaire. Il existe nombre de phases stationnaires commerciales fort intéressantes pour préparer des colonnes remplies. Mais leur utilisation pour toute séparation est subordonnée à la correspondance des phases stationnaires avec leurs propriétés. Nous nous bornerons aux températures limites d'emploi en utilisation continue, indiquée entre crochets, telles qu'elles sont données dans les catalogues commerciaux. Nous avons préféré les polydiméthylsiloxanes qui sont des phases stationnaires très couramment utilisées à cause de leur gamme de température d'emploi remarquablement étendue. Leur polarité est très faible. Il s'agit de la phase stationnaire SE-30 [-30 à 350 °C]. Leur tenue à haute température permet l'analyse de produits lourds et même la possibilité d'évaluer la polymérisation des huiles de friture [80].

Après quelques essais préliminaires, nous avons opté pour un taux d'imprégnation de de 4 %. Des tests de séparation d'un mélange d'alcools et d'hydrocarbures menés en utilisant des taux d'imprégnation de 2 ; 2,5 ; 3 et 4% ont donnés, les mêmes résultats.

La préparation de la solution de SE-30 à 4% a nécessité la dissolution de 160 mg de SE-30 (produit E. Merck), dans 50 mL de Chloroforme bidistillé. Après dissolution complète de la phase stationnaire à imprégner, 4 g de support préalablement silanisé est versé en pluie tout en agitant lentement le support dans le flacon à la cadence de 1 tour par seconde et ce, pendant une minute. L'ensemble est soumis à évaporation sous-vide et sans chauffage sur évaporateur rotatif de marque Rotavapor à une vitesse minimale vu la fragilité des grains de supports, ces derniers étant du type blanc, très sensibles aux chocs mécaniques. Au terme de l'évaporation, le produit obtenu est chauffé progressivement vers 40 °C afin d'éliminer totalement le chloroforme, puis laissé refroidir.

## **VI.4-Préparation des colonnes chromatographiques remplies**

Quatre tubes en inox de colonnes usagées pour CPG, de longueur 1m, de diamètres interne de 2 mm et externe de 3 mm, ont été redressés et vidés de leur remplissage après avoir retiré les tampons de laine de verre obturant les extrémités. L'évidement de remplissage ancien a été mené à l'aide de chocs et de vibrations répétés tout en utilisant de l'air comprimé pour effectuer de brusques compressions et dépressions. Les tubes ainsi vidés ont été rincés intérieurement au chloroforme, séchés à l'air comprimé et entreposés pendant une nuit dans une étuve à 100-110 °C.

Après l'imprégnation des supports, à base de OBK', OBK'', GS-I'B et GS-I''B et leur maintien durant une nuit dans une étuve à 100-110 °C, nous avons tamisé le remplissage afin d'éliminer les agglomérats et les fines.

Pour les supports de granulométrie 100/120 mesh, le remplissage est réalisé par une méthode dite sèche et que nous décrivons ci-dessous. Cette méthode permet d'éviter toute activation susceptible de se produire.

### **VI.4.1-Protocole de remplissage des colonnes**

Colonne déroulée, laine de verre en bout, on tire au vide à l'aide d'une trompe à eau (~12 mmHg). Par l'extrémité supérieure, le support imprégné est introduit par petites fractions à l'aide d'un entonnoir. Les tubes sont ainsi remplis jusqu'à refus tout en tapotant légèrement avec un objet dur le long de la colonne, mais sans prolonger excessivement les vibrations. L'excès de vibration donnerait des fines indésirables. La masse du remplissage dans la colonne déterminée par différence de pesée est de 4,00 g par chaque colonne. Après retrait de l'entonnoir et de la précolonne, nous avons chassé d'une pichenette un peu de remplissage pour le remplacer avec un petit tampon de laine de verre. La colonne est enfin bobinée dans un diamètre approprié. Chaque colonne ainsi obtenue est étiquetée.

### **VI.4.2- Conditionnement**

Il est nécessaire de conditionner la colonne en l'amenant progressivement à une température proche du maximum d'emploi, sous courant de gaz vecteur, pour chasser les traces de solvant d'imprégnation et les impuretés de la phase stationnaire. Cette maturation est effectuée dans un chromatographe commercial muni d'un détecteur à ionisation de flamme du type Girdel Sé-

rie 30. La colonne ainsi préparée est reliée au chromatographe sans la brancher au détecteur pour éviter son encrassement durant le conditionnement. La colonne est montée de sorte que le gaz vecteur (azote) parcourt la colonne dans le sens de remplissage. Chaque colonne préparée a été conditionnée et maturée pendant 24 heures sous une pression de 1 bar d'azote (gaz vecteur), à 300°C.

## VI.5- Essais de séparation

Les tests de séparation des colonnes préparées ont été développées pour tenter d'évaluer les performances de nos supports, et de déceler la présence ou l'absence d'adsorption parasite de la forme des pics. En effet la non symétrie des pics est un indice que les phénomènes d'adsorption par le support ont lieu.

A l'inverse, un pic symétrique et gaussien laisse supposer que la distribution entre les deux phases se fait de manière régulière et que la relation  $C_s = K_D.C_m$  (27)

où  $C_s$  est la concentration de la phase stationnaire,

$C_m$  est la concentration de la phase mobile,

$K_D$  est le coefficient de distribution,

est toujours vérifiée.

En réalité, la distribution est rarement parfaitement régulière surtout lorsqu'interviennent des phénomènes d'adsorption ou lorsque les quantités à chromatographier sont très importantes. Dans ces cas, le partage et la migration sont modifiés et les tracés ne sont plus symétriques.

Il est possible de démontrer par le calcul que la vitesse de migration d'une substance par rapport à celle de la phase mobile pendant le même temps est liée à la concentration de l'équation différentielle :

$$\frac{\delta x / \delta t}{\delta V / \delta t} = \frac{1}{P + f'(C_s)} \quad (28)$$

$\delta x / \delta t$  : représente la distance  $\delta x$  de la colonne traversée pendant le temps  $\delta t$ . C'est-à-dire la vitesse de déplacement de la substance.

$\delta V / \delta t$  : représente le volume de la phase mobile traversant la colonne pendant le temps  $\delta t$ .

C'est-à-dire la vitesse de déplacement de la phase mobile.

$P$  : facteur dépendant des caractéristiques de la colonne.

$f'(C_S) = \frac{dC_S}{dC_M}$  est la dérivée de la concentration de la substance dans la phase stationnaire par rapport à la concentration de la substance dans la phase mobile.

Cette formule, établissant une relation entre la migration et la concentration, entraîne des conséquences pratiques très importantes. En effet, lors du dépôt d'une substance sur une colonne chromatographique, celui-ci ne peut être rigoureusement uniforme et il est utile de prévoir l'influence, sur le chromatogramme, de cette inévitable irrégularité.

1) Lorsque la distribution est linéaire,  $K_D$  est une constante d'où :

$$\frac{\delta x / \delta t}{\delta V / \delta t} = \frac{1}{P + K_D} \quad (29)$$

donc  $f'(C_S) = K$  est une constante.

Dans ce cas, la concentration n'intervient pas et la vitesse de déplacement de la substance est la même en tout les points de la colonne : le déplacement uniforme se traduit par un pic symétrique et gaussien.

2) lorsqu'interviennent des phénomènes d'adsorption les isothermes de distribution ne sont plus linéaires, mais varient en fonction de la concentration comme l'exprime la loi de Freundlich :

$$C_S = K C_M^\alpha \quad (30)$$

$\alpha$  : étant une constante dépendant de la substance, de l'adsorbant, et de la phase mobile.

Deux cas peuvent alors se rencontrer :

a) Si les isothermes sont concaves par rapport à l'axe des abscisses.

-  $\alpha$  est inférieur à 1

$$f'(C_S) = \alpha K_M C_M^{\alpha-1} = \frac{\alpha K}{C_M^{1-\alpha}} \quad (31)$$

Plus  $C_M$  est grand, c'est-à-dire plus la substance est concentrée dans la phase mobile, plus la dérivée  $f'(C_S)$  devient petite ce qui entraîne l'augmentation de la relation (28). Autrement dit, la migration devient plus importante et il s'ensuit que les points du chromatogramme où la concentration est plus élevée migrent plus vite que ceux où la concentration est la plus faible. La zone d'élution n'est donc plus régulière et se déforme.

En chromatographie par développement, les chromatogrammes présentent des traînées. En chromatographie d'élution, les pics présentent une branche ascendante plus étalée correspondant aux fractions les moins riches qui migrent plus lentement.

b) Si les isothermes sont convexes par rapport à l'axe des abscisses.

$\alpha$  est supérieur à 1

Ce cas, moins fréquent, est l'inverse du précédent : les vitesses de migration sont alors inversement proportionnelles aux concentrations.

Lorsqu'un pic n'est plus symétrique, cette asymétrie peut être exprimée par la comparaison des demi largeurs du pic mesurées à partir de la perpendiculaire abaissée du maximum sur l'axe des abscisses.

Pour des raisons pratiques inhérentes à la difficulté de déterminer avec précision la largeur d'un pic à sa base, les mesures sont réalisées sur une parallèle à l'axe des abscisses au 1/10 ou 1/20 de la hauteur du pic. La figure 14 traduit l'asymétrie d'un pic.

Deux modes d'expression sont couramment utilisés : facteur d'asymétrie, rapport entre les deux demi largeurs à 1/10 de la hauteur du pic  $OB'/OA'$ , ou facteur de symétrie, en se référant au 1/20 de la hauteur du pic. C'est alors le rapport  $b_{0,05}/2A$  ou  $b_{0,05} = AB$  et  $A=OA$ .

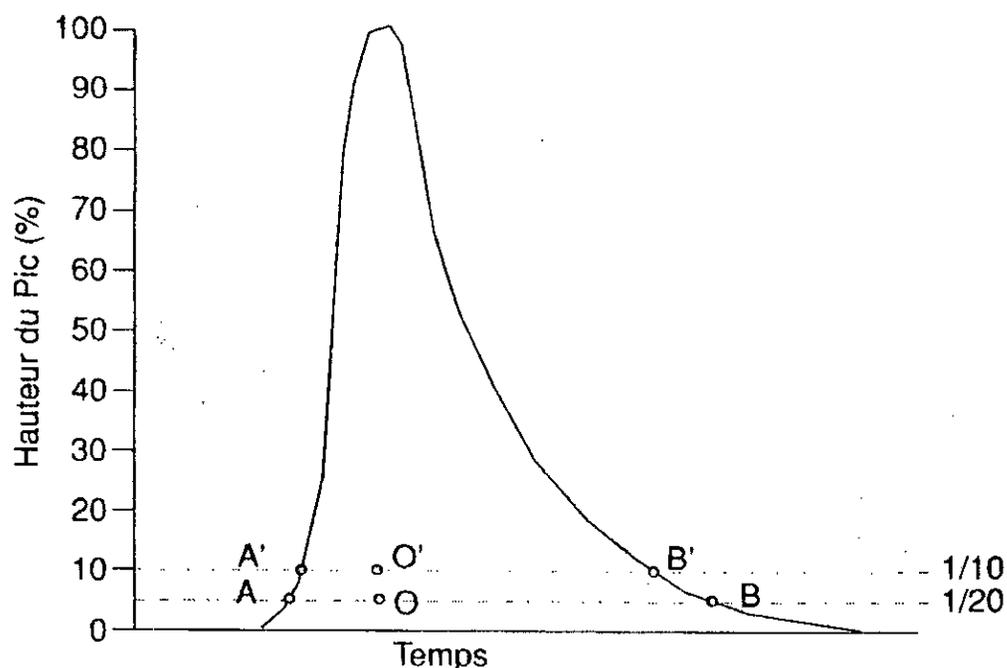


Figure 14 : . Asymétrie d'un pic. [81]

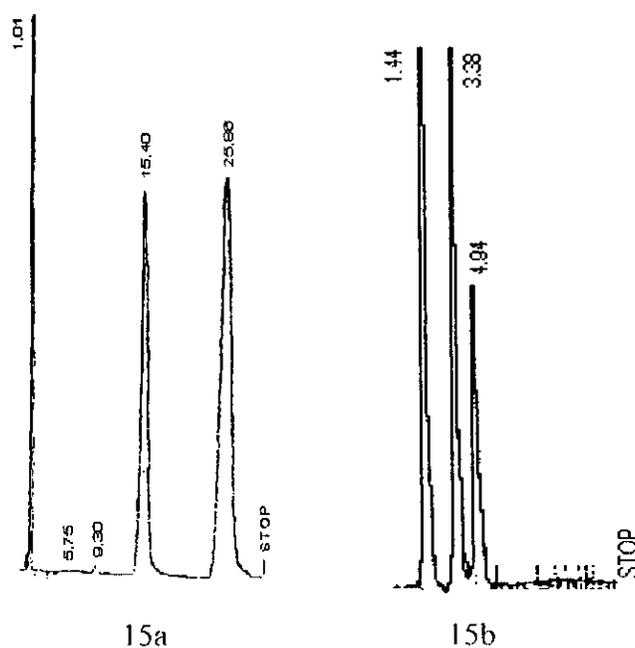
### VI.5.1- Appareillage

La qualité de nos supports chromatographiques a été évaluée avec un chromatographe commercial muni d'un détecteur à ionisation de flamme du type Girdel série30 couplé à un inté-

grateur HP 33944. L'azote est le gaz vecteur utilisé à  $P= 1,3 \text{ atm}$  . Les températures de chauffage des colonnes remplies de support, lors de la séparation des mélanges d'alcools, sont respectivement  $140^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$  (colonnes OBK) et  $110^{\circ}\text{C}$  (colonnes GS-I<sub>B</sub>) .

### VI.5.2-Tests de séparation

Les tests de séparation par CPG ont été mené sur un mélange binaire C<sub>12</sub>+ C<sub>13</sub> dilué dans du pentane (1/3 v/v) et un autre mélange d'alcool. Les échantillons à séparer ont été injecté à l'aide d'une microsiringue. Le mélange de toluène/pentanol/ heptanone dilué dans du pentane a été séparé sur la colonne remplie de support OBK' [75]. Avec les colonnes remplies de support OBK'', GS-I<sub>B</sub> et GS-I''<sub>B</sub> nous avons séparé l'heptanol et l'octanol dans le méthanol. Les chromatogrammes correspondants sont donnés sur les figures 15, 16, 17 et 18. Le débit de l'azote, gaz vecteur, est de  $30\text{mL min}^{-1}$

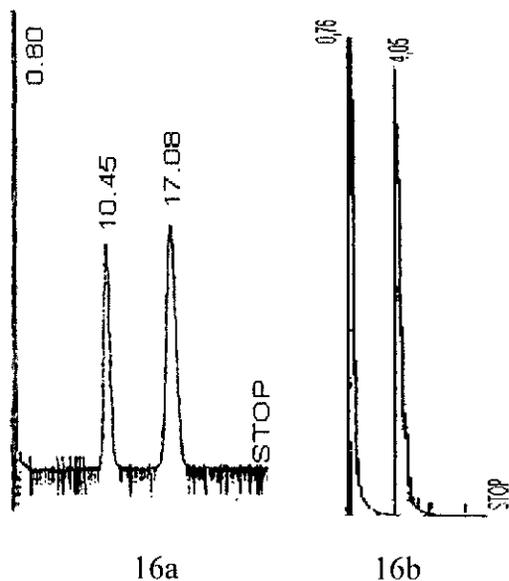


**Figure 15 :** Chromatogrammes obtenus sur support à base de kieselguhr OBK' [75]

Pics :

15a = 15,40 min : n-dodécane ; 25,86 min : n-tridécanne.

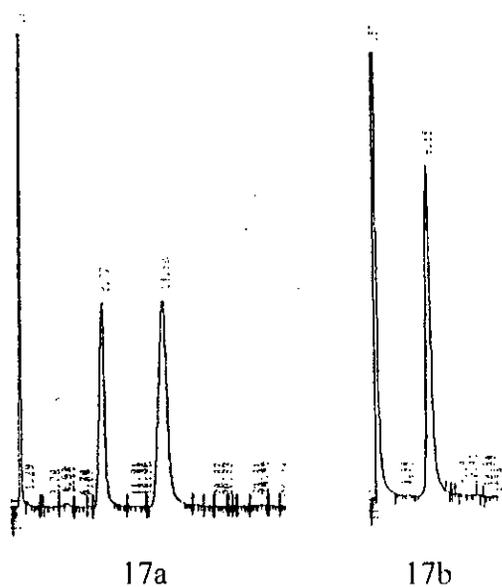
15b = 3,38 min : toluène/pentanol ; 4,94 min : heptanone.



**Figure 16 :** Chromatogrammes obtenus sur support à base de kieselguhr OBK'' [75]

Pics :

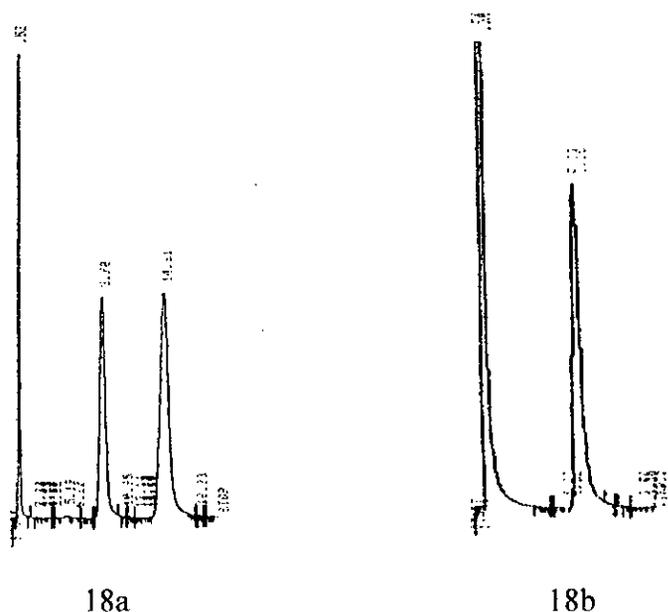
16a = 10,45 min : n-dodécane ; 17,08 min : n-tridécano.  
 16b = 4,05 min : heptanol.



**Figure 17 :** Chromatogrammes obtenus sur support à base de kieselguhr GS-I'B

Pics :

17a = 8,77 min : n-dodécane ; 14,80 min : n-tridécano.  
 17b = 6,15 min : heptanol.



**Figure 18** : Chromatogrammes obtenus sur support à base de kieselguhr GS-1''<sub>B</sub>

Pics : 18a = 8,78 min : n-dodécane ; 14,88 min : n-tridécane.  
 18b = 5,30 min : heptanol.

### VI.5.3-Résultats et Discussion

L'exploitation des chromatogrammes des figures 15, 16, 17 et 18 nous permettent d'établir les tableaux XXI.1 et XXI.2 ci-dessous.

**Tableau XXI.1** : Paramètres chromatographiques des deux supports à base de diatomite de Mostaganem\* [75]

Produits	Colonne OBK'				Colonne OBK''			
	$t_R$ min	r	N	As	$t_R$ min	r	N	As
n-Dodécane	15,40	1,727	1600	1,07	10,45	1,687	1180	1,12
n-Tridécane	25,86		1637	1,14	17,08		1226	1,08
Toluène/pentanol	3,38	1,804	742	1,10				
Heptanone	4,94		1073	1,20				
Heptanol					4,05		834	1,11

\* $t_R$  = temps de rétention absolu, r = temps de rétention relatif, N = nombre de plateaux théoriques, AS = facteur de symétrie. Longueur de la colonne : 1 mètre.

**Tableau XXI.2 : Paramètres chromatographiques des deux supports obtenus à base de diatomite de Sig\* .**

Produits	Colonne GS-I <sub>B</sub> '				Colonne GS-I <sub>B</sub> ''			
	t <sub>R</sub> min	r	N	As	t <sub>R</sub> min	r	N	As
n-Dodécane	8,77	} 1,74	1215	1,03	8,78	} 1,73	1163	1,07
n-Tridécane	14,80		1216	1,06	14,88		1170	1,14
Octanol	6,15	-	576	1,10				
Heptanol					5,30	-	782	1,08

\*t<sub>R</sub> = temps de rétention absolu, r = temps de rétention relatif, N = nombre de plateaux théoriques, AS = facteur de symétrie. Longueur de la colonne : 1 mètre.

Les chromatogrammes des figures 15, 16, 17 et 18 montrent qu'il n'y a pas de différences remarquables entre la qualité chromatographique de nos supports par rapport à ceux du commerce. On peut relever que les pics sont fins et symétriques avec un ordre d'élution identique. Les chromatogrammes des figures 14, 15 et 16, 17 suggèrent qu'il n'y a pas de différence de qualités entre le support à base du kieselguhr enrichi ou non enrichi. En outre, les supports préparés à base de diatomite différemment traitée de Mostaganem ou de Sig semblent présenter des performances similaires de séparation. Les temps de rétention obtenus sont du même ordre.

Les paramètres des tableaux XXI.1 et XXI.2 montrent qu'il n'y a pas de différences majeures entre les 04 supports étudiés. Les efficacités des colonnes sont convenables; les pics obtenus sont quasi symétriques. En outre, nous avons noté lors des essais préliminaires que l'efficacité des colonnes diminuée lorsque les solvants à séparer sont très concentrés. Enfin, les performances de séparation demeurent dans la limite de comparaison avec les supports du commerce.

## Conclusions

L'objectif de ce travail était de montrer la faisabilité de l'élaboration de supports chromatographiques à partir de la diatomite algérienne. Pour cela, nous avons entrepris de caractériser, dans une première étape, la matière première du point de vue de l'analyse chimique et structurale.

Plusieurs échantillons représentatifs des deux différents gisements étudiés ont été sélectionnés puis traités en vue de leur conférer les propriétés requises pour l'application envisagée.

Parmi celles-ci, les propriétés de surface et l'inertie sont fondamentales puisqu'elles conditionnent en majeure partie les performances de la séparation chromatographique.

Après avoir caractérisé nos échantillons par différentes techniques d'analyse (composition chimique, diffraction-RX, microscopie électronique à balayage et porosimétrie de mercure), nous avons opté pour un procédé de traitement incluant un broyage, un lavage à l'acide et une calcination à 900 °C.

Les résultats de l'analyse chimique des échantillons ont révélé une teneur en SiO<sub>2</sub> quelque peu faible par rapport aux valeurs généralement rencontrées dans les supports du commerce. Aussi, pour augmenter la teneur en silice, un enrichissement par une solution de silicates de sodium (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) et de carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a été effectué et le produit obtenu soumis au même traitement de lavage acide et de calcination.

Ce procédé a été inspiré par les travaux de Atanasov (1974) [13] qui a obtenu des supports chromatographiques de bonne qualité en partant de kieselguhrs Bulgares qui, contrairement à notre diatomite, contient une forte proportion (45 %) d'argiles du type montmorillonite. De ce fait, notre procédé a été grandement simplifié puisqu'il ne nécessite pas l'élimination de ces argiles.

A partir des minerais ainsi traités, la préparation de nos supports chromatographiques se fait en procédant aux étapes suivantes :

- Un lavage acide afin d'éliminer les oxydes minéraux qui sont des sites actifs indésirables. Ce lavage permet en outre d'augmenter le volume des pores, la porosité et le diamètre des pores.

- Une calcination en présence d'un mélange eutectique de fondants ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) afin de convertir la phase amorphe et  $\alpha$ -quartz de la silice en  $\alpha$ -cristobalite et de conférer ainsi au produit une cristallinité suffisante. En particulier, nous avons déterminé la concentration optimale de la teneur en fondants avec laquelle il faut opérer. Les échantillons en provenance de Sig ont nécessité une teneur en fondants de 5 % afin d'obtenir une bonne cristallinité, tandis que les échantillons OMK-II, OGS et OBK de Mostaganem ont nécessité une teneur de fondants de 7,5 %. Le degré de cristallinité est mesuré par la largeur à mi-hauteur du pic principal de l' $\alpha$ -cristobalite du diffractogramme.

Cette calcination s'accompagne par ailleurs, d'une diminution de la surface spécifique, de la porosité et du volume des pores ainsi que d'une augmentation du diamètre des pores.

A l'issue de tous ces traitements, l'examen des supports produits révèle que la structure principale des pores n'a pas été affectée. Les supports préparés sont d'apparence homogène et peuvent être classés dans le groupe des supports chromatographiques blancs, puisque les pores sont assez larges. En outre, les résultats de caractérisation montrent que les supports ainsi élaborés sont comparables à ceux du commerce. Enfin, il n'y a pas de différences de qualité entre les supports obtenus à partir des échantillons de kieselguhr enrichis et non enrichis.

Les essais de séparation chromatographique ont été ensuite menés à l'aide de colonnes remplies de nos supports préalablement silanisés et imprégnés d'une phase stationnaire apolaire du type gomme SE-30 à 4 %.

La silanisation consiste à substituer les groupements silanol polaires ( $\text{Si-OH}$ ) de la silice par des groupements apolaires ( $\text{Si-R}$ ) afin de désactiver la surface du support et d'obvier les phénomènes parasites d'adsorption responsables des traînées de pics.

Les essais de séparation ont porté sur des mélanges d'hydrocarbures et des mélanges d'alcools.

L'examen et l'exploitation des chromatogrammes obtenus à l'issue des séparations effectuées, montrent que :

- les pics sont fins et symétriques comme l'attestent les valeurs du facteur de symétrie AS (Asymmetry factor) proches de l'unité.

Ces valeurs du facteur de symétrie nous renseignent que nos supports ont acquis une bonne inertie, après avoir subi le traitement silanisant à l'HMDS et TMCS.

- au vu du nombre de plateaux théoriques élevé, s'agissant d'une colonne remplie, nous pouvons affirmer que nos colonnes présentent une efficacité convenable qui se traduit par ailleurs par la forme étroite des pics, gage d'une bonne séparation des solutés.

En comparant les résultats de séparation obtenus à l'aide des colonnes remplies respectivement de support enrichi et de support non enrichi, nous constatons qu'il n'y a pas de différence significative du point de vue de l'efficacité de la séparation, ce qui nous amène à conclure que le procédé d'enrichissement n'est pas indispensable pour nos diatomites. Cela ne peut avoir qu'une incidence positive sur le prix de revient du support à produire. Notons également, que l'absence quasi totale d'argiles dans nos kieselguhrs joue en faveur d'une valorisation à moindre coût du fait que leur élimination n'est plus nécessaire comme cela est le cas dans les minerais de diatomite contenant des argiles.

En conclusion, il ressort de notre étude que l'objectif d'élaboration de nouveaux supports à partir de diatomite algérienne a été atteint.

Les supports obtenus ont permis, une fois silanisés et imprégnés de phase stationnaire d'élaborer des colonnes de chromatographie en phase gazeuse d'une efficacité comparable à celle obtenue avec les colonnes du commerce.

Cette étude ouvre un large champ d'investigation et d'application à ces matériaux, tant dans le domaine des supports chromatographique qui est encore très vaste au vu du nombre d'applications possibles (Chromatographie planaire, Chromatographie liquide haute performance, etc.) que dans celui des diverses industries chimiques, pétrochimiques, métallurgiques, pharmaceutiques,...

## Bibliographie

## Références Bibliographiques

- [1] A.T. JAMES et A.J.P. MARTIN, *Biochem. J.*, **50**, 679 (1952).
- [2] M.J.E. GOLAY, *Theory and practice of Gas-Liquid Partition Chromatography with Coated Capillaries*, in *Gas-Chromatography*, V.J. COATES, H.J. NOEBELS, I.S. FAGERSON ed., Acad. Press, New York, pp. 1-13 (1958).
- [3] D.M. OTTENSTEIN, *J. Gas Chromatogr.*, **1**(4), 11-23 (1963).
- [4] D.M. OTTENSTEIN, *J. Gas Chromatogr.*, **6**, 129 (1966).
- [5] D.M. OTTENSTEIN, D.A. BARTELEY, *J. Chromatogr. Sci.* **9**, 673 (1971).
- [6] D.M. OTTENSTEIN, *J. Chromatogr. Sci.* **11**, 136 (1973).
- [7] R.K. GILPIN, M.B. MARTIN, S.S. YANG, *J. Chromatogr. Sci.* **24**, 410 (1986).
- [8] D.M. OTTENSTEIN, *J. Chromatogr. Sci.* **25**, 536 (1987).
- [9] T.G. ANDRONIKASHVILI, G.V. TSITSISHVILI, T.K. KVERNADZE, N.G. OKUDZHAVA, *J. Chromatogr.*, **406**, 145 (1987).
- [10] J. TRANCHANT, *Manuel Pratique de Chromatographie en phase gazeuse*, ed. MASSON, Paris, pp.186-216, (1995)
- [11] L. V. KARPOV, *Travaux de prospection détaillée effectuée sur les gisements de kieselguhr de Tallait dans la région de Sig, SONAREM*, Sidi-Belabbès, Juin (1979).
- [12] Y. BOULARAS, C. TEDJINI, *Etude géologique de l'occurrence de kieselguhr de Ouillis, ENOF*, Mostaganem, Juin (1998).
- [13] A. ATANASOV, *Nauchni.Tri-Plovdivski Univ.* **12**(3), 67 (1974) (Bulg.).
- [14] A. ATANASOV, G. SHTEREV, *Nauchni.Tri-Plovdivski Univ.* **12**(3), 75 (1974) (Bulg.).
- [15] A. ATANASOV, G. SHTEREV, *Khim.Ind.(Sofia)* **47**(2), 89 (1975) (Bulg.)
- [16] G. BLANDENET, Thèse de Doctorat ès Sciences, Lyon (1965).
- [17] W. A. PETERS, *Ind. Eng. Chem.* **14**, 476 (1922).
- [18] A.J.P. MARTIN et R.L.M. SYNGE, *Biochem. J.* **35**, 1359 (1941).
- [19] J.I. VAN DEEMTER, F.J. ZUYDERWEG, A.KLIKENBERG, *Chem. Eng. Sci.*, **5**, 271 (1956).
- [20] J. BOHEMEN, J.H. PURNELL, *J. Chem. Soc.*, 360, (1961).
- [21] T. C. HUANG, F. J. F. YANG, C. H. KUO, *J. Chromatogr.*, **70**, 13 (1972).

- [22] J. R. CONDER, C.L. YOUNG, *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, Edition John Wiley & Sons, New York, (1979), pp. 531 -546.
- [23] J.F.K. HUBER, H.H. LAUER, H. POPPE, *J. Chromatogr.*, **112**, 377 (1975).
- [24] J.R. CONDER, S.H. LANGER, *Anal. Chem.* **39**, 1461 (1967).
- [25] S.T. SIE, W. VAN BEERSUM, G.W.A. RIJNDERS, *Sep. Science*, **1**, 459 (1966).
- [26] R.L. MARTIN, *Anal. Chem.*, **33**, 347 (1961).
- [27] D.E. MARTIRE, R.L. PECSOK, J.H. PURNELL, *Nature*, **203**, 1279 (1964).
- [28] P. URONE, J.F. PARCHER, *Anal. Chem.*, **38**, 270 (1966).
- [29] J.R. CONDER, *Anal. Chem.*, **48**, 917 (1976).
- [30] J. SERPINET, *Anal. Chem.*, **48**, 2264 (1976).
- [31] L. MATHIASSEN, J.A. JÖNSSON, *J. Chromatogr.*, **179**, 7 (1979).
- [32] L. MATHIASSEN, J.A. JÖNSSON, Z. SUPRYNOWICZ, *J. Chromatogr.*, **207**, 69 (1981).
- [33] C. DEVILLEZ, C. EON, G. GUIOCHON, *J. Coll. Interface Sci.*, **49**, 232 (1974).
- [34] B.L. KARGER, A. HARTKOPF, *Anal. Chem.*, **40**, 215 (1968).
- [35] J. SERPINET, M. GRIFFON DU BELLAY, in *séparation Immédiate et Chromatographie 1961*. J. Tranchant éd., Editions du GAMS, Paris, pp. 307-318, (1962).
- [36] G. BLANDENET, J.P. ROBIN, *J. Gas Chromatogr.* **2**, 225 (1964).
- [37] J.R. CONDER, D.C. LOCKE, J.H. PURNELL, *J. Phys. Chem.*, **73**, 700 (1969).
- [38] D.F. CADOGAN, JR. CONDER, D.C. LOCKE, J.H. PURNELL, *J. Phys. Chem.*, **73**, 708 (1969).
- [39] V.G. BEREZKIN, V.M. FATEYEVA, *Chromatographia*, **4**, 19 (1971).
- [40] V.G. BEREZKIN, V.M. FATEYEVA, *J. Chromatogr.*, **58**, 73 (1971).
- [41] V.G. BEREZKIN, *J. Chromatogr.*, **65**, 227 (1972).
- [42] C. EON, A.K. CHATTERJEE, B.L. KARGER, *Chromatographia*, **5**, 28 (1972).
- [43] A.V. KISELEV, preprints. Congrès de Brighton, pp. 118, Sept. (1964).
- [44] A. KOURINI, Thèse de Doctorat ès Sciences, Lyon (1978).
- [45] K. NAITO, N. Ohwada, S. Moriguchi, S. Takei, *J. Chromatogr.*, **330**, 193 (1985).
- [46] J. SERPINET, *Chromatographia*, **8**, 18 (1975).
- [47] B.G. BELENKY, A.I. RUSANOV, L.D. TURKOVA, *J. Chromatogr.*, **80**, 147 (1973).

- [48] G. Untz, J. SERPINET, *J. Chimie Phys.*, **73**, 912 (1976).
- [49] V.G. BEREZKIN, C. EON, G. GUIOCHON, *Bull. Soc. Chim. France*, **94**, (1975).
- [50] A.T. JAMES, A.J.P. MARTIN, *Analyst.*, **77**, 915 (1952).
- [51] R.K. ILER, *The Colloid Chemistry of Silica and silicates*, Cornell Univ. Press. Ithaca, pp. 238 New York, (1955).
- [52] R.G. SCHOLZ, W.W. BRANDT, *Gas Chromatographic*, edit. N. BRENNER, J.E. CALLIN, M.D. WEISS, pp. 07, Academic Press, (1962).
- [53] V. FILIMONOV, A. TERENCEV, *Hydrogen Bonding*, D. HADZI edit., pp. 545, Pergamon Press, New York, (1959).
- [54] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, pp.449, Cornell Univ. Press, New York, (1960).
- [55] D.G. DOBAY, Y. FU, F.E. BARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 308 (1951).
- [56] Anon. *Chem. Eng.*, july 16, pp. 50, (1962).
- [57] J.W. ASHLEY, C.N. REILLY, P. HURWITZ et L.B. ROGERS, *Anal. Chem.*, **34**, 1537 (1962).
- [58] M. DIMBAT, P.E. PORTER, F.H. STROSS, *Anal. Chem.*, **28**, 290 (1956).
- [59] W.J. Baker, E.W. Lee et R.F. Wall, *Gas Chromatography*, H. Nobels, R.F. Wall, and N. BRENNER, Eds. Academic Press, New York, (1961), pp. 21.
- [60] Bulletin technique Johns-Manville FF-121.
- [61] G.A. HOWARD et A.J.P. MARTIN, *Biochem. J.*, **46**, 532 (1950).
- [62] E.C. HORNING, MOSCATELLI, C.C. SWEELY, *Chem and Ind.*, 751 (1959).
- [63] J. BOHEMEN, S.H. LANGER, R.H. PERRET, J.H. PURNELL, *J. Chem. Soc.*, 244, (1960).
- [64] V. STADNICHENKO, I. BONDARENKO, *Rapport définitif sur les résultats des travaux de recherches effectuées sur les kieselguhrs dans la région de Mostaganem*, SONAREM, Sidi – Belabbès, Juin (1971).
- [65] A. PERRODON, Z. BOULAIN, *Etude géologique des bassins du néogène sublittoraux de l'Algérie occidentale*, Publications du Service de la carte géologique de l'Algérie, Bulletin n° 12, Alger, (1957).
- [66] J. VANDEN BROEK, *La Diatomite(kieselguhr), les diatomées et leurs emplois dans l'industrie*, Edition Société des silices fossiles de France, pp. . Paris. (1948).
- [67] O. HADJADJ-AOUL, *Rapport mission de prélèvements des échantillons de kieselguhrs dans les gisements de Tallait et de Ouillis*, ENP, Alger, Février (1993).

- [68] B. BELHOUADJEB, *Etude comparative entre l'exploitation à ciel ouvert et l'exploitation souterraine du gisement de Ouillis*, Mémoire de Fin d'Etudes, Dpt. Mines et Métallurgie, ENP, (1969).
- [69] Norme ASTM E-11-61.
- [70] G.W. BRINDLEY, G. BROWN, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, Eds. Mineralogical Society, London, (1980).
- [71] Fichiers JCPDS (ICDD) (Joined Committee on Powder-Diffraction Standards – International Center of Diffraction Data), sous logiciel PC-APD (Philips).
- [72] J-M. DORLOT, J-P. BAÏLON, J. MASOUNAVE, *Des Matériaux*, aux Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, Deuxième édit. Lavoisier Technique & Documentation, pp. 17-21, Paris, (1990).
- [73] B. HAMDI, Z. KESSAÏSSIA, J. B. DONNET et T. WANG, *Analisis*, **26**, 8 (1998).
- [74] B. HAMDI, Z. KESSAÏSSIA, *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, **9**, 173 (1999).
- [75] O. HADJADJ-AOUL, R. BELABBES, S. CHARCHARI, M. BELKADI, Y. COMBRET, J.C. COMBRET, *Chromatographia*, **50**, 728 (1999).
- [76] P. Blazy, *La Valorisation des Minerais*, Editions Presse Univ.(PUF), Paris,(1970).
- [77] A. ATANASOV, G. SHTEREV, T. GAVRILOVA, *Nauchni.Tri-Plovdivski Univ.* **13**(3), 161(1975) (Bulg.).
- [78] G. LAVOUE, *La Chromatographie en phase gazeuse et ses applications*, Labo-France Editeur, Paris, (1976), pp. 315.
- [79] J.NAWROCKI, *Chromatographia* **31**, 177 (1991).
- [80] A. PREVOT, *Chromatographie en phase gazeuse des triglycérides d'huiles de friture et d'huiles chauffées*, Rev. Franç. Corps Gras, 299 (1965).
- [81] G. MAHUZIER, *Méthodes de séparation*, Abrégés de Chimie Analytique, Tome 2, 3<sup>ième</sup> Edition, Editeur Masson, Paris, (1999), pp. 154 -157.

