

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état
en Génie chimique



***Elaboration d'un gel de silice à
base de diatomite algérienne :
Etude du rendement***

Proposé et dirigé par :
M^r O.HADJADJ-AOUL

Présenté par :
M^r LARADJI M^{cd} Amine

Promotion : juin 2000

E.N.P 10, Avenue Hassen-Badi, B.P.182 EL HARRACH, ALGER

Remerciement



Le travail a été effectué au département de génie chimique à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Ma reconnaissance va surtout à mon promoteur, Monsieur Ouassini . HADJADJ-AOUL, maître de conférence à l'ENP, pour la bien veillance avec laquelle il m'a prodigué ses précieux conseils au cours de fructueux entretiens, et pour la vaste expérience dont il m'a fait profiter.

J'adresse mes vives remerciements à Madame R.DERRICHE, maître de conférence à l'ENP, pour l'attention qu'elle bien voulue porter à cette étude, et pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider mon jury.

Je tiens à remercier également, Madame F.MOHELLEBI, chargé de cours à l'ENP, et Madame A.MEFTI, chargé de cours à l'ENP, et Monsieur M.BOURAHLA, Docteur ingénieur pour avoir bien accepter de juger mon travail

Aussi, j'adresse mes vives remerciements à Monsieur M.BELKADI, et Monsieur R.THALAMANI, laboratoire R-X-CRD-Sonatrach-Boumerdes.

Je tien aussi à remercier toutes les personnes ayant contribué à ma formation à l'ENP.

En dernier lieu, mes remerciements vont à toutes les personnes ayant apporter leurs aides efficaces, d'une manière ou d'une autre, pour l'élaboration de cet ouvrage.

Dédicaces



*A ma très cher mère; a mon très cher père, que je leur souhaite une longue
vie*

A mon frère Farouk

A mes sœurs Ratiba, Hynda, et Nawal

A Adda, et Abdelhak

Je dédie également ce travail

A Aziz, Abdesslam, Mounir et Djamel

A tous ceux qui me sont chers (ils se reconnaîtront d'eux-mêmes)

A la mémoire de ma grande mère.

Résumé

Deux échantillons de diatomite algérienne en provenance de Sig (Tallaït) et de Mostaganem (Ouillis) ont été traités pour obtenir du silicagel. Les gels de silice ont été préparés par déstabilisation d'une solution de silicate de sodium obtenu à partir de nos deux échantillons. En outre, le rendement en silicagel par les procédés hydrothermale et pyrogénée sont comparés.

Mots clés : kieselguhr, gel de silice, rendement.

Abstract

Two samples of Algerian diatomite from Sig (Tallaït) and of Mostaganem (Ouillis) have been treated to get the silicagel. The frosts of silica have been prepared by destabilization of a solution of sodium silicate gotten from our two samples. Besides, the output in silicagel by processes hydrothermales and pyrogénées is compared.

Keys words : kieselguhr, silicagel, output

ملخص

عينتين من معدن المشطورات بسيق (منجم تحلايت) ومستغانم (منجم ويليس) عولجتا لتحضير جامد السيليس. هذه الجوامد حضرت بتغيير بنية محلول السيليكات السوديوم الذي حضر بدوره من هذه العينتين. كما تم مقارنة مردود الجوامد المصنوعة بطريقتين مختلفتين هما ، الهيدروحرارية والحرارية.

Sommaire



Introduction	1
Chapitre premier	
Le gel de silice	2
I.1. Propriétés physico-chimiques des silices	2
I.1.1. Porosité	3
I.1.2. Adsorption	3
I.1.3. Diffusion dans les gels	3
I.2. structure du gel	4
I.2.1. Transformations polymorphiques de la silice	4
I.2.2. Facteurs d'influence sur la structure du gel	5
I.3. Mécanisme de gélification	6
Chapitre deuxième	
Le composé chimique SiO ₂	8
II.1. Cristallographie et état de surface	8
II.2. Propriétés chimiques de la silice	10
Chapitre troisième	
Le kieselguhr	13
III.1. spécifications	13
III.1.1. Densité apparente	13
III.1.2. Densité absolue	13
III.1.3. Point de fusion	14
III.1.4. Indice de réfraction	14
III.1.5. Porosité et pouvoir absorbant	14
III.1.6. Chaleur spécifique	14
III.2. Les principaux gisements de kieselguhr en Algérie	14
III.3. Domaines d'utilisations du kieselguhr	15
III.4. Synthèse du gel de silice à partir du kieselguhr	16
III.5. Nature des échantillons étudiés	17

Chapitre quatrième

Traitement des échantillons étudiés pour l'obtention de gels de silice correspondants	
IV.1. Préparation des échantillons	20
IV.2. Le lavage acide	20
IV.2.1. protocole de préparation des solutions d'acide chlorhydrique	20
IV.2.2. Protocole opératoire du lavage acide	20
IV.3. Résultats et discussions	22
IV.4. Analyse par diffraction-R-X des échantillon lavés trois fois à l'HCl	22
IV.5. Analyse par Fluorecence-X des échantillons lavés à l'acide	25

Chapitre cinquième

L'élaboration d'un gel de silice à base de kieselguhr	27
V.1. Préparation du silicate de sodium	27
V.1.1. Principe d'obtention	27
V.1.2. Attaque à la soude des échantillons étudiés	28
V.1.2.1. Protocole de préparation des solutions de soude	29
V.1.2.2. Protocole opératoire	29
V.1.2.3. Mesure des densités apparentes des solutions de silicate de sodium	31
V.1.2.4. Résultats et discussions	31
V.1.3. Elaboration du silicate de sodium par la voie pyrogénée	35
V.1.3.1. Protocole de préparation des solutions de carbonate de sodium	37
V.1.3.2 . Protocole opératoire	37
V.1.3.3. Résultats et discussions	38
V.2. Préparation du gel de silice à partir du silicate de sodium	41
V.2.1. Protocole de préparation d'HCl à 10%	43
V.2.2. Protocole opératoire	43
V.2.3. Résultats et discussions	45
V.3. Analyse par diffraction-R-X des gels obtenus	50
V.4. Analyse par Fluorescence X des gels obtenus	55
VI. Conclusion	56
Bibliographie	57

المدرسة الوطنية المتعددة الاختصاص
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

Le gel de silice demeure l'un des meilleurs absorbants. Cette propriété lui ouvre la voie à de larges applications dans les industries les plus diverses.

L'objectif de ce travail vise la valorisation de la diatomite algérienne, appelée également kieselguhr, en gel de silice.

Pour cela, nous avons choisi de traiter deux échantillons de kieselguhr en provenance des gisements de Tallaït et de Ouillis situés respectivement près de Sig et de Mostaganem, dans le nord-ouest algérien. Le traitement de ces échantillons comprend un lavage à l'acide chlorhydrique, en vue de les déminéraliser et d'en éliminer les oxydes métalliques indésirables.

A la suite de ce traitement, nous avons préparé du silicate de sodium par deux voies différentes. La première est hydrothermale, la seconde est la pyrogénéation. La voie hydrothermale consiste à attaquer les échantillons traités par la soude bouillante. Quant à la voie pyrogéné, elle utilise le carbonate de sodium pour traiter les échantillons dans un four à haute température. A l'issue de ces traitements, le gel de silice est obtenu par titrage avec l'acide chlorhydrique de la solution de silicate sodium.

Afin de faire une approche de la nature de la structure et des textures des gels obtenus, nous avons mené une analyse par diffraction-RX et Fluorescence-X.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Chapitre I:

Gel de silice:
Généralités

On peut considérer un gel de silice comme étant une masse solide de particules microscopiques, son degré d'hydratation varie de celui d'une silice presque anhydre jusqu'à celui d'une masse gélatineuse contenant 100 parties d'eau par partie de silice[1]. En outre, le gel de silice peut être décrit comme une cohérence rigide, de particules contiguës de silice colloïdale formée par polymérisation d'acide silicique ou par agrégation de particules colloïdales [1]. Cette cohérence rigide de particules est rapportée à un réseau tridimensionnel[1].

Il est bien établi que le gel de silice a une structure amorphe. Sa texture poreuse dépend beaucoup des méthodes de préparation et des sortes de lavage [2].

La silice colloïdale qui possède des propriétés émulsionnantes connue depuis longtemps, a permis de nombreuses applications, tant dans la dispersion des hydrocarbures et des graisses, que dans l'industrie des textiles et de la tannerie[3].

Les nombreux usages de gels de silice semblaient principalement découler de leurs caractéristiques physiques, et de leurs propriétés absorbantes. Ces propriétés ont permis depuis longtemps de les utiliser comme agent déshydratant, et qui paraissaient directement liées à la grande étendue de leur surface[2]. Ces gels constituent aussi d'excellent support de catalyse grâce à leur résistance mécanique, leur stabilité thermique, et leur grande surface spécifique[2,4]. En outre, les silices pulvérulentes amorphes sont principalement utilisées en tant que substance auxiliaire pharmaceutique[5].

Enfin, la détermination des propriétés chimiques et physico-chimiques de ces silices permet de mieux définir leur rôle et d'optimiser leurs emplois dans une préparation [5].

1.1. Propriétés physico-chimiques des silices

La détermination précise des propriétés physico-chimiques des gels de silice demeure une préoccupation majeure[4]. En effet, les gels de silice sont donc essentiellement composés de silice plus ou moins un matériau de choix pour l'étude des phénomènes physiques de surface et des interactions liquide-solide et gaz-solide. Cependant, l'intérêt théorique de ces propriétés se trouvait doublé d'un intérêt pratique considérable. En effet, les nombreux usages des gels de silice semblent

principalement rapportés à leurs caractéristiques physiques[4]. Outre ces propriétés, une attention particulière est accordée à la structure et à la texture des gels de silice[4].

I.1.1. Porosité

Il est admis que tous les gels sont poreux, c'est à dire qu'ils se laissent traverser par le liquide qui les imbibe. Mais le passage du liquide est le plus souvent très lent. En outre, on admet que les gels sont percés de canaux de forme régulière, et isolés les uns des autres. C'est une image très imparfaite, et certainement, les gels ressemblent beaucoup plus à une éponge, dans laquelle les canaux sont tellement anastomosés. Donc, il est impossible de définir un canal que d'évaluer son diamètre. En général, on peut estimer qu'un gel est une structure ultramicroscopique extrêmement fine. La finesse de la structure s'explique le plus souvent par l'absence de synérèse, bien qu'elle a toujours tendance à s'accomplir. Cette tendance peut être le résultat d'une attraction mutuelle entre les éléments solides du gel équivalente à une pression extérieure [13].

I.1.2. Adsorption

Sous le mot adsorption, on désigne l'adhérence des substances à la surface colloïdale du gel et par extension, la modification de concentrations aux surfaces limites des dispersions colloïdaux.

Il importe de ne pas confondre ce terme avec le terme absorption, qui implique l'incorporation intime d'un phénomène superficiel, d'une adhérence de surface. Lorsqu'on agite des gels avec des solutions de certains corps, ces derniers peuvent être adsorbés par le gel, c'est-à-dire qu'ils se déposent partiellement au moins à la surface des particules colloïdales du gel, une partie reste dans le solvant.

Très souvent l'adsorption, comme l'absorption elle-même, est sélective, c'est à dire que les gels selon leur nature, montrent une préférence marquée pour certains corps. Une adsorption également remarquable est celle des gels de silice pour certaines matières radioactives [13].

I.1.3 Diffusion dans les gels

La porosité des gels, qui permet la perméabilité, autorise en outre la diffusion des substances dissoutes dans le liquide d'imbibition. En effet, dans les gels riches en eau (plus généralement en solvant), la diffusion des petites molécules s'effectue à peu près à la même vitesse que le solvant pur. La diffusion des grosses molécules est d'autant plus retardée que la molécule a une grande dimension. Si la teneur du gel en solvant diminue ou en d'autre terme, durcit, la vitesse de diffusion

de toutes les molécules diminue d'autant plus vite qu'elles sont plus grosses et devient rapidement inappréciable [13].

I.2. structure du gel

Le gel de silice a une structure amorphe, et sa texture poreuse est une fonction des conditions de traitement et de préparation[2]. Les gels de silices sont un assemblage désordonné de particules élémentaires de très faibles dimensions. BAVAREZ et collaborateurs[4], ont montrés qu'une structure cristalline semblerait exister dans les gels de silice en se basant sur leur diffractogrammes. Ce résultat est incompatible avec les données obtenus par nombre d'auteurs à la suite de leurs études menées sur les gels de silices par diffraction R-X[4].

L'examen du gel de silice par diffraction R-X, montre que le diffractogramme de ce dernier à une intensité inférieure par rapport à celui de la cristobalite (d'intensité intermédiaire) et celui de la silice vitreuse (le pic le plus intense)[16].

Les bandes diffusent du diffractogramme représentent les formes amorphes, et les pics les formes cristallines[16].

Toutefois, l'intensité de diffraction du gel de silice augmente avec la diminution du pic, ce qui renseigne sur l'existence probable de quelques particules cristallines au sein du gel. En outre, ces examens renseignent sur l'homogénéité et les variations de structures du matériau à l'issue des traitements thermiques qu'il peut subir[16].

I.2.1. Transformations polymorphiques de la silice

Le traitement thermique influe considérablement sur la reconversion des phases minérales en présence. Ainsi, la structure de la silice est d'autant plus ordonnée que la température de traitement est plus élevée. A 1200°C, les cristaux de quartz sont transformés en cristobalite, par ailleurs, la conversion des gels de silice en cristobalite peut être atteinte à 900°C[17].

I.2.2. Facteurs d'influence sur la structure du gel

Il est bien établi que la texture finale d'un gel est fonction des paramètres physico-chimiques, et des conditions de toutes les étapes de sa préparation[1,17], On peut noter six principaux facteurs à savoir :

- a) Les dimensions des particules de silice primaire lors de la formation du réseau gel.
- b) concentration de silice en solution et l'aspect compact du réseau du gel.
- c) concentration de Na_2SiO_3 , son pH, et la température de traitement.
- d) Pression mécanique subit par le gel, avant ou au cours du séchage.
- e) Conditions de température opératoires, du pH et du degré de pureté de Na_2SiO_3 entrant dans l'élaboration du gel à obtenir. Et de la tension superficielle du milieu liquide qui s'évapore des pores du gel.
- f) Température, temps et nature d'atmosphère dans laquelle le gel est formé puis séché.

I.3. Mécanisme de gélification

Le mécanisme de gélification avec flocculation des cations est représenté par la figure1[1].

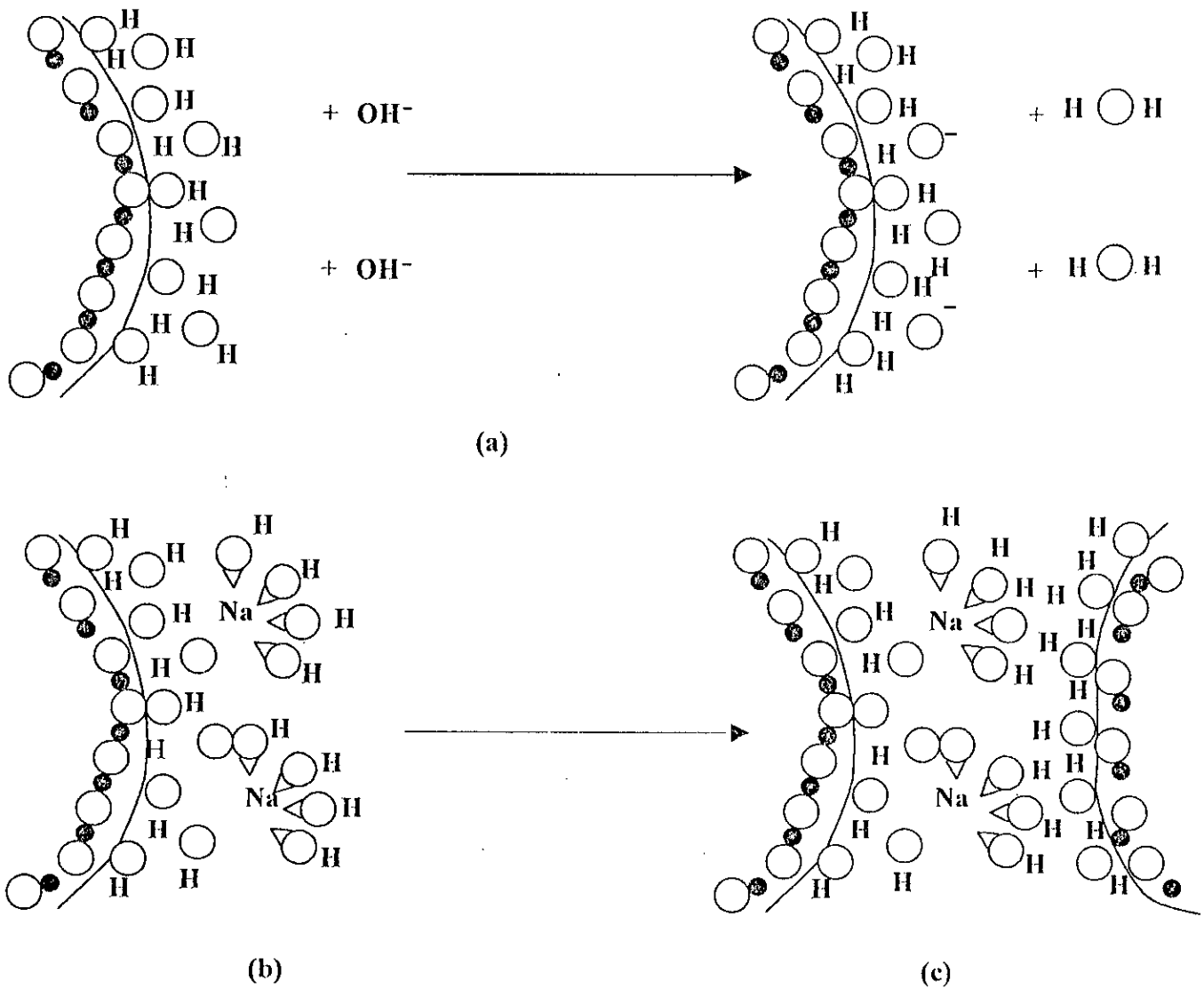


Figure1 : Mécanisme de gélification.

- (a) : L'ion hydroxyle transmet sur une surface particulière une charge négative à la pellicule d'eau par collage d'hydrogène aux groupements silanols ; ce dernier est équivalent à une adsorption des ions hydroxyles.
- (b) : On peut remarquer de la figure 1-b que l'ion de sodium hydraté est adsorbé sur un site négatif en formant un complexe neutre.
- (c) : dans la figure 1-c on constate que la collision d'une surface non chargée avec une autre particule, permet de coordonner avec les oxygènes de silanol et de l'eau superficiellement retenue, pour former un réseau ordonné de particules.

Chapitre II

Le composé chimique SiO_2

Nous nous proposons d'examiner dans ce chapitre les phases cristallines de la silice, ainsi que les propriétés chimiques de ces silices.

II.1. Cristallographie et état de surface

On reconnaît actuellement huit formes cristallisées de silice anhydre ces formes sont, le quartz, la tridymite, la cristobalite, la coésite, la kéatite, la stishovite, la mélanophlogite, la silice fibreuse W. En outre, et à l'état amorphe, l'oxyde de silicium existe soit sous forme de verre de silice anhydre ou sous forme de silice colloïdale hydratée. Enfin, il faut relever que la plupart de ces différentes formes de silice sont présentes dans la nature [7].

En outre, les trois principales formes de silice (quartz, tridymite, et cristobalite), correspondent chacune d'elle à des conditions d'équilibre bien définies [7].

Cependant, le quartz reste stable à une température ne dépassant pas 870°C, la cristobalite l'est entre 870 et 1470°C, alors que la tridymite est stable au-dessus de 1470°C [6].

Ces formes cristallines de silice peuvent exister car les atomes d'oxygène et de silicium peuvent s'arranger selon au moins deux motifs de base, à savoir, le tétraèdre et l'octaèdre (figure 2). Ainsi, on peut noter que les structures les plus stables (quartz, et cristobalite) renferment une structure du type tétraèdre, présentant une longueur de liaison Si-O plus courte (de longueur 0.162nm), et une distance inter atomique d'oxygène plus longue de 0.264nm par rapport à la structure du type octaèdre [5].

En outre, on peut rencontrer nombres de structures cristallines de silice hydratée (SiO₂, nH₂O). Ces dernières formes peuvent être obtenues par action de l'acide chlorhydrique sur des silicates métalliques. Les sels ainsi obtenus sont lavés à l'eau qui est elle-même chassée par de l'acétone. Après séchage, on obtient une silice hydratée qui a conservé la structure cristalline du silicate de départ [5].

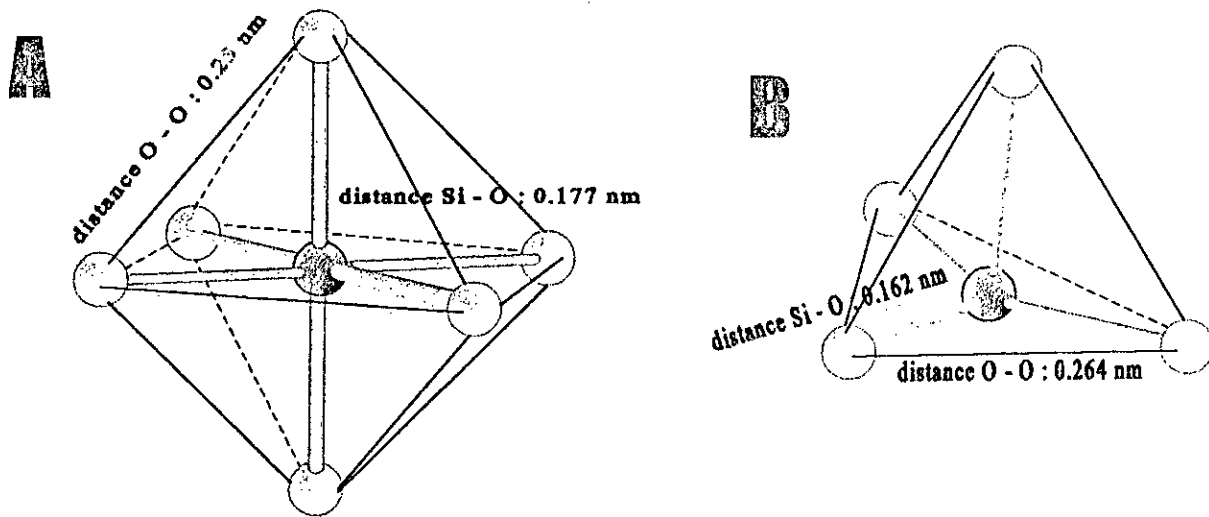


Figure2 : Motifs de base des silices cristallines.

A : forme octaédrique, les liaisons O-Si-O font un angle de 90° .

B : forme tétraédrique, les liaisons O-Si-O font un angle de 109° .

La sphère noire symbolise l'atome de silicium central, les sphères blanches représentent Les atomes d'oxygène.

Il est bien connu que la surface de la plupart des différentes formes de silice est recouverte de groupements silanols (Si-OH). Cette surface est schématisée par la figure 2. Ainsi, on peut noter la présence de différents types de silanols. Parmi ces silanols on peut relever les silanols du types géminaux (portés par la même atome de silicium), et les silanols vicinaux (portés par deux atomes de silicium voisins ou isolés[5]). Il faut signaler que ces groupement silanols sont responsables du caractère hydrophile de la surface de la silice, car ils peuvent interagir avec l'eau par liaison hydrogène. Ainsi, nombre de groupements silanols peut produire une surface hydrophile et inversement. Il serai donc impératif de connaître le taux de silanols de surface pour une silice donnée [5]. Cependant, la structure irrégulière du réseau est une des caractéristiques de la silice amorphe[5].

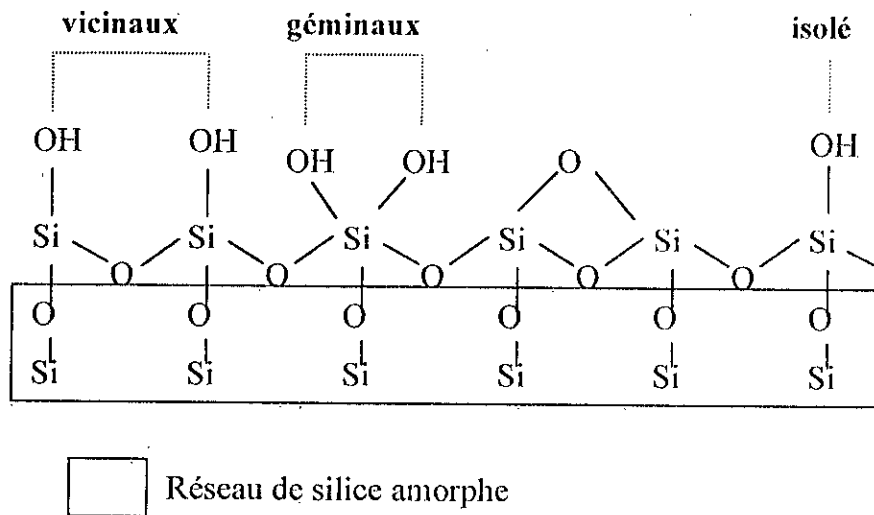


Figure3 : surface de la silice et groupement silanols

II.2. Propriétés chimiques des silices

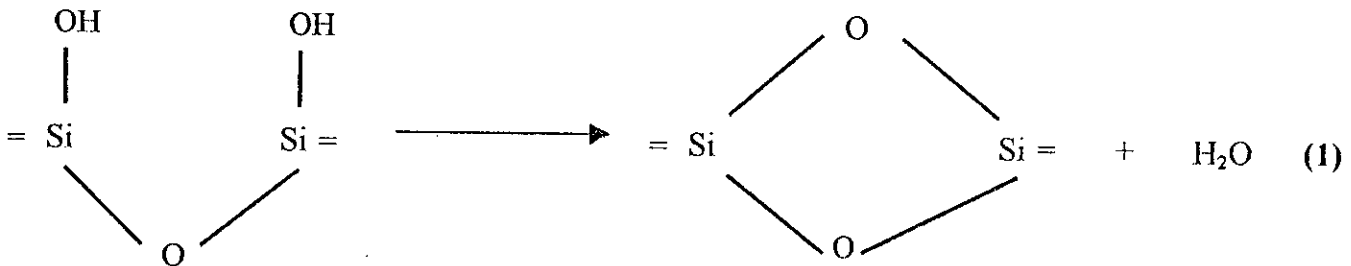
Il faut signaler que les propriétés chimiques de la silice sont rapportées à la nature de la silice et à son taux de silanols[5].

En effet, ce sont les groupements silanols de surface qui peuvent entrer en réaction chimique avec d'autres composés [5].

Par ailleurs, on peut signaler que les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène très fortes avec les silanols. Ainsi, et en surface, l'eau a même la possibilité d'ouvrir certains ponts siloxane Si-O-Si pour les convertir en deux silanols Si-OH. Ce type d'eau est dite adsorbée[5]. Enfin, il faut relever qu'une silice complètement anhydre est capable d'adsorber en quelques secondes la vapeur d'eau de l'atmosphère[5].

En outre, d'autres molécules d'eau peuvent se fixer sur la monocouche de molécules d'eau adsorbées. Cependant les liaisons hydrogène dans ce cas sont moins fortes, et se rapprochant plus des liaisons hydrogène au sein de l'eau liquide. On évoque donc le concept d'absorption. En effet, la quantité d'eau absorbée par une silice donnée dépend de façon réversible de l'humidité et de l'air ambiant[5].

Par ailleurs, le chauffage sous vide à 100°C de la silice, peut éliminer les couches d'eau absorbées, non liées aux silanols de surface. La déshydratation complète sous vide de la silice ne peut avoir lieu au-delà de 150°C[5]. Quant à la désydroxylation, elle peut se produire au-delà de 200°C, selon la réaction (1) suivante :



Si le chauffage se poursuit jusqu'à 1200°C, l'ensemble des groupements silanols peut disparaître [14]. Il est à noter que de tels traitements thermiques provoquent la déshydratation complète de la silice, et provoquent également des changements de la phase cristalline[14]. Enfin, quelle que soit la nature de la silice de départ, cristalline ou amorphe, le chauffage au delà de 1200°C converti cette dernière en cristobalite[14].

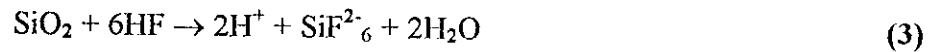
La solubilité de la silice dans l'eau est directement liée à la nature cristalline ou amorphe de départ et du pH. Elle dépend également de son pH, des conditions opératoires de température et de pression et de sa granulométrie[15]. La solubilisation peu être schématisée selon la réaction :



Où Si(OH)₄ est l'acide monosilicique. L'acide monosilicique ne peut pas être séparé à l'état pur. En effet, l'équation(2) étant réversible et toute tentative de concentration de l'acide silicique induit la précipitation de la silice hydratée.

Quant au quartz, et les formes cristallines et amorphe de silice, ont, à température et pression ambiantes, une solubilité très faible aux valeurs de pH < 7. Dans ce cas, la solubilité est de l'ordre du ppm [1]. Cependant, les silices amorphes poreuses non vitreuses, leur solubilité dans l'eau est beaucoup plus élevée. Elle serait comprise entre 100 et 200 ppm[1].

L'action de l'acide fluorhydrique (HF) consiste à attaquer rapidement et à froid toutes les formes de silice. A l'issue de quoi, il y a formation d'acide fluosilicique selon la réaction :



L'acide fluorosilicique peut conduire à des ions fluorosilicates dont la structure est de type hexagonale. Dans cette structure hexagonales, les atomes d'oxygènes seraient substitués par ceux du fluorure[5]. Enfin, il faut noter que l'ion fluorosilicate s'hydrolyse en milieu basique et à 90°C en ion silicate et fluorure[5].

La réactivité des silanols s'identifie à la mobilité de l'hydrogène des groupements silanols des constituants[5]. En effet, la mobilité de l'hydrogène des groupements silanols est utilisée pour préparer toute forme dérivée de silice. La substitution de l'hydrogène des groupements silanols par un autre apolaire diminue le caractère hydrophile de la silice de départ. Les organochlorosilanes constituent les réactifs de substitution les plus utilisés[5].

Enfin, le kieselguhr, constitue une source abondante de silice à partir de laquelle, nous envisageons la synthèse du gel de silice.

Chapitre III

Le kieselguhr

Le Kieselguhr, acide silicique naturel [2], appelé encore silice fossile, farine fossile, terre de diatomées (ou d'infusoires), diatomite, tripoli, terre de moler (en raison de certaines provenance), il est constitué par l'amoncellement de microscopiques frustules de diatomées. Ces frustules sont elles- même constituées de silice hydratée et sont mélangées d'une plus ou moins grande quantité d'argile [9]. A ce propos, il faut noter que les diatomites algériennes ne contiennent pas d'argile [10]. Une silice légère (silice globulaire) confondue généralement avec la terre de diatomées, est employée aux même usages [9].

III.1. Spécifications

Le Kieselguhr est une matière ressemblant à la craie, farineuse, peu compact, de couleur blanche, verdâtre ou rougeâtre [2]. Parmi les spécifications les plus courantes citons, la densité absolue, la densité apparente, le point de fusion, l'indice de réfraction, porosité et pouvoir absorbant, et enfin la chaleur spécifique.

III.1.1. Densité absolue

La densité absolue du kieselguhr varie entre 1.9 et 2.3, elle est analogue à celle de l'opale qui forme également une silice hydratée [11].

III.1.2. Densité apparente

La densité apparente constitue, dans beaucoup de cas, un facteur important dans la détermination de la qualité. La densité apparente du kieselguhr peut s'établir de la façon suivante :

La roche préalablement réduite en poudre, est séchée pendant 48 heures dans une étuve chauffée à 100/110°C. La densité apparente doit être prise sur le poids d'un litre dans des conditions de tassement bien déterminées. Pour se situer dans ces conditions, on utilisera l'appareil préconisé par la commission des méthodes d'essais (appareil le chatellier). On arrêtera le remplissage lorsque le kieselguhr atteindra le bord du litre du récipient préconisé, et en enlèvera l'excès de matière en faisant glisser l'arête d'une règle plate sur ce bord, puis on pèsera. On prendra comme densité apparente la moyenne de cinq essais [11].

III.1.3. Point de fusion

Le point de fusion de la diatomite est de 1500 à 1600°C. Pour certaines qualités impures, le point de fusion est compris entre 1200 et 1300°C. Le point de ramollissement est aux environs de 1100°C. Il est admet qu'une diatomite de qualité moyenne n'offre aucune modification de forme, volume et aspect, jusqu'à la température de 871°C [11].

III.1.4. Indice de réfraction

L'indice de réfraction de la diatomite est variable, mais se situe aux environs de 1.44 et 1.46 [11].

III.1.5. Porosité et pouvoir absorbant

Pour la plupart des diatomites, les propriétés poreuses et d'absorption varient avec la densité apparente. La porosité d'une diatomite de bonne qualité varie entre 80 et 85%. Plus la densité apparente est petite, plus le pouvoir absorbant est élevé[11].

III.1.6. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique du kieselguhr est en moyenne de 0.25 [cal / Kg°C][11].

III.2. Principaux gisements de kieselguhr en Algérie

Les gisements algériens de réserves de 7 millions de tonnes[10], se situent depuis l'Ouest d'Oran sur une vaste étendue (ancienne mer sahélienne). L'épaisseur des couches varie entre 20 et 50 mètre[11], notamment à Ouillis qui est situé à 34 km au nord-est de Mostaganem [12], Sidi-ali, Pont de chellif, Mohammedia, Sig et Aïn Iarbâa[11].

Parmi les gisements les plus importants on relève celui de Ouillis et de Tallaït, actuellement en exploitation, à Sig[10]. Contrairement au gisement de Sig où l'exploitation est souterraine, le gisement de Ouillis était exploité à ciel ouvert[12].

Le gisement de Ouillis est un dépôt d'origine marine[12]. Les couches de diatomées marines sont constituées par une roche très riche en silice (Ouillis : 90%) [11,10].

Le gisement de Ouillis est un dépôt d'origine marine [12]. Les couches de diatomées marines sont constituées par une roche très riche en silice (Ouillis : 90%) [11,10].

III.3. Domaine d'utilisation du kieselguhr

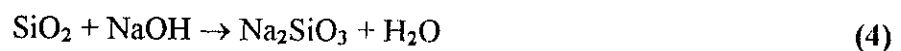
Tableau I : Les utilisations du kieselguhr [11]

Domaines d'application		
Comme agent d'épuration, de décoloration, de clarification et de filtration	Traitement de l'eau (eau potable, eau industrielle, effluents)	
	Epuraton et clarification de solutions aqueuses	Solutions de sels organiques
		Solutions de combinaisons organiques à poids moléculaire élevé (colle, gélatine, vitamines...)
		Acides minéraux
		Jus de fruits
		Produits de l'amidonnerie et de la sucrerie
		Mélanges de l'industrie des denrées alimentaires
	Traitement des boissons alcooliques (bières, vins, spiritueux)	
	Traitement de solutions de produits organiques	Produits unitaires
		Mélanges (par exemple laques et résines)
Traitement d'huiles synthétiques et minérales		
Comme agents porteurs et agents de magasinage	Comme catalyseurs et supports de catalyseurs de réactions chimiques	
	Comme support de substances réactionnelles (protection contre les gaz)	
	Pour la lutte contre les nuisances	
	Piles galvaniques et batteries	

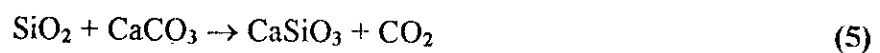
III.4. Synthèse de gel de silice à base de Kieselguhr

Les diatomées sont des variétés d'algues microscopiques. Elles absorbent la silice dissoute, la métabolisent, et l'utilisent pour se constituer un squelette externe[5]. Après séchage, la teneur en silice est d'environ 75-95%[8]. Il faut remarquer la géométrie régulière de la structure siliceuse très poreuse. La terre diatomée est constituée de squelettes plus ou moins brisés de diatomées déposées au cours des âges. Leurs longs séjours dans l'eau de mer a conduit à des microcristallisations. Lavée et tamisée, la terre de diatomée est une source de silice pulvérulente naturelle. La diatomite peut constituer une source majeure de matières premières pour l'extraction de la silice. En outre, l'élaboration industrielle de silice pulvérulente est devenue rentable. D'autres parts, la terre de diatomée ne contient que 94% de silice, les 6% restant sont constitués par le calcium, le magnésium, l'aluminium et les métaux lourds. On peut constater également que, la porosité et la surface spécifique de quelques silices de synthèse sont supérieurs, à prix égale ou inférieur, à celle des terres de diatomées[5].

Enfin, SiO_2 finement pulvérisé se dissout aisément dans les solutions de alcalines bouillantes, en donnant les sels correspondants(silicates), selon la réaction suivante :



Par ailleurs, fondue par pyrogénéation en présence des carbonates, la silice forme également des silicates selon la réaction:



aussi, l'ajout d'acide chlorhydrique à une solution de silicate de sodium Na_2SiO_3 , s'accompagne soit par la formation d'un précipité gélatineux (parfois toute la masse devient une masse gélatineuse), ou une solution colloïdale[6].

En réalité, on ait en présence d'un mélange d'acides siliciques $x\text{SiO}_2.y\text{H}_2\text{O}$ à une forte teneur en eau. Chauffé, ce mélange perd peu à peu son eau, et redevient après calcination prolongé, de l'oxyde silicique[6]. Selon la méthode dont l'acide silicique se déshydrate en silice, on obtient

principalement des gels de silice de consistance et dureté variables, ou des silices pulvérulentes à particules sphériques, de granulométrie, de porosité, et de surface variables[5].

Cependant, et pour le besoin de notre étude, nous avons prélevé deux échantillons provenant de Sig et de Mostaganem dénommées respectivement GS-II_A et OMK-I.

III.5. Nature des échantillons étudiés

Tableau II : Principaux minéraux de constitution des échantillons de kieselguhr bruts révélés par diffraction R-X[10]

Echantillons	Minéraux non argileux								Minéraux argileux
	Quartz (%)	Calcite (%)	Dolomite (%)	Feldspath (%)	Gypse (%)	Hématite (%)	Cristobalite (%)	Phase amorphe (%)	Illite (%)
GS-II _A	1	3	2	-	-	-	-	importante	-
OMK-I	1	-	-	-	-	-	-	importante	-

Les résultats d'analyse de l'échantillon examiné, en provenance de Tallaït, révèlent outre la présence du quartz, de la calcite et une phase amorphe importante. Cet échantillon présente des concentrations importantes en oxyde de calcium, cela nécessitera probablement un traitement de décalcification pour désobstruer les pores de ce matériau. Cet indice de calcification semble indiquer qu'il s'agit de kieselguhr calcique[10].

L'échantillon de kieselguhr OMK-I quant à lui révèle la présence d'une phase amorphe relativement plus prononcée. En outre, il y a l'absence quasi totale d'argiles pour ces deux échantillons de kieselguhr[10].

Tableau III : Analyse quantitative des principaux éléments des minéraux constitutifs des échantillons de kieselguhr bruts étudié[10]

Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	Na ₂ O+K ₂ O (%)	PAF (%)	Total (%)
GS-II _A	83.05	1.67	0.75	0.18	5.36	1.46	0.61	0.66	1.27	6.13	99.87
OMK-I	83.85	3.86	2.03	0.29	0.63	0.64	0.84	0.76	1.60	7.01	99.91

²Les valeurs du tableau III montre par rapport aux autres constituants la prépondérance du silicium dans ces deux échantillons[10].

Ces résultats suggèrent l'approfondissement du traitement des deux échantillons de kieselguhr étudiés à l'acide chlorhydrique afin de les déminéralisés en vue d'éliminer les oxydes métalliques restants.

Chapitre IV

Traitement des échantillons

pour

l'obtention de gels de silice correspondants

IV.1. Préparation des échantillons

Le kieselguhr tout venant est d'abord séché à 100°C pendant une nuit jusqu'à la stabilisation de la masse de l'échantillon pour éliminer l'humidité.

Les deux échantillons subissent un broyage à l'aide d'un micropulvérisateur à roue dentée de marque Culatti et de type DCFH 48 par voie sèche, puis, nous avons effectué une analyse granulométrique de sorte à retenir la fraction 50/25µm.

IV.2. Le lavage acide

Le lavage acide vise à éliminer les minéraux de surface qui peuvent boucher les pores du matériau, et empêcher l'écoulement à travers ce dernier. En effet, il a été démontré que l'activation acide entraînait des modifications importantes dans les propriétés physiques et chimiques du matériau, il peut s'opérer notamment un accroissement de leur surface spécifique et de leur porosité dû probablement à l'élimination des oxydes métalliques de constitution.

IV.2.1. Protocole de préparation des solutions d'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique utilisé est de marque Cheminova Internacional, S. A, à 37%, et densité 1.19. Les solutions de concentrations inférieures sont calculées par la règle de masse.

IV.2.2. Protocole opératoire

Dans un rapport liquide/solide=1:1, l'échantillon étudié est attaqué à chaud à l'acide chlorhydrique à 10% par agitation pendant trois heures. La vitesse d'agitation est de 100 à 150 tours/minute.

A la fin de cette opération, le mélange est filtré à l'aide d'une trempe à eau, et lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. L'indicateur utilisé est le papier indicateur. Enfin, le gâteau obtenu est séché dans une étuve réglée à 100°C.

Le gâteau séché est lavé encore trois fois avec l'acide chlorhydrique à 20% dans les mêmes conditions opératoires précédentes, et à chaque fois le mélange obtenu subi une filtration, un lavage à l'eau distillée chaude, ainsi qu'un séchage, analogues à ceux du premier lavage.

Le schéma du procédé de lavage acide à chaud du kieselguhr est représenté par la figure 4.

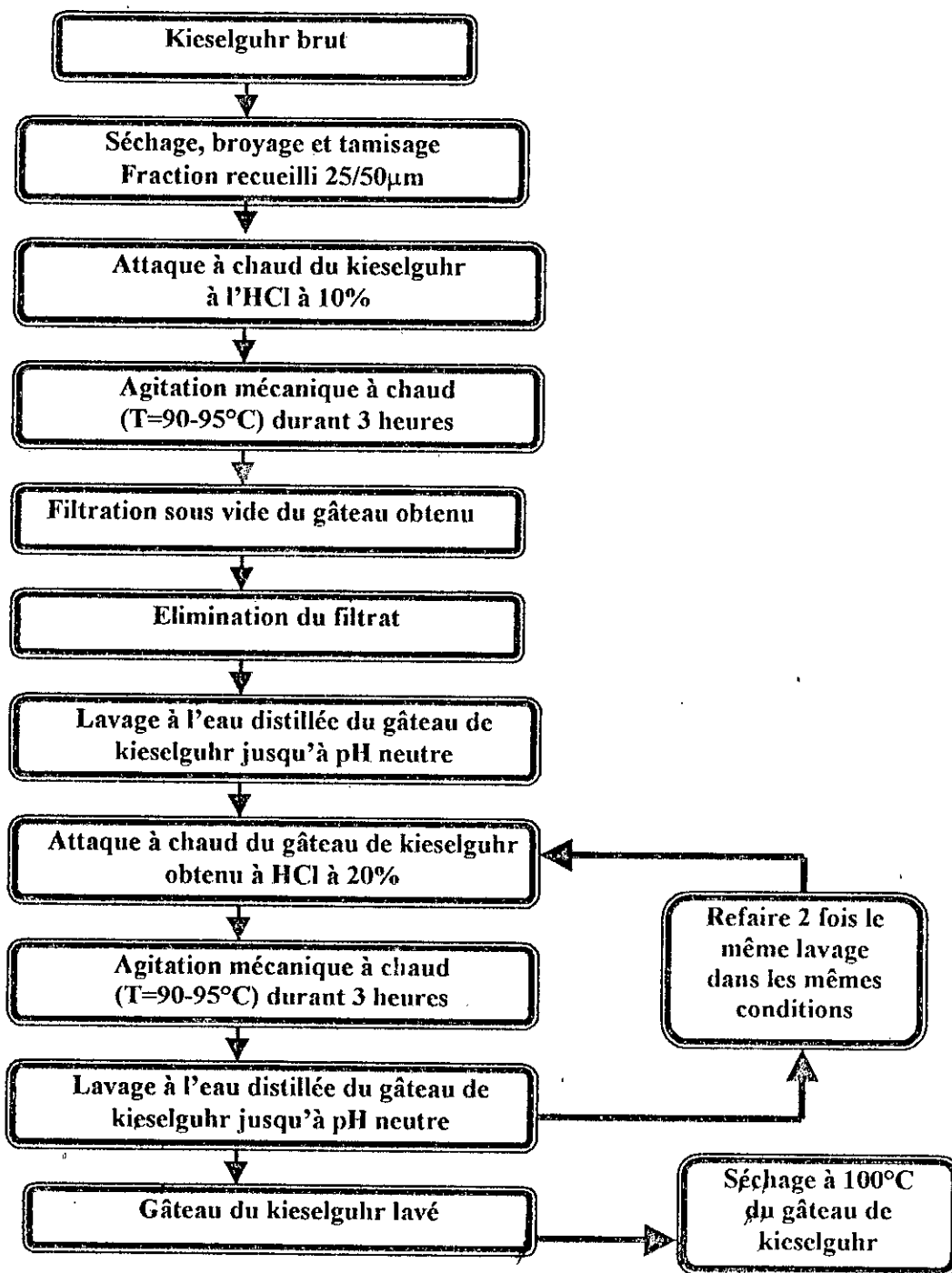


Figure 4 : Schéma du procédé de lavage acide à chaud du kieselguhr.

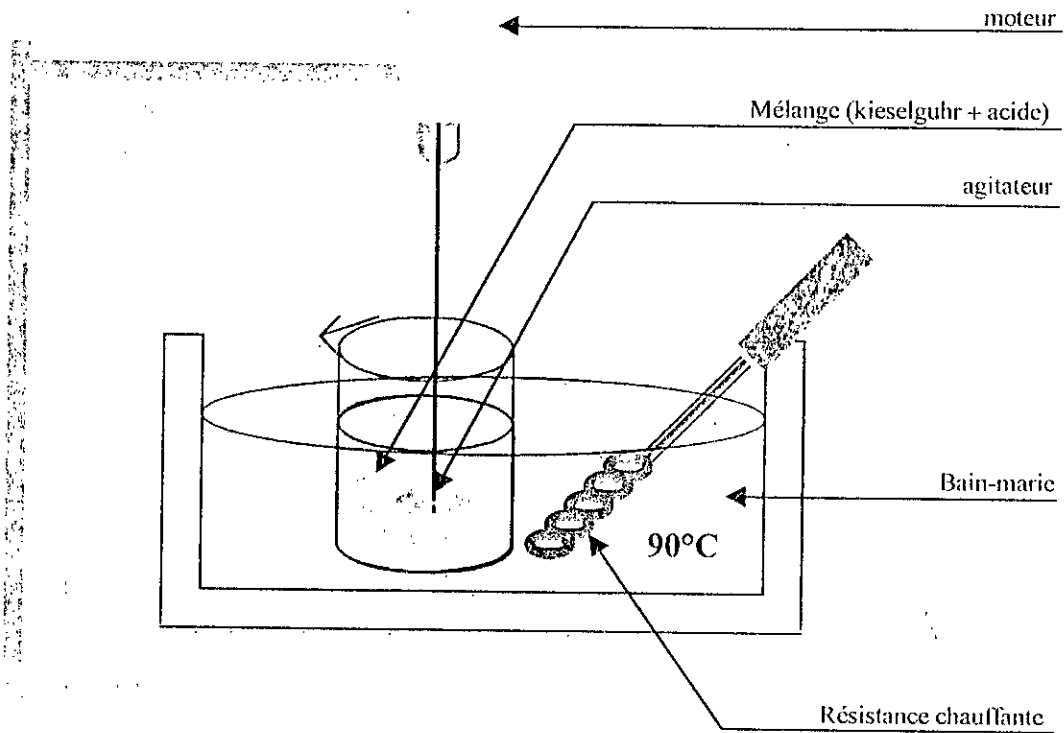


Figure 5 : Conditions opératoires du lavage acide.

Enfin, une prise d'essai est prélevée du gâteau lavé trois fois et séché pour subir une analyse semi-quantitatif par diffraction-RX et Fluorescence-X.

IV.3. Résultats et discussions

Les masses des prises d'échantillon avant et après lavages, ainsi que les rendements massiques sont rapportés par le tableau IV.

Tableau IV : lavage des échantillons étudiés.

traitement	matériau	Masse initiale(g)	Masse finale(g)	Rendement massique(%)
Lavage avec HCl à 10%	GS-II _A	200	146,322	73,16
	OMK-I	200	175,253	87,63
Lavage avec HCl à 20%	GS-II _A	145,037	139,494	95,95
	OMK-I	175,253	162,51	92,73
Lavage avec HCl à 20%	GS-II _A	137,402	115,473	84,04
	OMK-I	162,51	129,269	79,55
Lavage avec HCl à 20%	GS-II _A	115,203	109,98	95,47
	OMK-I	129,269	115,129	89,06

On peut constater que les rendements massiques des lavages varient entre 73 et 95%.

Cependant, la différence de masse peut être expliquée, mis à part les pertes lors des manipulation, par un passage d'éléments de surface en solution. L'élimination de ces éléments a donc bien eu lieu.

IV.4. Analyse par diffraction-RX des échantillons lavés à l'HCl

C'est une méthode d'analyse semi-quantitative qui permet de renseigner sur la nature des structures en présence[22]. Le principe de la diffraction-RX repose sur l'interaction d'un faisceau de rayon X avec la matière[22]. En effet, cette interaction donne naissance à une émission dans toutes les directions, d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ainsi, les bandes diffractées dépendent de la structure atomique de la matière[22].

En outre, la diffraction nous permis d'évaluer qualitativement les principaux minéraux contenus dans nos échantillons de diatomite[10]. Les analyses ont été menées sur les deux échantillons étudiés lavés trois fois à l'acide chlorhydrique, à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW

1710, à radiation ($1,5418 \text{ \AA}$) Cu- $k\alpha$ au laboratoire R-X-CRD-Sonatrach-Boumerdes. les résultats obtenus sont rapportés par les figures 6 et 7 suivantes.

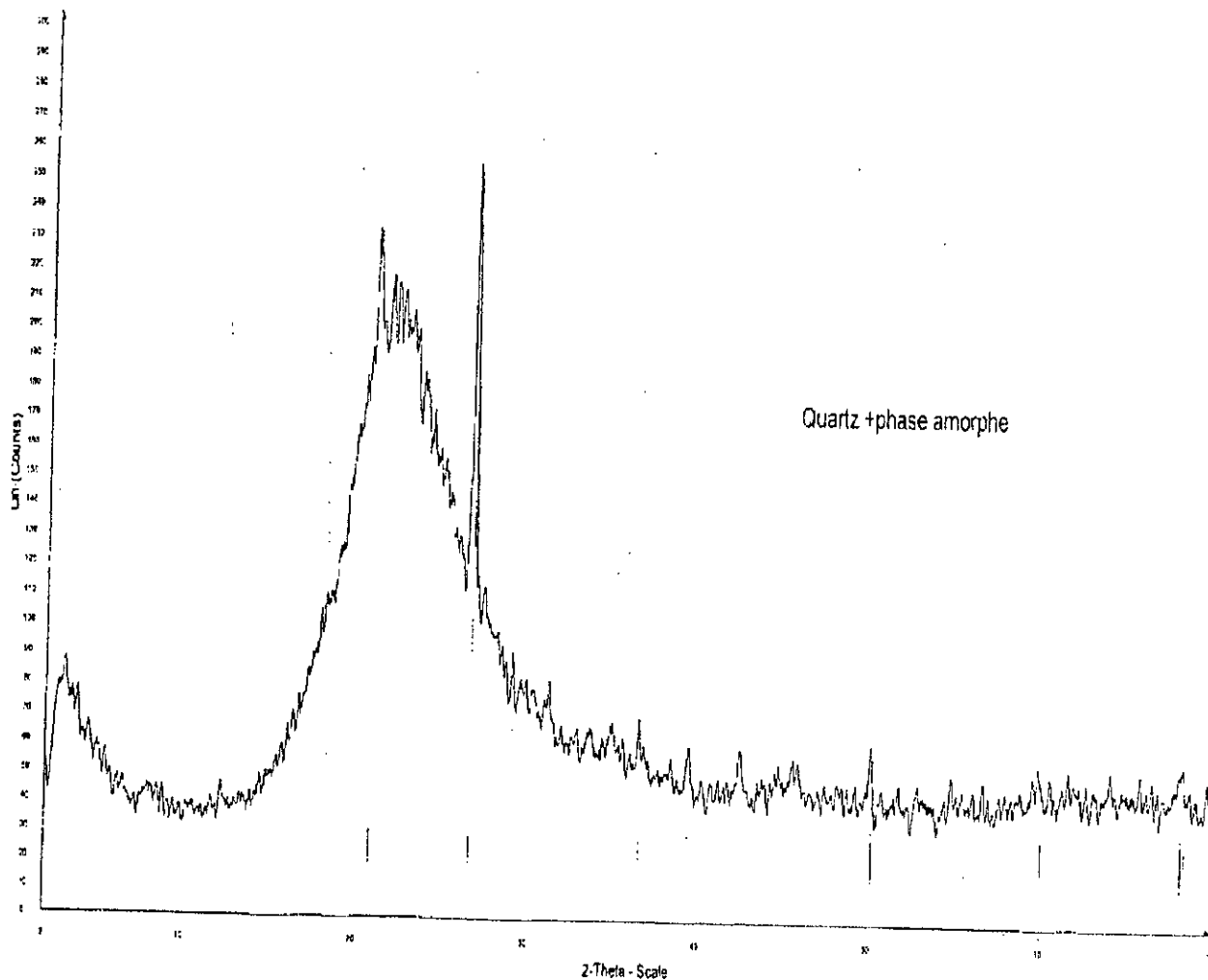


Figure 6 : Diffractogramme de GS-II_A lavé à l'acide.

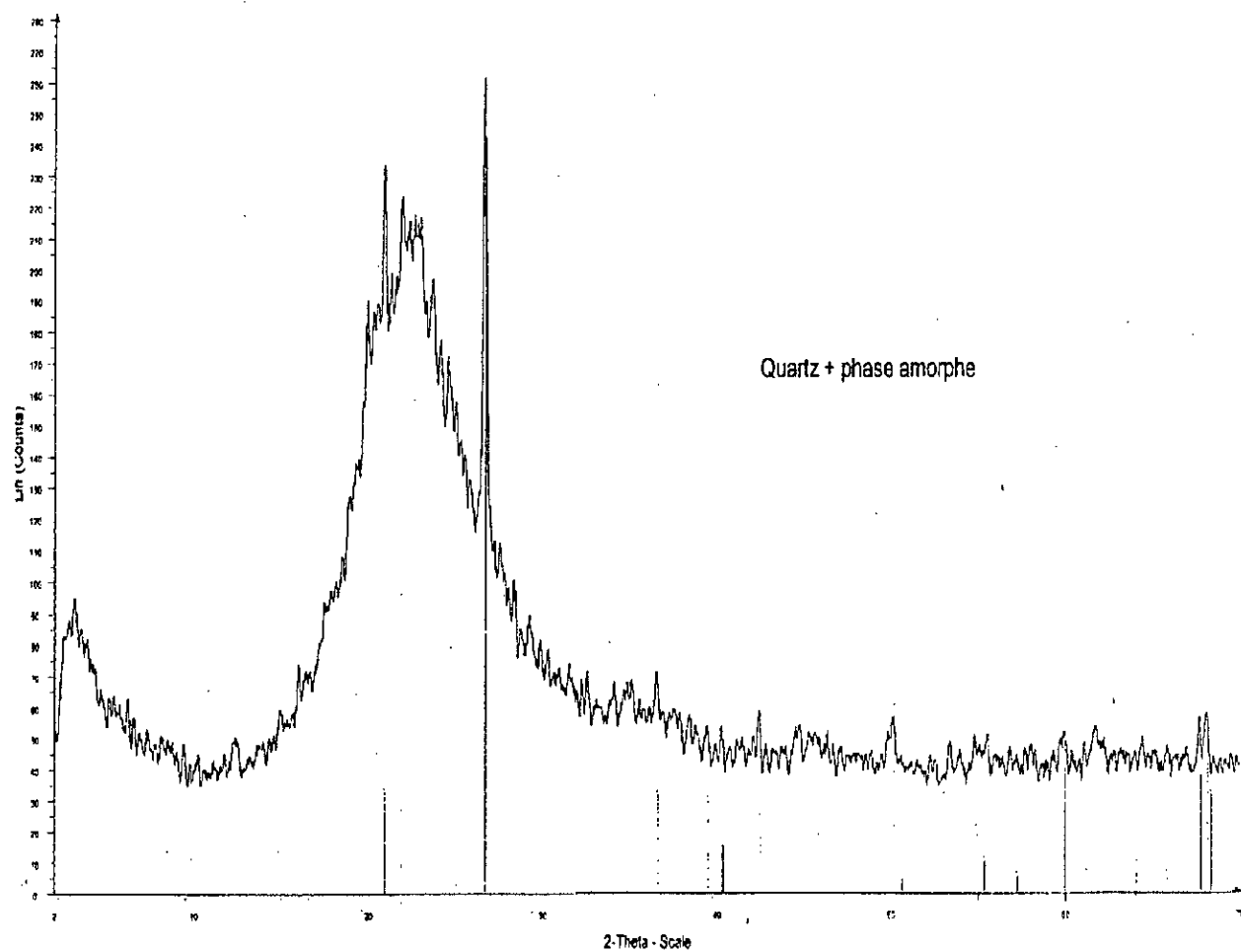


Figure 7 : Diffractogramme de OMK-I lavé à l'acide

Tableau V : Analyse par Fluorescence-X des échantillons lavés à l'acide

	Constituants (%)	OMK-I	GS-II _A
Eléments majeurs et mineurs (%)	SiO ₂	91,20	92,30
	Al ₂ O ₃	2,30	1,14
	Fe ₂ O ₃	0,0156	0,092
	CaO	0,066	0,064
	MgO	<0,1	<0,05
	MnO	<0,05	<0,005
	SO ₃	<0,02	<0,02
	K ₂ O	0,298	0,257
	Na ₂ O	<0,005	<0,005
	P ₂ O ₅	<0,01	<0,01
	TiO ₂	0,1650	0,0895
	Cr ₂ O ₃	<0,01	<0,01
	Eléments en traces (%)	ZrO ₂	-
SrO		-	-
Rb ₂ O		-	-
PbO		-	-
ZnO		-	-
CuO		-	-
NiO		0,14	-
BaO		-	-
Cl		-	-
PAF		5,60	6,10
Total		100,0	100,0

Les différents résultats d'analyse de la déminéralisation des échantillons bruts effectuée dans les conditions opératoires identiques montrent une augmentation importante de la concentration d'oxydes de silices. En revanche, les oxydes métalliques ont subi une élimination importante. Cette déminéralisation serait probablement liée au broyage poussé de nos échantillons.

chapitre V:

Elaboration de gel de silice à base de diatomite algérienne

V.1. Préparation du silicate de sodium

C'est une substance visqueuse et transparente à l'air, elle prend l'aspect d'un verre dur et cassant comme de la paraffine[19]. Les silicates de sodium anhydre $n\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}$ se définissent par la valeur du rapport molaire n , comprise entre 1 et 4[21]. Ils se classent en deux grandes catégories, les silicates dits alcalins avec $n=1$ à 2, et les silicates dits neutres avec $n>2.5$ [20].

Ces silicates alcalins ($n=1$ ou 2) sont utilisés essentiellement dans le domaine de la détergence, et dans les diverses industries textiles, papetière, réfractaire, adhésifs, agglomérant, liant, ... etc[20].

V.1.1. Principe d'obtention

Selon l'origine de Na_2O , on distingue deux procédés très différents d'obtention des silicates de sodium. Le premier procédé s'effectue par voie thermique (pyrogénée) et qui repose sur la pyrogénéation de la silice en présence du carbonate de sodium. Le second procédé ou voie hydrothermale, consiste à attaquer la silice avec la soude bouillante[21].

Le choix du procédé de fabrication prend en considération les coûts respectifs de matières premières et l'écart d'investissement, l'aspect énergétique étant généralement secondaire. En outre, le recours à l'un des deux procédés, doit être défini par le niveau élevé du rendement en gel de silice[21].

D'autres parts, La voie thermique, dite aussi procédé four, conduit d'abord à un silicate vitreux qui doit être dissout sur place ou après transport, alors que la voie hydrothermale donne directement des solutions commercialisables (on appelle aussi ce procédé attaque directe)[21].

L'objet de notre travail consiste à évaluer à l'échelle de laboratoire l'approche du rendement optimal en gel de silice pour les deux procédés.

V.1.2. Attaque à la soude des échantillons étudiés

En vu d'étudier l'influence de la concentration de la soude sur le rendement en gel de silice, nous avons effectuer une série d'essais, dont le protocole opératoire est décrit ci-après par le schéma de la figure 8.

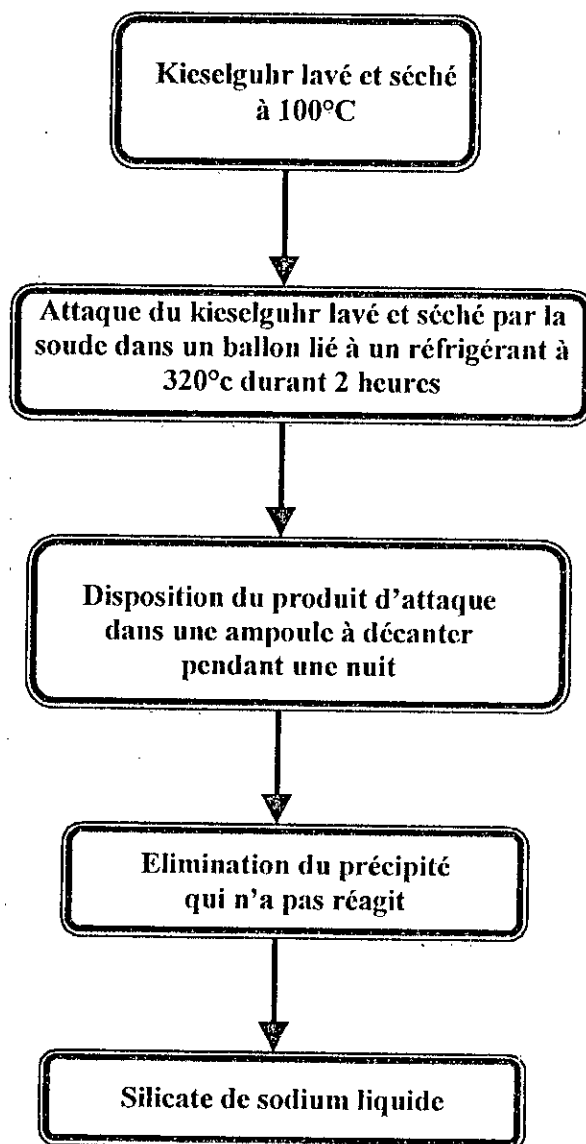


Figure 8 : Schéma du procédé de préparation du silicate de sodium par la voie hydrothermale

V.1.2.1. Protocole de préparation des solutions de soude

La soude utilisée est de marque Fluka, de pureté 98% massique. Les solutions des différentes concentrations étudiées sont calculées par la règle de masse.

V.1.2.2. Protocole opératoire

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à eau, on introduit une prise d'essai d'un gramme de kieselguhr déminéralisé et lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, sur laquelle on verse une solution de soude bouillante à concentration connue. Le mélange est opéré dans un rapport liquide/solide=3 :1. Le ballon est placé sur une plaque chauffante à agitation magnétique régulant la température de fusion de la soude (320°C). La vitesse d'agitation est la même pour l'ensemble des essais effectués. La durée de l'essai d'attaque est de deux heures.

A l'issue de l'attaque, le mélange est transféré dans une ampoule à décanter pendants une nuit pour séparer le précipité qui n'a pas réagit.

Cette opération est répétée pour chacune des concentrations de soude étudiée dans les mêmes conditions opératoires.

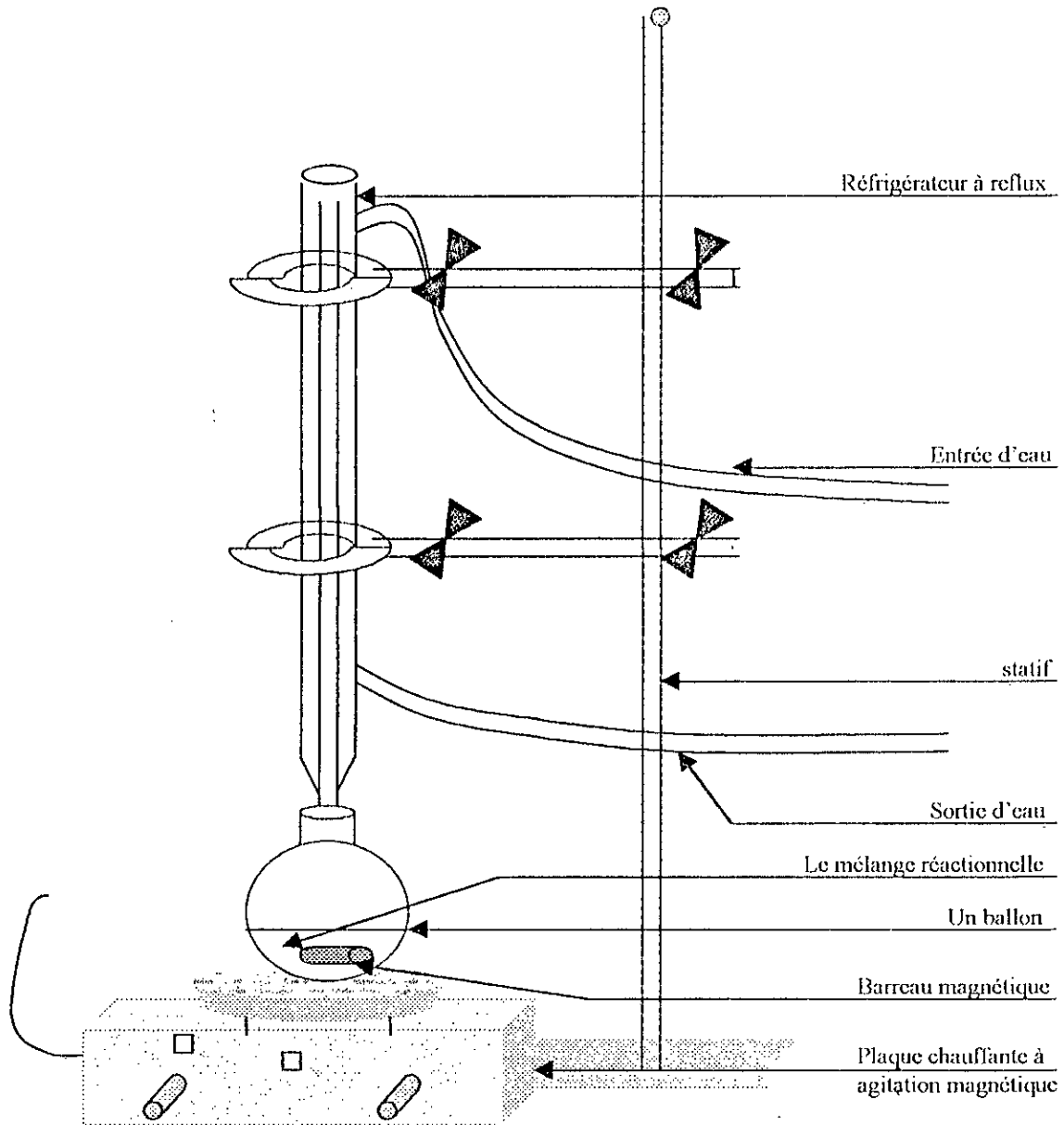


Figure 9 : Conditions opératoires de l'attaque par la soude.

V.1.2.3. Mesure des densités apparentes des solutions de silicate de sodium

Dans une éprouvette graduée de 10ml, on introduit la solution obtenue, dont la masse équivalente est rapportée au volume repéré. La mesure de la densité est le rapport de la masse du volume repéré de la solution par rapport à celui du même volume d'eau.

V.1.2.4. Résultats et discussion

Les résultats sont rapportés par les tableau VI et VII.

Tableau VI : Influence de la concentration de la soude sur le rendement en Na_2SiO_3

matériaux	Masse initiale (g)	Concentration de NaOH (%massique)	Masse de précipité (g)	Rendement (%)
GS-II _A	1	15	0,315	68,6
		20	0,225	77,5
		30	0,205	79,5
		40	0,224	79,6
		50	0,405	69,4
OMK-I	1	15	0,796	20,4
		20	0,618	38,2
		30	0,495	50,5
		40	0,513	48,7
		50	0,598	39,5

Ces résultats montre, la diminution de la masse de précipité avec l'augmentation de concentration de soude, ce qui entraîne un rendement élevé.

On peut constater que les résultats de rendement deviennent désordonnés lorsque la concentration de la soude atteint 40%. Ceci peut être expliqué par la probable difficulté de séparation de la solution colloïdale et du précipité qui se forme. En effet, les densités des solutions colloïdales et des précipités semblent proches.

Tableau VII : Densité apparente des silicates de sodium obtenus

Matériaux	Concentration de NaOH (%massique)	densité
GS-II _A	15	1,022
	20	1,023
	30	1,024
	40	1,039
	50	1,072
OMK-I	15	1,050
	20	1,059
	30	1,092
	40	1,045
	50	1,094

L'examen de la courbe (figure 11), montre la croissance de la densité du silicate de sodium avec la concentration de soude (NaOH). En effet, les résultats obtenus semblent comparables par rapport à ceux rapportés dans la bibliographie.

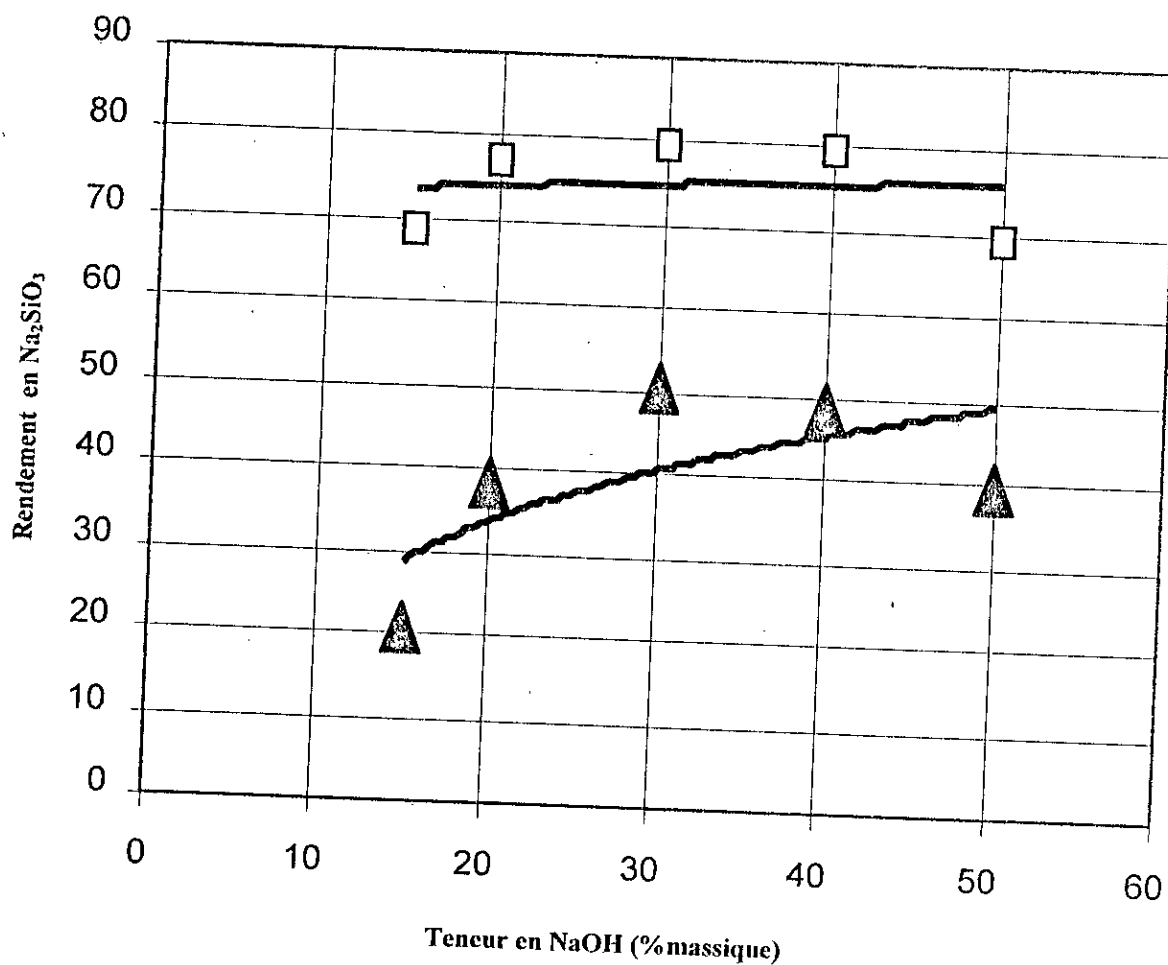


Figure 10 : Influence de la teneur en NaOH sur le rendement en Na_2SiO_3

- Silicate de sodium à base de GS-II_A
- ▲ Silicate de sodium à base de OMK-I

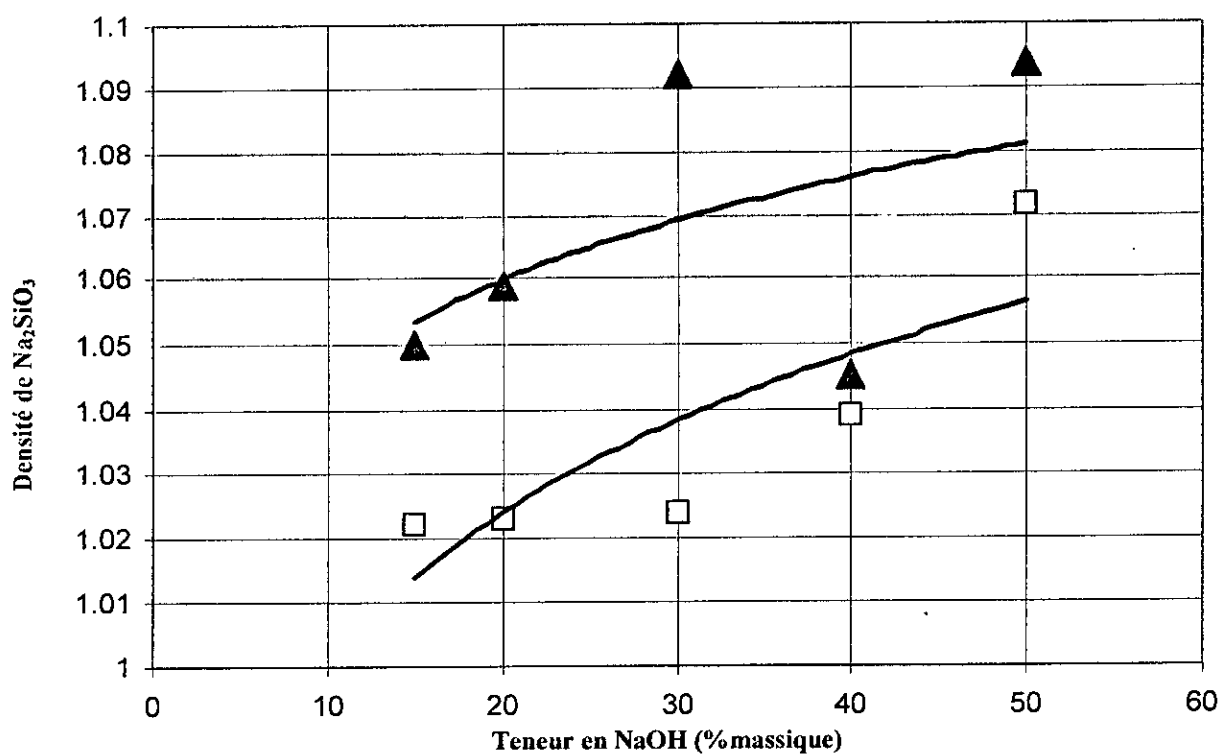


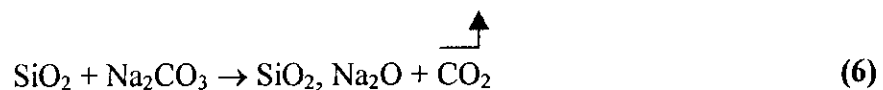
Figure 11 : Influence de la teneur en NaOH sur la densité de Na_2SiO_3

□ Silicate de sodium à base de GS-II_A

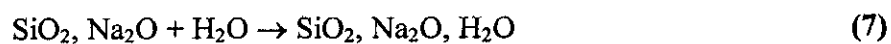
▲ Silicate de sodium à base de OMK-I

V.1.3. Préparation du silicate de sodium par voie pyrogénée

Un mélange de proportion déterminé en kieselguhr et de solution de carbonate de sodium de teneur connue est soumis à la fusion alcaline (voie pyrogénée) à haute température selon la réaction:



Le produit ainsi obtenu peut être mis en solution aqueuse :



En vue d'étudier l'influence de la concentration du carbonate de sodium sur le rendement en gel de silice, une série d'essais à été menée à différentes concentrations de carbonate de sodium avec une prise d'essai de diatomite fixe.

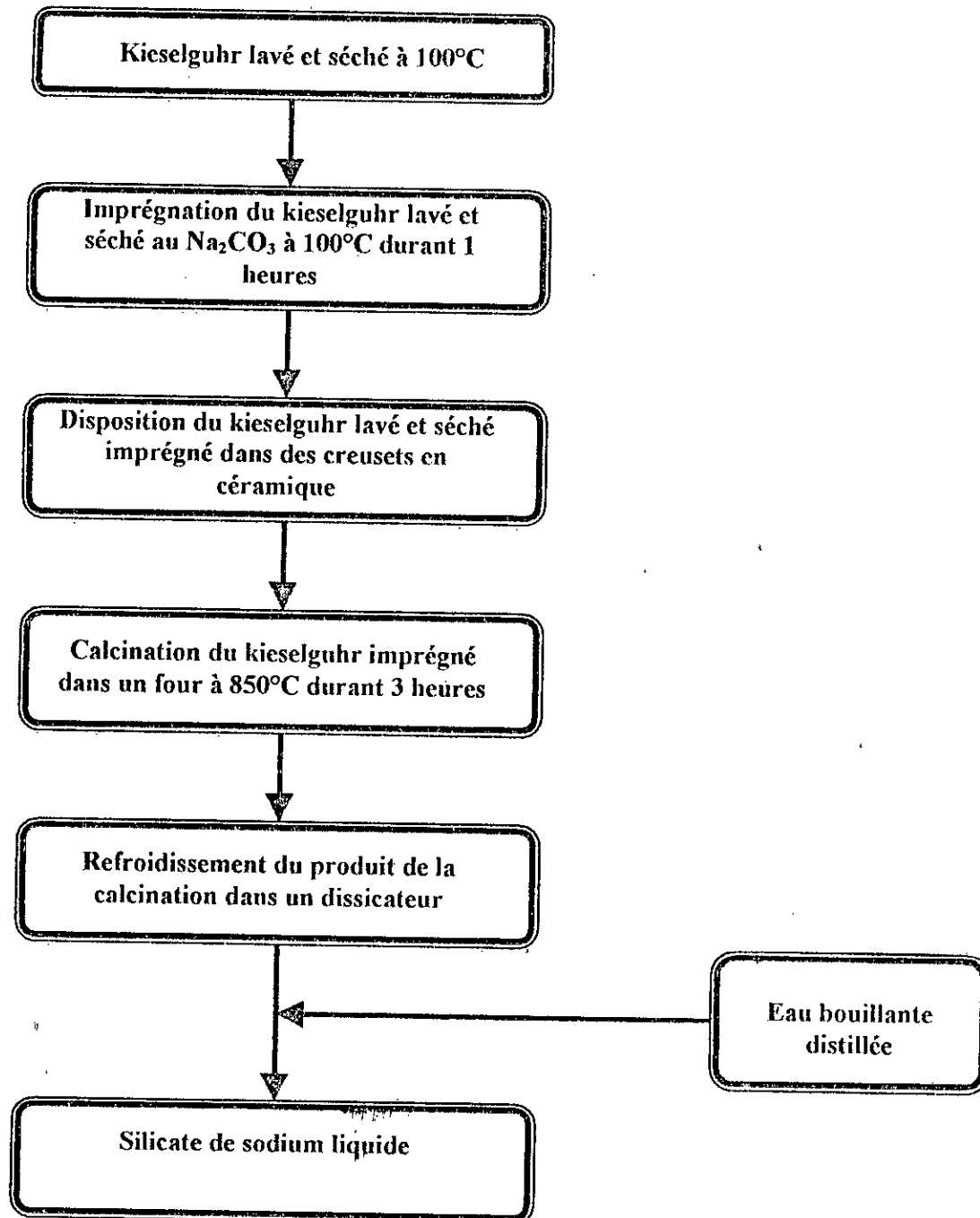


Figure 12 : Schéma du procédé de préparation du silicate de sodium par voie pyrogénée

V.1.3.1. Protocole de préparation des solutions de carbonate de sodium

Le carbonate de sodium utilisé est de marque MERCK, à 99,5%. Les solutions de concentrations inférieures sont préparées par la règle de masse.

V.1.3.2. Protocole opératoire

Une quantité connue de kieselguhr lavé est imprégné au carbonate de sodium de concentration connue, dans un rapport liquide/solide =3 :1. Le mélange réactionnel est réalisé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, l'ensemble est placé sur une plaque chauffante à agitation magnétique régulant la une température de 100°C, et une vitesse d'agitation convenable. La durée d'imprégnation est une heure. Le mélange réactionnel est versé dans un creuset en céramique et introduit dans un four préalablement chauffé à 850°C. Après trois heures de pyrogénéation, l'échantillon est retiré, et refroidis dans un dessiccateur.

Après refroidissement, le produit obtenu est versé dans un ballon qui contient 50 ml d'eau bouillante. L'opération est achevée lorsque le silicate de sodium est totalement dissout dans l'eau. Les pesés ont été effectuées au centième près.

V.1.3.3. Résultats et discussion

Les masses des prises d'échantillons avant et après pyrogénéation, ainsi que les rendements massiques sont rapportés sur le tableau VIII.

Tableau VIII : bilans massiques de la pyrogénéation

Echantillon	Na ₂ CO ₃ (%massique)	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Rendement massique (%)	La couleur
GS-II _A	1	1	0,398	39,80	Blanche
	2	1	0,641	64,10	Blanche
	3	1	0,729	72,90	Blanche
	4	1	0,710	71,00	Blanche
	5	1	0,711	71,10	Blanche
	6	2	1,176	58,80	Blanche
	7	2	0,635	31,75	Grise
	8	2	0,497	24,85	Grise
	10	2	0,211	10,55	Grise
OMK-I	1	1	0,402	40,20	Blanche
	2	1	0,824	82,40	Blanche
	3	1	0,910	91,00	Blanche
	4	2	1,878	93,90	Blanche
	5	2	1,174	58,70	Blanche
	6	2	1,693	84,65	Blanche
	7	2	0,690	34,50	Grise
	8	2	0,265	13,25	Grise
	10	2	1,272	63,60	Grise

Les masses initiales données par le tableau VIII, sont celles des échantillons avant imprégnation, à cet effet, il y a lieu de noter que le rendement de la réaction de conversion par calcination est d'autant meilleur que le taux d'imprégnation en Na₂CO₃ est important.

Les résultats figurant sur le tableau VIII montrent bien l'influence de la concentration sur le rendement massique de produit de la calcination de nos échantillons. D'autre part, nous avons pu

observer que les échantillons ont changer de couleurs et ceci à partir d'une concentration de 7% de Na_2CO_3 pour les deux échantillons.

Par ailleurs, on peut relever de l'examen de la courbe (figure 13) que pour des concentrations de Na_2CO_3 inférieures à 2% la conversion du kieselguhr lavé et séché en silicate de sodium ne permet qu'un faible rendement par rapport aux échantillons imprégnés en Na_2CO_3 avec des concentrations de 3-5% pour GS-II_A, et de 3-7% pour OMK-I. Au delà de ces concentrations, les proportions converties sont moins importantes.

Enfin, il faut noter que lors de la mise en solution de silicate de sodium solide issu de la pyrogénéation, on a remarquer dans tous les prises d'essais que le produit n'est pas totalement dissout dans l'eau, ce qui laisse supposer que le kieselguhr n'a pas complètement converti.

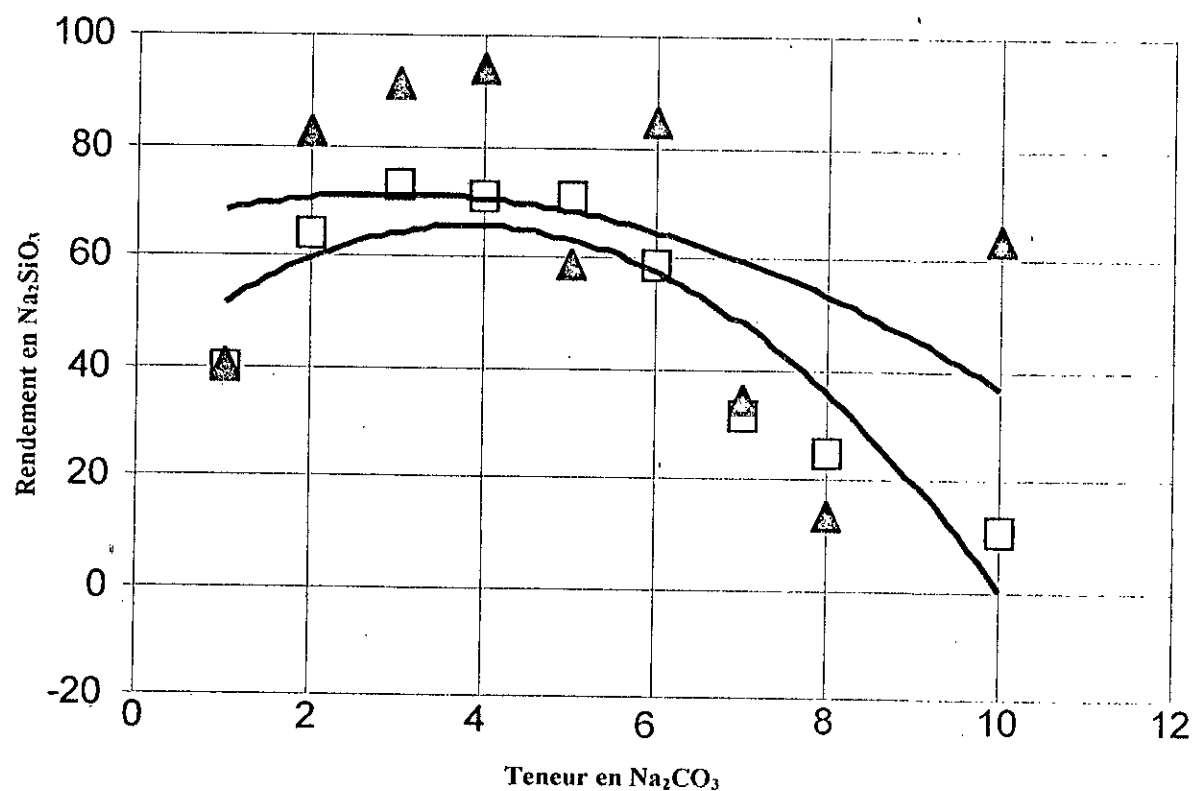


Figure 13 : Influence de la teneur en Na₂CO₃ sur le rendement en Na₂SiO₃

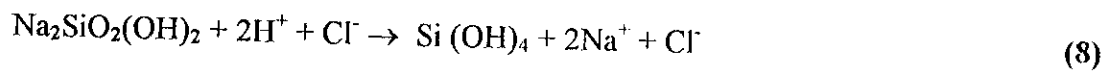
□ Silicate de sodium à base de GS-II_A

▲ Silicate de sodium à base de OMK-I

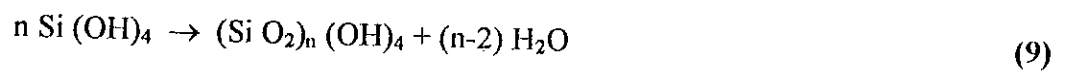
V.2. Préparation du gel de silice à parti du silicate de sodium

La figure 14 représente globalement le mode opératoire de préparation du gel de silice à partir de silicate de sodium.

Où la réaction peut être schématisée de la façon suivante :



L'acide silicique formé se polymérise plus ou moins rapidement :



Un très grand nombre de paramètres interviennent dans l'étape de polymérisation, citons, le PH, la température, les concentrations et la durée de la réaction [5].

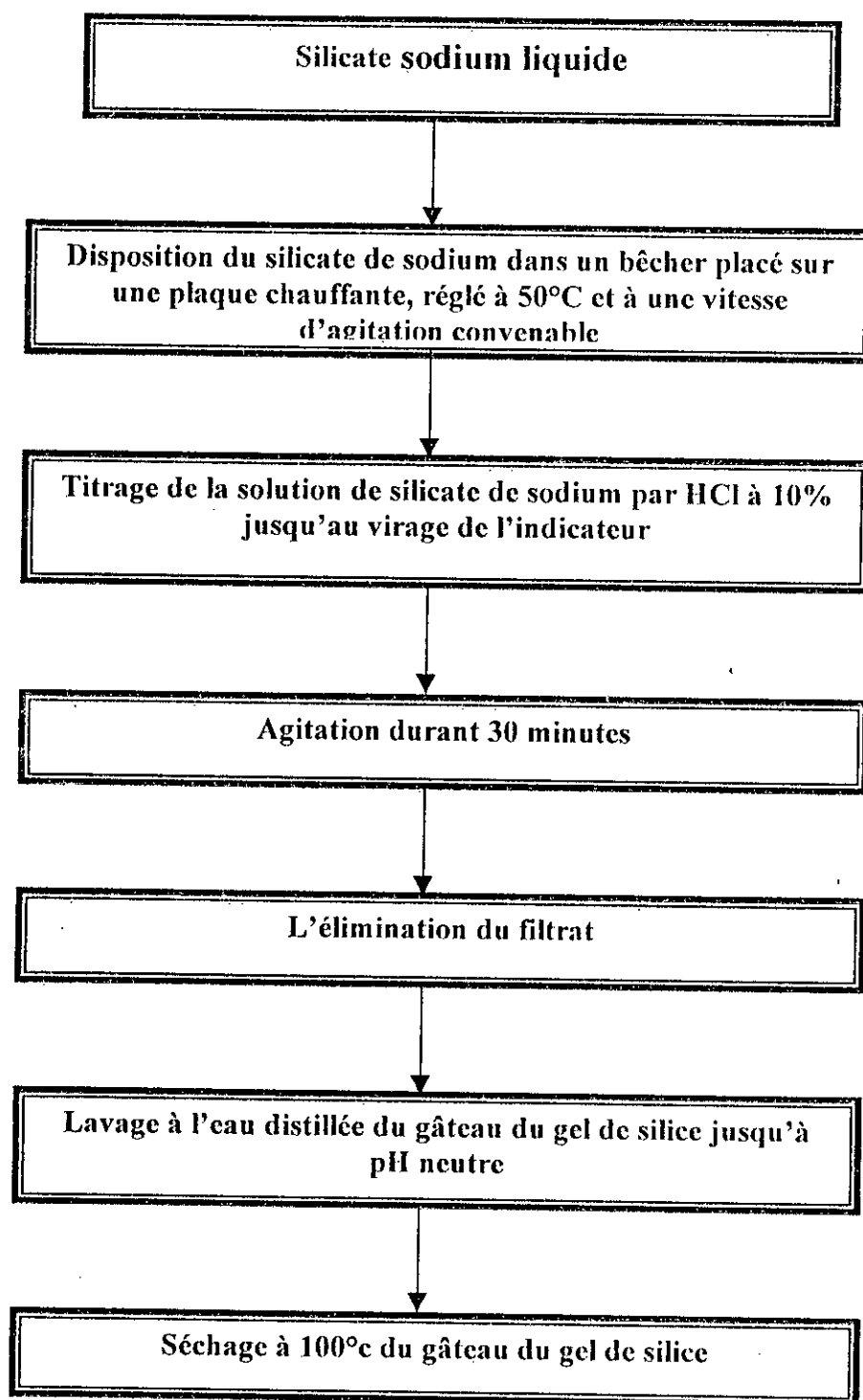


Figure 14 : Schéma du procédé de préparation du gel de silice.

V.2.1. Préparation de la solution d'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique qu'on a utilisé est de marque Cheminova Internacional, S.A à 37 %, et de densité 1,19.

Le calcul pour la préparation de la solution d'HCl à 10% et comme suit :

100 g de la solution \longrightarrow 37 g d'HCl pure

m \longleftarrow 10 g d'HCl pure

$$m = \frac{10 \cdot 100}{37} = 27,03g$$

D'autre part on à :

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{d} = \frac{27,03}{1,19} = 22,71ml$$

qu'on complète jusqu'à 100 ml avec l'eau distillée.

V.2.2. Protocole opératoire

A l'aide d'une pipette, on met un volume déterminé d'une solution de silicate de sodium dans un bûcher qu'on place sur une plaque chauffante à agitation magnétique réglée à 50°C et une vitesse d'agitation convenable. Par une solution d'acide chlorhydrique à 10%, on titre la solution de silicate de sodium après avoir ajouter deux gouttes de phénolphtaleine (pH=8-10). La disparition de la première couleur (rose) nous permet d'achever le titrage. L'agitation dure 30 minutes. Ensuite, le gel obtenu est mis dans une étuve pour sécher, et ceci en vu de faciliter son lavage. Après séchage, le gel de silice est lavé avec l'eau distillée jusqu'à pH neutre, avant de le sécher encore une fois à 100°C, jusqu'à la stabilisation de sa masse.

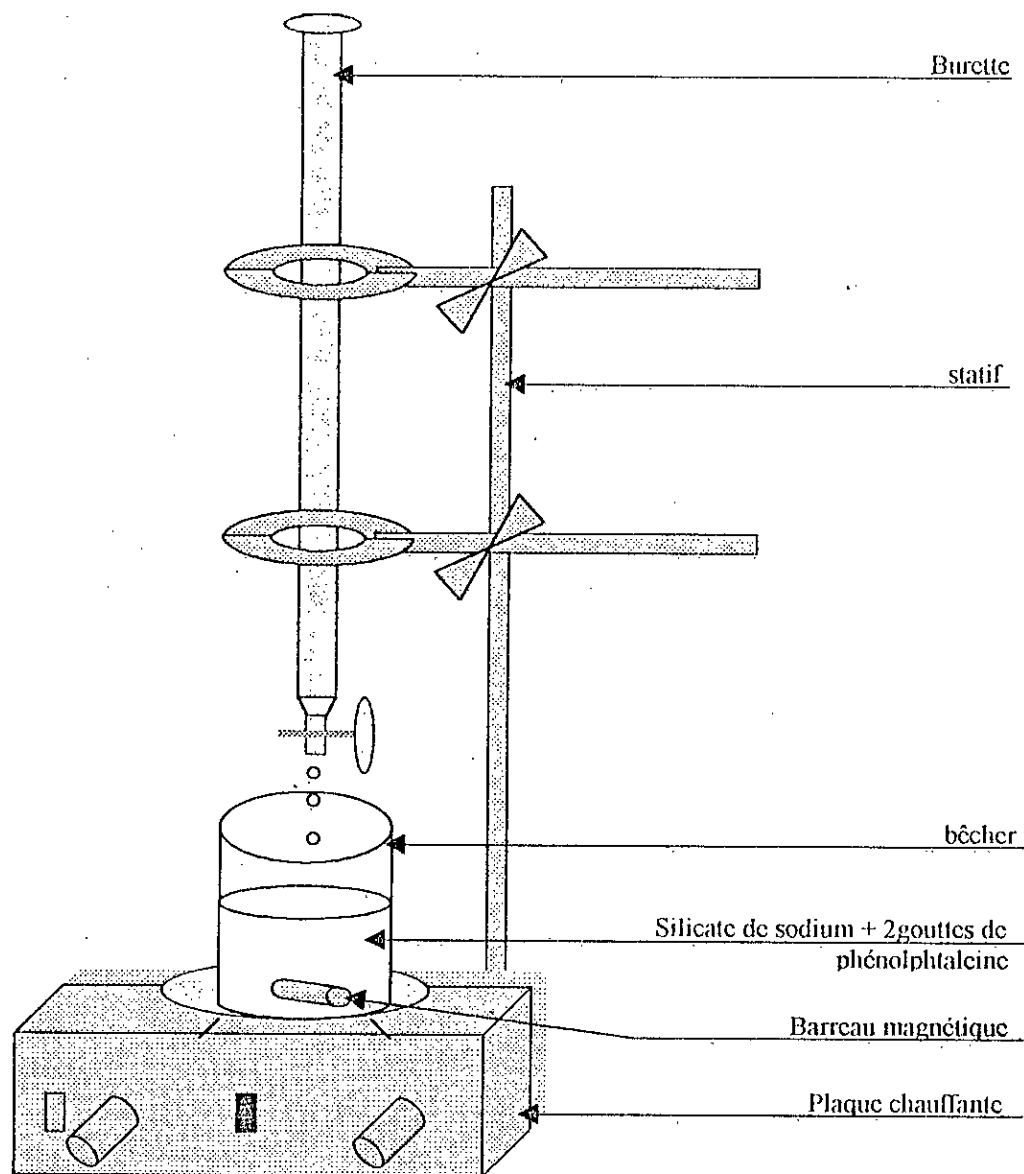


Figure 15 : Conditions opératoires de préparation du gel de silice.

V.2.3. Résultats et discussion

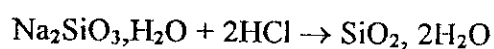
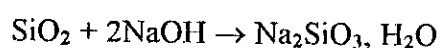
Les résultats de titrage des solution de silicate de sodium par l'acide chlorhydrique à 10%, sont consignés dans les tableaux IX et X.

Tableau IX : Influence de la concentration de soude sur le rendement du gel de silice

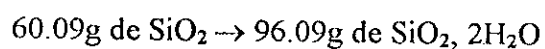
Echantillon	Concentration de NaOH(%)	Volume de Na ₂ SiO ₃ (ml)	Volume d'HCl (ml)	Masse du gel de silice (g)	pH	Rendement massique(%)
GS-II _A	15	13,4	7,5	0,543	1	33,96
	20	8	29	0,770	1	48,15
	30	26,1	18,1	0,956	1	37,27
	40	14	24	1,085	1	67,85
	50	7	32,5	1,097	1	68,60
OMK-I	15	10	15,9	0,702	1	43,90
	20	9,2	12,9	0,801	1	50,09
	30	9,4	32	0,802	1	50,15
	40	1,6	43	1,098	1	68,66
	50	9,6	39	1,124	1	70,29

Exemple de calcul du rendement :

soit les réactions suivantes :



D'après le bilan massique globale on a :



d'où le rendement est le rapport masse expérimentale/masse théorique.

Durant le processus d'élaboration du gel, on a pu constater une variation progressive dans la couleur de l'indicateur phénolphthaleine allant du rose à l'incolore. Cela a impliqué une difficulté de mesure des volumes d'acide HCl nécessaire à la neutralisation, ce qui explique le désordre des volumes mesurés d'HCl. En outre, le pH des produits en gel de silice obtenus sont aux environs de 1. Cette valeur du pH est expliquée par l'excès d'acide HCl nécessaire pour l'élimination des alcalins libres présents dans le gel.

De l'examen de la courbe (figure 16), on peut relever l'accroissement du rendement en gel de silice dans nos deux échantillons étudiés. La teneur nécessaire à ces rendements est de 30% de NaOH. Ce rendement se stabilise à 40% NaOH. Mais, le meilleur rendement en gel de silice se situe, dans le cas de nos deux échantillons, à une teneur de 50% de NaOH. En effet, il semble que cette concentration permet un rendement voisin pour nos deux échantillons.

Tableau X : Influence de la concentration de Na_2CO_3 sur le rendement du gel de silice

Echantillon	Concentration de Na_2CO_3	Masse mis en solution (g)	Volume du HCl (ml)	Masse du gel de silice (g)	Rendement de gel (%)
GS-II _A	1	0,313	0,4	0,205	18,81
	2	0,685	0,9	0,340	21,25
	3	0,659	0,8	0,105	6,6
	4	0,688	1,1	0,336	21,00
	5	0,676	3,8	0,405	25,31
	6	1,088	2,5	0,800	25,01
	7	0,510	4,1	0,305	9,4
	8	0,423	2,1	0,309	9,66
	10	0,127	3,6	0,090	2,88
	OMK-I	1	0,377	1,4	0,256
2		0,718	1,2	0,301	18,81
3		0,795	2,4	0,304	19,00
4		1,614	4,5	0,514	16,07
5		1,114	3,9	0,582	18,20
6		1,860	2,7	0,770	24,08
7		0,593	1,9	0,288	9,01
8		0,220	4	0,175	5,47
10		1,126	4,2	0,460	14,38

D'après la courbe (figure 17), on peut constater que le rendement en gel de silice est proportionnel à la concentration en Na_2CO_3 . Il atteint une valeur maximale à la concentration de 5% en Na_2CO_3 dans le cas de l'échantillon GS-II_A. Quant à l'échantillon OMK-I, le meilleur rendement est obtenu à la teneur d'imprégnation de 6% en Na_2CO_3 . Les résultats de ces deux échantillons demeurent comparables entre eux. Cependant, ces résultats de rendement semblent insignifiants par rapport à ceux enregistrés par la voie hydrothermale. Par ailleurs, le choix du matériau semble sans influence quant au produit final obtenu.

Pour identifier les phases minérales en présence dans nos produits en gels, nous avons entrepris de mener des analyses semi-quantitatives par diffraction-RX, et par Fluorescence-X. Les échantillons ciblés par ces analyses concerne les produits à meilleur rendement en gel de silice.

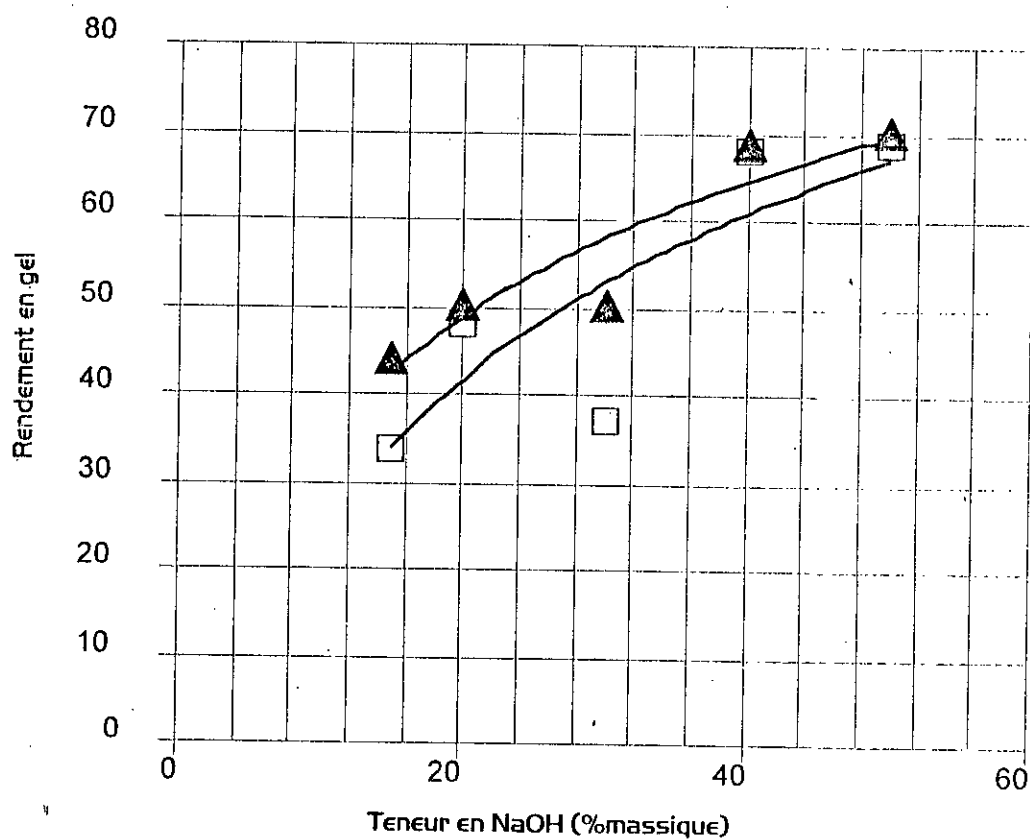


Figure 16 : Influence de la teneur en NaOH sur le rendement en gel de silice

- Gel de silice à base de GS-II_A
- ▲ Gel de silice à base de OMK-1

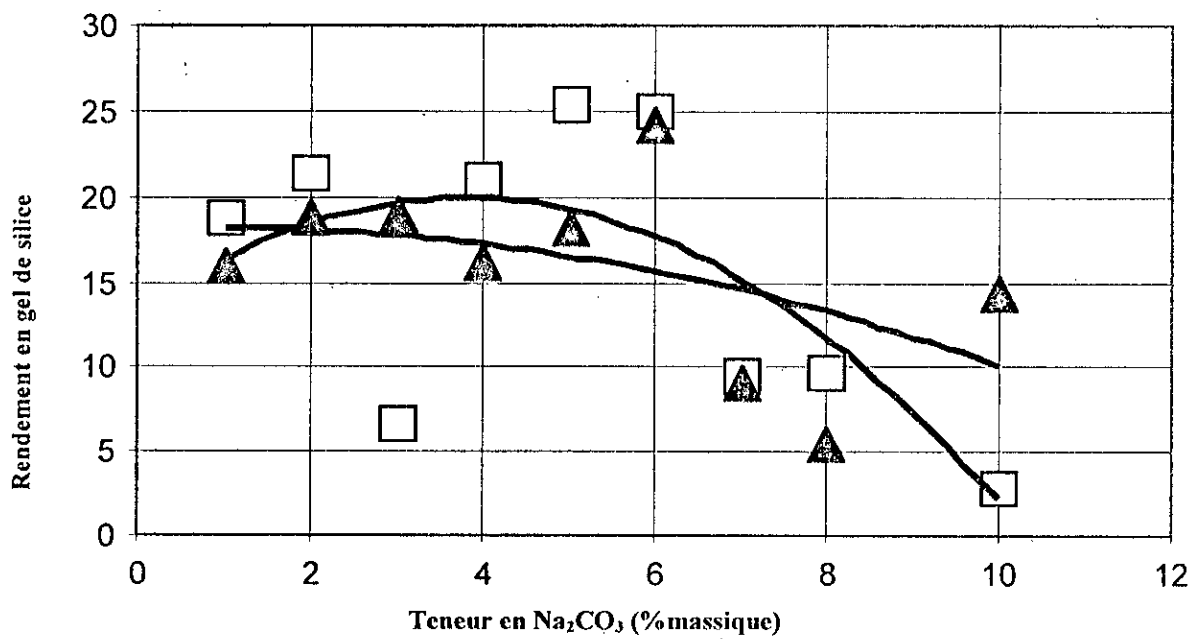


Figure 17 : Influence de la teneur en Na₂CO₃ sur le rendement en gel de silice

- Gel de silice à base de GS-II_A
- ▲ Gel de silice à base de OMK-1

V.3. Analyse par diffraction-RX des gels obtenus

Nous avons eu recours à la diffraction-RX pour l'analyse des gels de silice ayant le meilleur rendement. Cependant, le but de cette analyse est d'étudier la nature et la texture des gels que nous avons produit.

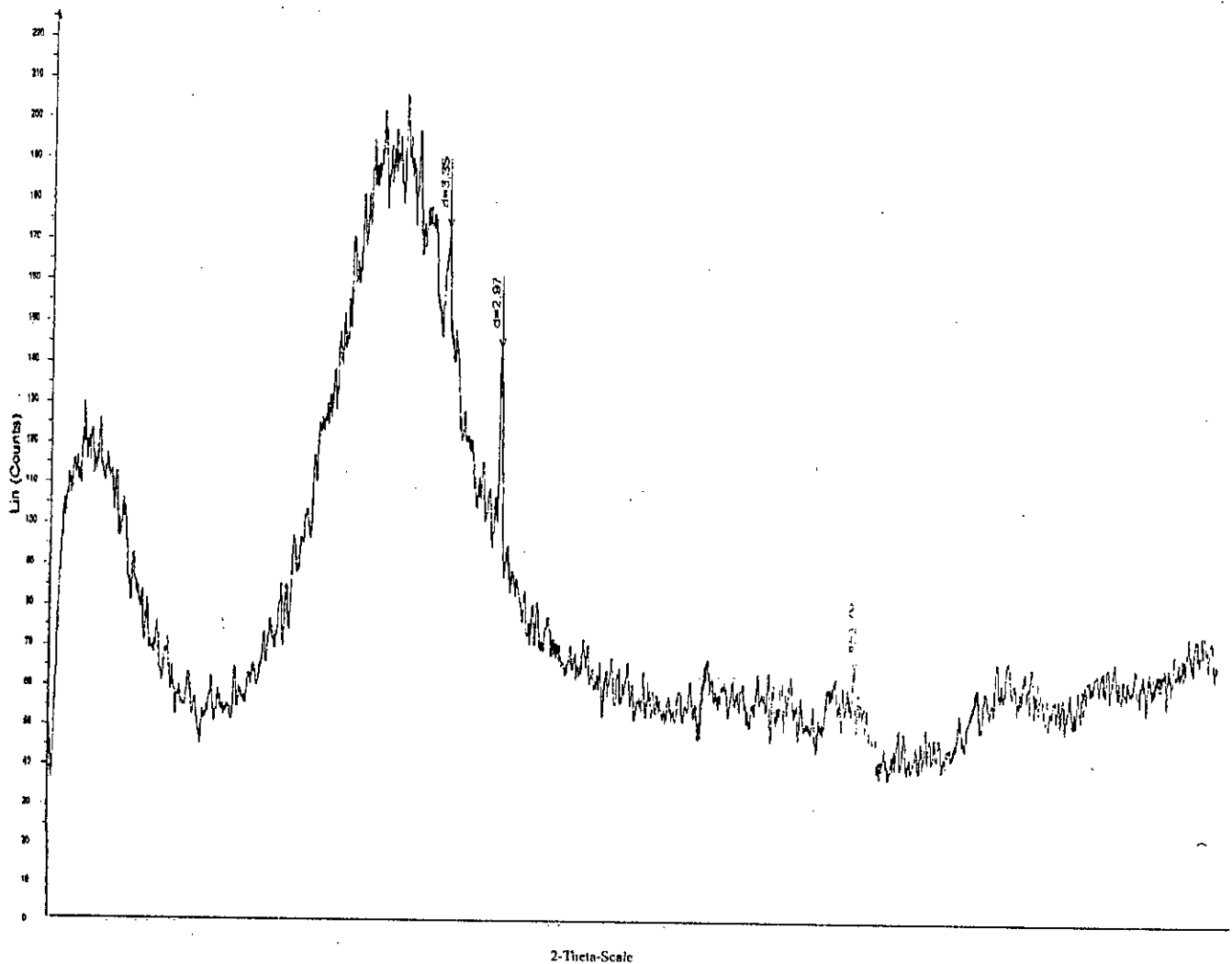


Figure 18 : Diffractogramme du gel de silice à base de GS-II_A obtenu par voie hydrothermale

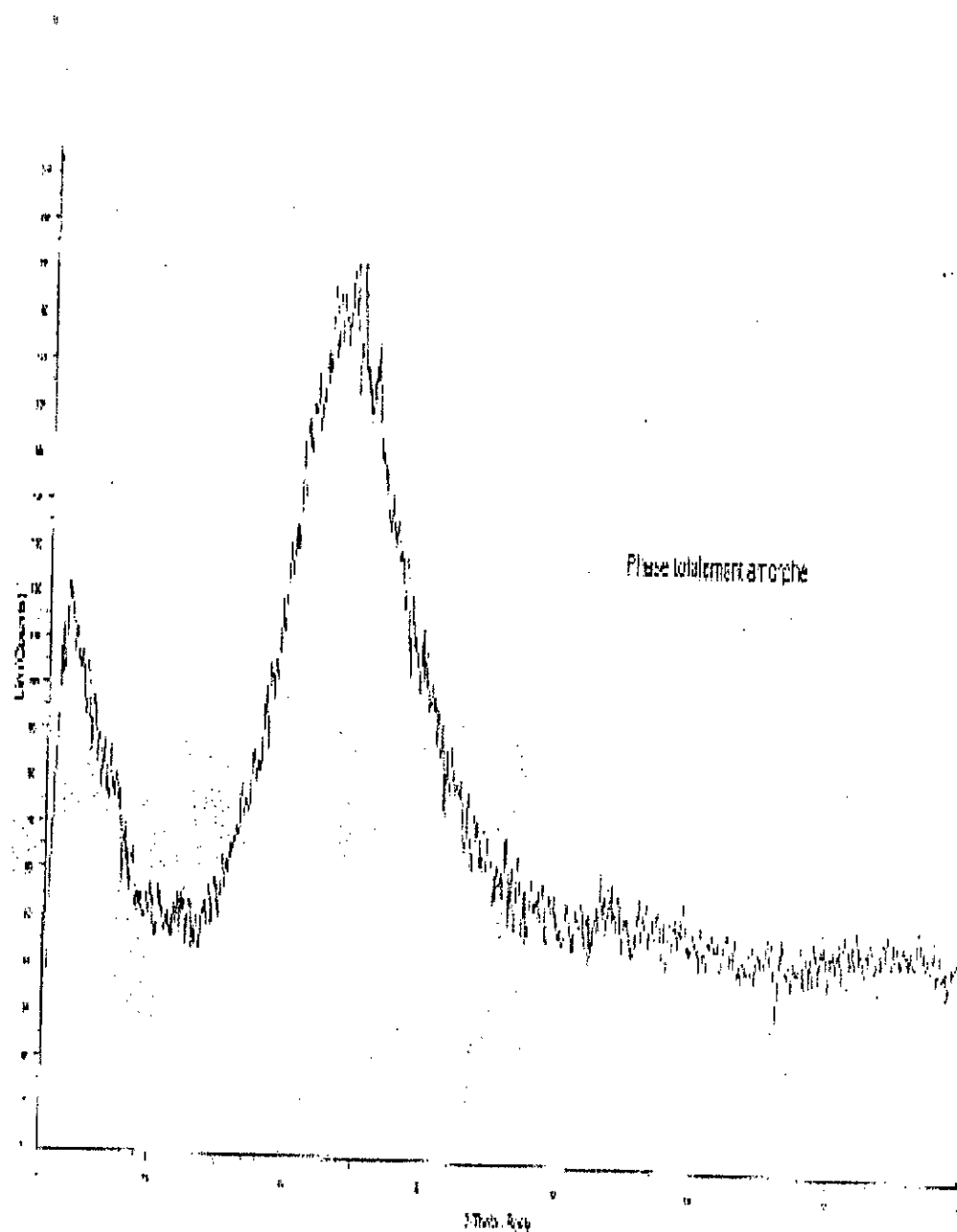


Figure 19 : Diffractogramme du gel de silice à base d'OMK-1 obtenu par voie hydrothermale

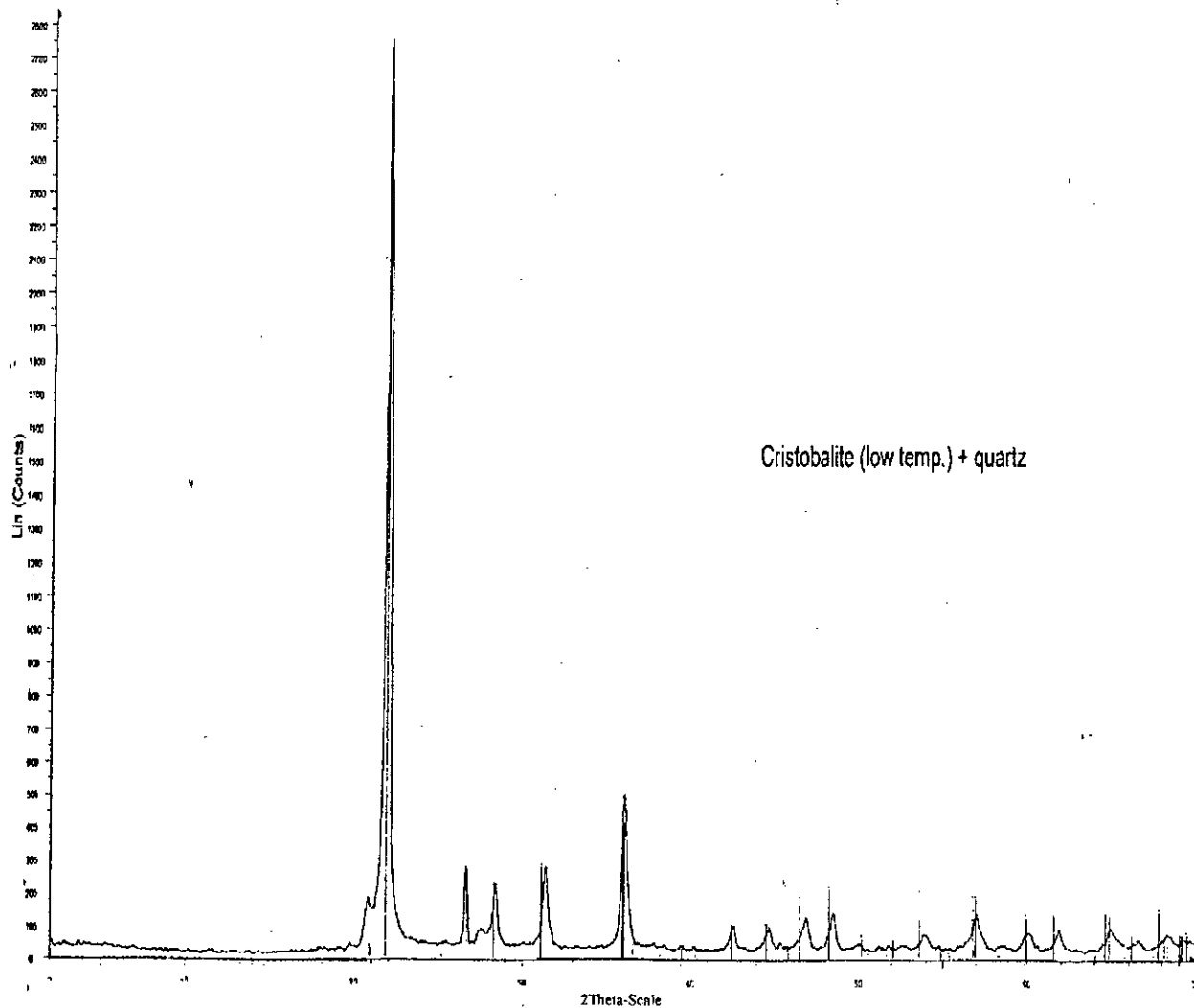


Figure 20 : Diffractogramme du gel de silice à base de GS-II_A obtenu par voie pyrogénée

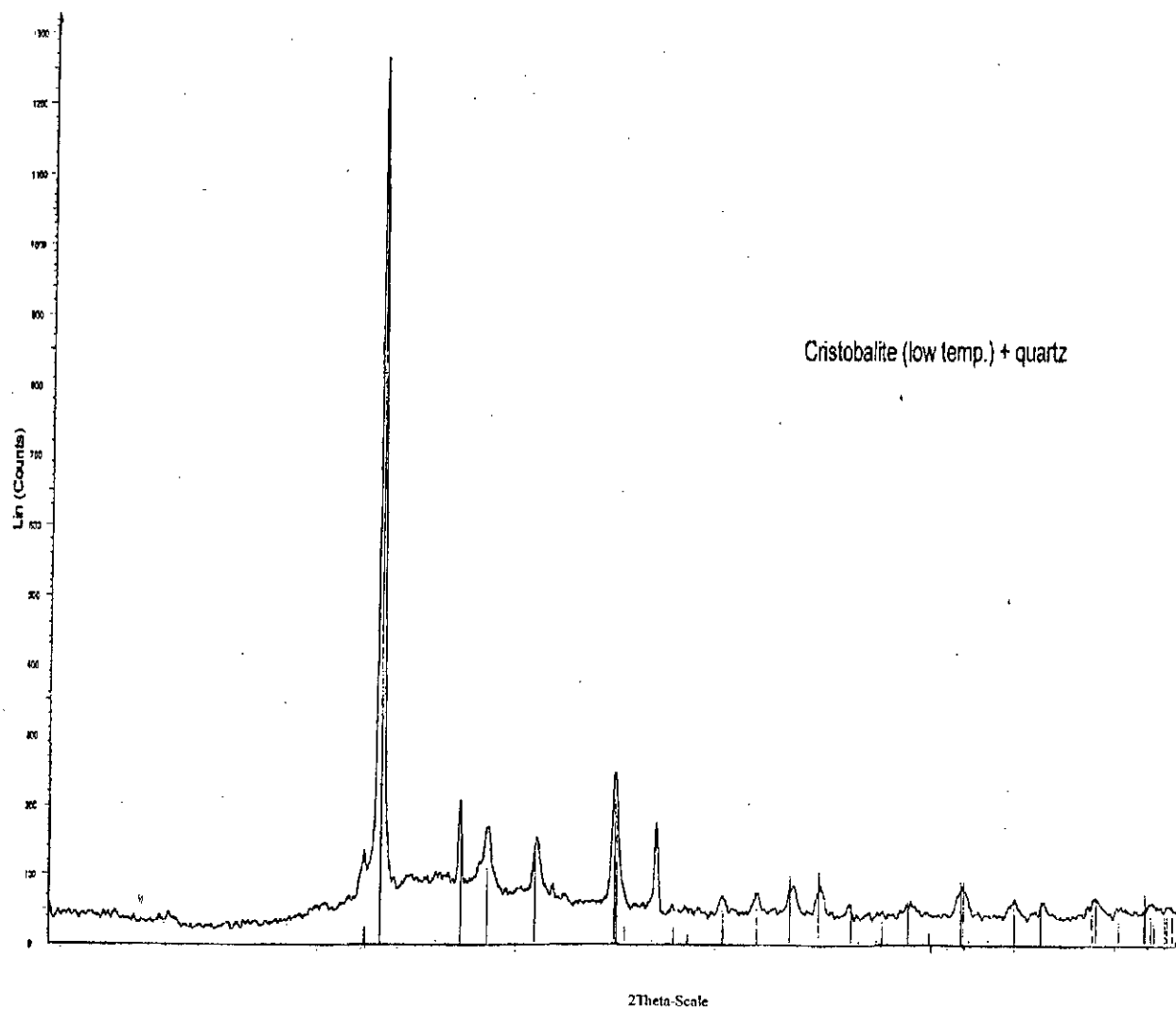


Figure 21 : Diffractogramme du gel de silice à base d'OMK-I obtenu par voie pyrogénée

Nous pouvons remarquer en premier lieu que, les gels obtenus par voie pyrogénée correspondent à des produits de nature cristalline. En effet, nous avons pu identifier des pics correspondants à l' α -cristobalite et qui apparaissent que sur les diffractogrammes de ces gels (voir figures 20 et 21). Donc, la pyrogénéation en présence de Na_2CO_3 a permis la conversion des phases amorphes en α -cristobalite. En outre, les diffractogrammes de nos échantillons révèlent la présence du quartz. En revanche, les phases minérales des gels de silice obtenus par voie hydrothermale sont de nature amorphe aussi bien pour les gel à base d'OMK-I, et GS-II_A.

Enfin, quelque soit les formes du gel de silice cristalline ou amorphe, elles correspondent chacune à des applications bien définies dans diverses industries.

V.4. Analyse par Fluorescence-X des gels obtenus

L'analyse par Fluorescence-X a porté sur les échantillons jugés de meilleurs rendement en gel.

Les résultats de cette analyse sont rapportés dans le tableau XI suivant.

Tableau XI : Analyse par Fluorescence-X des gels obtenus par voie hydrothermale et pyrogénée

	Constituants (%)	Gel de silice à base de GS-II _A		Gel de silice à base d'OMK-I	
		NaOH (50%)	NA ₂ CO ₃ (5%)	NaOH (50%)	NA ₂ CO ₃ (6%)
Eléments majeurs et mineurs (%)	SiO ₂	79,70	88,70	79,44	72,50
	Al ₂ O ₃	<0,05	1,01	1,89	4,53
	Fe ₂ O ₃	0,129	0,197	0,139	0,256
	CaO	0,177	0,169	0,231	0,377
	MgO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	MnO	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	SO ₃	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
	K ₂ O	<0,01	0,470	<0,01	<0,01
	Na ₂ O	<0,05	<0,05	<0,05	13,90
	P ₂ O ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	TiO ₂	<0,01	<0,01	0,1330	<0,01
	Cr ₂ O ₃	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Eléments en traces (%)	ZrO ₂	-	-	-	-
	SrO	-	-	-	-
	Rb ₂ O	-	-	-	-
	PbO	-	-	-	-
	ZnO	-	-	-	-
	CuO	-	-	0,022	-
	NiO	0,040	0,039	0,026	0,048
	BaO	-	-	-	-
	Cl	-	0,367	-	0,349
	PAF	20,00	9,00	18,10	8,00
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	

On peut noter à priori, que la teneur en SiO₂ des gels obtenus varient de 72 à 88%. En outre, ces résultats montrent que ces gels sont relativement propres car ils recèlent peu d'oxydes métalliques. Ainsi, les gels de silice à base de diatomite en provenance de Sig semblent contenir peu d'aluminates par rapport à celui en provenance de Mostaganem. De plus, les gels de silice obtenus par la voie hydrothermale semblent contenir peu d'oxydes de fer par rapport à ceux obtenus par pyrogénéation. Aussi, on peut noter que les gels de silice obtenus par pyrogénéation à base de OMK-I semblent contenir plus de sodium.

conclusion

L'objectif d'obtention du gel de silice à base de diatomite algérienne a été atteint. A cet effet, nous avons traité les échantillons choisis tout en optimisant le rendement en gel de silice. Ce traitement comprend un lavage à l'acide chlorhydrique et la préparation de silicate de sodium (Na_2SiO_3). La méthode de lavage acide suivi semble permettre l'élimination d'une partie importante en oxydes métalliques. Ensuite et à partir des échantillons ainsi lavés, nous avons préparé le silicate de sodium par deux procédés différents à savoir les voies hydrothermale et pyrogénée. En outre, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur le rendement en gel de silice obtenu. Parmi ces paramètres, on peut citer le choix du procédé de préparation de silicate de sodium en faisant varier les teneurs en NaOH (voie hydrothermale) et en Na_2CO_3 (voie pyrogénée) par rapport à chaque échantillon étudié.

Cependant l'examen des résultats obtenus montre que le silicate de sodium obtenu par voie hydrothermale conduit à un rendement élevé en gel de silice. En effet, le meilleur rendement est atteint à une teneur de 50% en NaOH. D'autre part, l'analyse par diffraction-RX révèle que les gels obtenus par voie hydrothermale sont essentiellement de structure amorphe. Tandis que ceux obtenus par voie pyrogénée sont de structure cristalline.

Ces résultats nous permettent de suggérer l'optimisation de l'ensemble des paramètres en vue d'obtenir un silicagel à haute pureté en silice. On peut noter, les paramètres de lavage, tels que la température, la vitesse d'agitation, la durée de lavage, et la concentration de l'acide chlorhydrique utilisé. Ces facteurs pouvant être déterminants, méritent d'être pris en considération.

Bibliographie

- [1] R.K. ILLER The chemistry of silica, Jhon Willey et Sons, New York (1979).
- [2] K. WINNACKER, L. KÜCHLER Technologie minérale, tome IV, édition Eyrolles (1965).
- [3] NOBERT DUFFANI Contribution à l'étude d'hydrolyse des corps gras (action catalytique de la silice hydratée), thèse université de bordeaux imprimerie Bière.
- [4] M. BAVAREZ Contribution à l'étude de groupements superficiels du gel de silice, thèse université de Nancy (1966).
- [5] A. BERHOD, M. ROLLET et N. FARAH Les silices- propriétés chimiques et physico-chimiques, S.T.P. PHARMA 5(3) 176-186 (1989).
- [6] M. PETROV, L. MIKHILEV et KOUKOUCHKINE Chimie minérale (traduction française), édition MIR Moscou (1981), page 313.
- [7] « La silice » extrait de l'encyclopédie universalis (1998).
- [8] Y. GRITH Silicium-Silice.
- [9] Y. LETORT Isolants thermiques / Produits réfractaires, techniques de l'ingénieur (A2140).
- [10] O. HADJADJ-AOUL « Etude de support chromatographique à base de matériaux locaux algériens », thèse de doctorat d'état, Génie chimique, ENP (2000).
- [11] J. VANDEN BROECK La diatomite (kieselguhr), les diatomées et leurs emplois dans l'industrie, société des silices fossiles de France, Paris, (1948).
- [12] B. BELHOUADJEB « Etude comparative entre l'exploitation souterraine du gisement de kieselguhr de Ouillis », Projet de fin d'étude, Mines et Métallurgie, ENP, (1969).
- [13] P. GILARD Traité de physico-chimie des silicates tome I, édition publicité-impression Bruxelles, (1947).
- [14] KISELEV A.V et LYGIN.V.J Infrared spectra of surface compounds, Wiley interscience, New York, (1975).
- [15] UNGER.K.K Pours silica, Elsevier, J.Chromatogr, vol.16, (1979).
- [16] ZHUCONGSHEN N, HOULISONG, GANFAXI, JIANG ZHONGHONG « Low temperature synthesis of Z_2O_2 - TiO_2 - SiO_2 glass by the sol-gel method », International Workshop.
- [17] J. ZARZYCKI, M. PRASSAS, J. PAALIPPOU « Synthesis of glasses from gels, the problems of monolithic gels », Journal of materials sciences, 17 (1982) 3371-3379.
- [18] Y. MEZRREG Influence de modes de préparation et traitement thermique sur la structure

et la texture du gel de silice, projet de fin d'étude, G.Chimique, ENP (1984).

[19] Z.ALI KACEM Etude sur les gels monolithiques dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, projet de fin d'étude, G.Chimique, ENP (1985).

[20] Robert PERRIN, Jean-pierre SCHARFF Chimie industrielle édition Masson (1993).

[21] Claude DESCHARMES Silicates de sodium, Techniques de l'ingénieur, J6020-2233.

[22] N.BROLL Caractérisation des solides cristallisés par diffraction X, Techniques de l'ingénieur (P1080).

[23] Francis ROUESSAC, Annick ROUESSAC Analyse chimique, Méthodes techniques instrumentales modernes, édition Dunod, Paris (1998).