

9/85

وزارة التعليم والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المدرسة الوطنية للعلوم الهندسية
المكتبة

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHEQUE

A ex

DEPARTEMENT : Genie Chimique.

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

EFFET CATALYTIQUE
DE L'ION FLUORURE SUR
LA GELIFICATION D'UN SOL
DE SILICE.

Proposé par : D. LYAKOV Etudié par : F. B. KORILA Dirigé par :
LYAKOV



PROMOTION : Juin 85

A yâ François EWANI, pour
m'avoir soutenu jusqu'au bout
et

A Monsieur BELABBES R.,
mon meilleur professeur.

Membres du Jury

Mr. BELABBES	Président. Professeur à l'E.N.P.
Mr. BENDJAMA	Examinateur. Maître Assistant à l'E.N.P.
Mr. BENNIKOUS	- - Maître Assistant à l'E.N.P.
Mme MOHELIBI	- - Maître Assistante à l'E.N.P.
Mr. LIAKOV	- - Maître de Conférence à l'E.N.P.

REMERCIEMENTS

J'exprime ma profonde gratitude à mes chers parents pour tous les sacrifices consentis.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué à ma formation, et particulièrement à Monsieur LYAKOV mon promoteur.

Je ne saurai oublier mes amis Norbert MASSALA et Abel Richelot M'PICKA-M'BOUNGOU pour le réconfort moral qu'ils m'ont apporté.

INTRODUCTION

À l'heure actuelle, le gel de silice revêt un grand intérêt avec l'élargissement du domaine d'application. Le gel de silice est bien connu comme étant l'un des meilleurs absorbants, grâce à quoi il trouve une application dans la synthèse du verre, la vitro-céramique, la céramique, comme support de catalyse, comme produit pour la stabilisation des phases, dans la préparation des matériaux à haute densité pour les techniques électroniques et nucléaires; ce qui représente un grand avantage sur les procédés traditionnels. (2)

Le gel de silice a une structure amorphe, sa texture poreuse dépend des conditions et méthodes de préparation (pH, température, concentration des silicates, type d'acide, ...). Le gel de silice est normalement obtenu par destabilisation des sols de silice purs ou contenant des ions d'autres métaux sous forme de solution aqueuse de sel ou par hydrolyse et polycondensation des produits organo-métalliques en présence d'une quantité limitée d'eau, cela dans un domaine de $\text{pH} = 4 - 11$.

Le but de ce sujet est d'étudier l'effet catalytique de l'acide fluorhydrique sur la vitesse de gélification et d'élargir le domaine de pH, et voir la possibilité de granuler un matériau en poudre (la Bentonite algérienne) par voie de gel.

TABLE DES MATIERES

	Page:
Chapitre I : GENERALITES SUR LE GEL DE SILICE	1
I.1. Définition	1
I.2. Caractéristiques variables d'une solution de silicate	1
I.3. Types de gel de silice	1
I.4. Sources de gel de silice	2
Chapitre II : PREPARATION DU GEL	3
II.1. Méthodes de préparation du gel de silice	3
II.2. Facteurs de gélification	5
II.2.1. Influence de la concentration du silicate	5
II.2.2. Influence de la force d'acide	5
II.2.3. Influence de la température	6
II.2.4. Influence du pH	6
Chapitre III : STRUCTURE DU GEL	11
III.1. Généralités	11
III.1.2. Facteurs influençant la structure du gel	13
III.1.3. Déshydratation du gel	13
III.1.3.1. Mécanisme de déshydratation	14
III.1.4. Etude de la structure par Infra-Rouge	16

Partie expérimentale	18
Chapitre IV: PREPARATION DES SOLUTIONS	19
IV.1. Produits chimiques utilisés	19
IV.2. Propriétés du verre liquide	20
IV.2.1. Viscosité	20
IV.2.2. Le pH	20
IV.3. Analyse chimique des silicates	20
IV.3.1. Principe	20
IV.3.2. Mode opératoire	21
IV.4. Conversion des colloïdes en gel de silice	22
IV.4.1. Méthode de préparation du gel	22
IV.4.1.1. Préparation des solutions	22
IV.4.1.1.1. Solution de silicate de sodium	22
IV.4.1.1.2. Solution d'Acide chlorhydrique	22
IV.4.1.2. Mode opératoire	23
Chapitre V: ETUDE DES FACTEURS DE GELIFICATION	23
V.1. Principe de mesure du temps de gélification	23
V.2. Influence de l'ion fluorure sur la gélification	25
V.2.1. Variations de la concentration du silicate et du pH	25
V.2.2. Concentration de silicate de sodium 20% massique	26

V.2.3. Solution de silicate de sodium 15%	27
V.2.4. Solution de silicate de sodium 10%	27
V.3. Influence de la concentration de HF	28
V.4. Séchage	37
V.5. Lavage	37
V.6. Conclusions et discussion	37

Chapitre VI: ANALYSE PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

VI.1. Principe du spectromètre	41
VI.2. Mode opératoire	44
VI.3. Interprétation des spectres	48
VI.3.1. Spectre IR 4000 ÷ 2000 cm^{-1}	48
VI.3.2. Spectre IR 2000 ÷ 1000 cm^{-1}	48
VI.3.3. Spectre IR 1000 ÷ 200 cm^{-1}	49

Chapitre VII: ESSAI DE GRANULATION DE LA BENTONITE PAR VOIE DE GEL

VII.1. Mode opératoire et Résultats	50
-------------------------------------	----

CONCLUSION GENERALE

SOMMAIRE (Figures)

	Page
Figure 1a : Etapes de polymérisation conduisant à la formation des sols et gels	7
Figure 1b : Différence entre formation des gels, précipitation d'un sol	7
Figure 1c : Maturation d'Ostwald	7
Figure 1d : Evaporation d'un film de sol de silice	8
Figure 2 : Effet de F^- sur le temps de gélification d'un sol de silice en présence d'impuretés d'Al	9
Figure 3 : Effet du pH sur la gélification d'un sol de silice	9
Figure 4 : Influence de la force d'un acide sur le temps de gélification	9
Figure 5 : Temps de gélification d'un sol de silicate de sodium	9
Figure 6 : Diffraction aux rayons X	12
Figure 7 : Texture des gels	12
Figure 8 : Dispositif de mesure du temps de gélification	31
Figure 9 : Variation du temps de gélification en fonction du pH sans présence de HF	32

Figure 10: Variation du temps de gélification en fonction du volume d'acide fluorhydrique 40%	33
Figure 11: Variation du temps de gélification en fonction du pH en présence de l'acide fluorhydrique	34
Figure 12: Variation du temps de gélification en fonction de la concentration du silicate de Sodium	35
Figure 13: Variation du temps de gélification en fonction du pH à de différentes concentration du silicate de sodium	36
Figure 14: Diagramme schématique d'un spectrophotomètre	43
Figure 15: Spectre IR aux différents pH	45
Figure 16: Spectre IR à de différentes concentration de HF	46
Figure 17: Spectre IR des gels ayant et n'ayant pas subi de dialyse	47
Figure 18: Dispositif de préparation des granules	51

SOMMAIRE (Tableaux)

Tableau 1 :	Renseignements sur les produits chimiques utilisés.....	19
Tableau 2 :	Temps de gélification en fonction du pH pour solution de silicate de sodium 20%....	26
Tableau 3 :	Temps de gélification en fonction du pH pour solution de silicate de sodium 15%	27
Tableau 4 :	Temps de gélification en fonction du pH pour solution de silicate de sodium 10%	27
Tableau 5 :	Influence de la concentration de HF (0,035 ml)....	28
Tableau 6 :	Influence de la concentration de HF (0,105 ml).....	29
Tableau 7 :	Influence de la concentration de HF (0,210 ml).....	29
Tableau 8 :	Temps de gélification en fonction de la concentration de silicate de sodium	30
Tableau 9,10	Influence de la concentration de HF sur le temps de gélification à pH = 4,5 et à pH = 5.....	30

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I

GENERALITES SUR LE GEL DE SILICE

I.1 Définition

On peut définir le gel de silice comme une substance colloïdale, de consistance visqueuse qui gonfle en absorbant de l'eau. Cette masse de particules submicroscopiques a un degré d'hydratation qui varie de celui d'une silice presque anhydride jusqu'à celui d'une masse gélatineuse contenant 100 parties d'eau pour une partie de silice. Le gel de silice peut être décrit comme une cohérence rigide, qui a un réseau tridimensionnel de particules.

I.2 Caractéristiques variables pour une solution de silicate.

a. Le type de métal alcalin.

b. le rapport entre silice et oxyde alcalin ($\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$) présenté par leur rapport molaire ou rapport en poids.

Dans le cas du silicate de sodium, ces deux rapports sont presque les mêmes.

c. Concentration

Le silicate de sodium est préparé à l'état vitreux en ayant un rapport égal à 1,6/3,8. Le silicate de potassium a un rapport molaire ($\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$) de 2,83/3,92. La Concentration maximale en silice dans les solutions de silicate de sodium est limitée par la viscosité de la solution obtenue.

I.3 Types de Gel de silice

Le gel de silice est formé dans un milieu normalement aqueux. On dit que le gel, alcogel ou aquagel

suivant que les pores sont occupés par le liquide correspondant à l'alcool ou à l'eau. Le xérogel est un gel dans lequel le milieu liquide a été enlevé. Le terme aérogel est un type spécial de xérogel à partir duquel le liquide a été déplacé tellement qu'il empêche l'effondrement dans la structure. La structure étant comprimée, la porosité est ainsi réduite au maximum à un certain degré par les forces de tension superficielle quand le liquide est enlevé.

Le verre poreux est essentiellement une forme spéciale de gel de silice (1P. 462).

I.4 Sources de gel de silice.

Il existe plusieurs sources d'obtention du gel de silice. Les principales sont :

a - A partir de silicate alcalin soluble

On mélange une solution de silicate de sodium avec un acide tel que l'acide chlorhydrique, sulfurique, etc. Pour obtenir un gel assez dur et résistant, celui-ci doit être formé dans un interval de pH 4-10 et à une température ambiante ou basse (1P. 511).

b - A partir d'une silice colloïdale

La silice colloïdale disponible est un sol concentré et stable, à base de particules de différentes dimensions. Le gel préparé à partir de cette silice, à chaud en milieu moins alcalin, contient moins d'eau et de micro pores (1P. 511).

c - A partir d'hydrolyse de composés de silicium :

Le gel de silice peut être obtenu par hydrolyse du tétrachlorure de silicium (SiCl_4), du tétraéthylate de silicium $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ou d'un autre composé hydrolysable de Si

Chapitre II

PREPARATION DU GEL

II.1 Méthodes de préparation du gel de silice:

Les gels de silice peuvent être obtenus avec divers sels. Il existe en particulier les gels "au cuivre" obtenus par action de $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ sur le chlorure de cuivre et les gels "au fer" préparés en remplaçant le chlorure de cuivre par le chlorure de fer.

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

— La destabilisation d'un sol de silice contenant d'autres ions métalliques sous forme de solution aqueuse de sels.

— hydrolyse et polycondensation des composés organo métalliques en présence d'une quantité limitée d'eau.

Les deux méthodes conduisent à des matériaux non cristallins contenant une substantielle quantité d'eau ou des résidus organiques qui peuvent être éliminés par un traitement convenable de séchage. La vitesse de croissance des particules dans le gel dépend de la distribution des dimensions des particules. Généralement, la distribution des dimensions des particules suit la courbe de Gauss. Les dimensions moyennes des particules, à une température donnée augmentent jusqu'à ce que la différence de solubilité des petites par rapport aux grandes devienne négligeable. Les dimensions finales dépendent aussi de la température.

Une autre matière d'une grande importance industrielle pour son prix industriel avantageux: le laitier pulvérisé, traité par HCl concentré. Il est ainsi facile d'obtenir un abondant précipité de silice gélatineuse qui filtre bien (28). Enfin, l'action des acides sulfurique et chlorhydrique

sur les silicates alcalins nous donne directement un gel pur après des lavages répétés avec l'eau ; le gel est ensuite séché à l'air puis à la température voulue. En réalité la préparation consiste à hydrolyser des silicates à l'aide d'acides minéraux, pour obtenir un produit de comportement uniforme. Il faut observer des données précises sur la concentration et les rapports de quantité des solutions utilisées, la succession et la vitesse des additions, la vitesse d'agitation et la température de précipitation. La gelée obtenue lors de la précipitation ne peut être lavée que de façon méticuleuse. Les procédés améliorés d'aujourd'hui consistent à comprimer le gel sous haute pression ; ce qui en supprime la plus grande partie d'eau (jusqu'à 95%) et donnent un produit solide ressemblant à l'opale. Ce produit comprimé est beaucoup plus facilement lavable. Après le lavage, il est séché vers 200°C . C'est moins le pH d'hydrolyse que plutôt les conditions de séchage qui influent sur la formation des différentes structures. Les lavages acides, neutres ou alcalins donnent des gels à pores étroits, moyens ou larges. Les trois sortes de gel diffèrent par leurs propriétés, leurs poids en vrac et leurs applications.

Donc, le gel de silice est généralement préparé sous deux formes : le gel à pores étroits (marque A) et le gel à grands pores (marque B).

Au cours de ces dernières années, on a mis sur le marché un produit techniquement intéressant : Acide silicique K_3 très dispersé. On l'obtient par hydrolyse thermique du tétra chlorure de silicium qui brûle dans une flamme d'hydrogène contre un rouleau tournant. On fabrique ainsi des gels de silice en perles *sova beads*.

II.2 Facteurs de gélification

Le phénomène de gélification est lié d'une part à la concentration en silice, à la température, au pH et d'autre part aux divers composés organiques et minéraux qui entrent dans la formation d'un gel

II.2.1 Influence de la Concentration de silicate

L'Aspect et la Consistance d'un gel dépendent principalement de la concentration initiale du système en acide silicique qu'on ne peut guère exprimer correctement qu'en pourcentage de silice combiné directement à l'eau.

Ainsi le gel le plus tendre contient à peu près 200 molécules d'eau pour une molécule de silice, tandis qu'un gel sec d'apparence ne contient plus qu'une molécule d'eau pour une molécule de silice.

Le temps de gélification est inversement proportionnel à la vitesse de polymérisation ou de formation du gel dans l'intervalle de pH 3+5, le temps de gélification varie directement avec la concentration des ions H^+ . On peut noter qu'à cause de la concentration des ions sodium proportionnelle à la concentration de silice, la plus rapide gélification est observée à pH 7+8 environ. (Voir Fig. 3)

A une concentration de silice (SiO_2) fixée, les sols d'acide silicique préparés à base de silicate de sodium et à plus haut rapport SiO_2/Na_2O gèlent plus lentement, probablement à cause de leur concentration en ions sodium qui est plus basse.

II.2.2. Influence de la force d'acide.

En utilisant $(NH_4)_2SO_4$ et H_2SO_4 , on constate une nette diminution du temps de gélification avec H_2SO_4 pour

un pourcentage de SiO_2 de 2%. Le temps de gélification passe de 100 mn à 3 mn quand on passe de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à H_2SO_4 . Le type d'acide n'influe pas tellement sur la valeur du pH ou sur la vitesse de gélification maximale.

II.2.3 Influence de la température

La vitesse de gélification augmente avec la température. L'énergie d'activation de gélification a été mesurée dans le cas de l'acide polysilique, mais il y a peu de données sur la conversation en gels des sols ayant des particules de dimensions connues.

Au dessus de $\text{pH} = 2$ où la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en ion H^+ (HF catalyseur), l'énergie d'activation voisine $9,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$. A $\text{pH} = 4,5$ où la réaction est catalysée par l'ion OH^- , elle est de l'ordre de $16,1 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ selon PENNER.

Une forte valeur similaire de $15,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$ a été mesurée par BRODE, BROWN et HOFF à $\text{pH} = 5,5$. A $\text{pH} = 8,5$ ils ont trouvé une faible valeur de $9,6 \text{ kcal.mole}^{-1}$, alors qu'à $\text{pH} = 10,5$ en présence de KCl elle est de $14,6 \text{ Kcal.mole}^{-1}$. Il est donc évident que le coefficient de température de la vitesse de gélification dépend aussi de la variation des constantes d'ionisation des chaînes des matériaux entraînés avec l'augmentation de température (1).

III.2.4 Influence du pH

L'Etape fondamentale dans la formation du gel est la collision de deux particules de silice très faiblement chargées, qui dès leur entrée en contact forment des chaînes siloxanes qui les maintiennent irréversiblement ensemble. La formation de ces

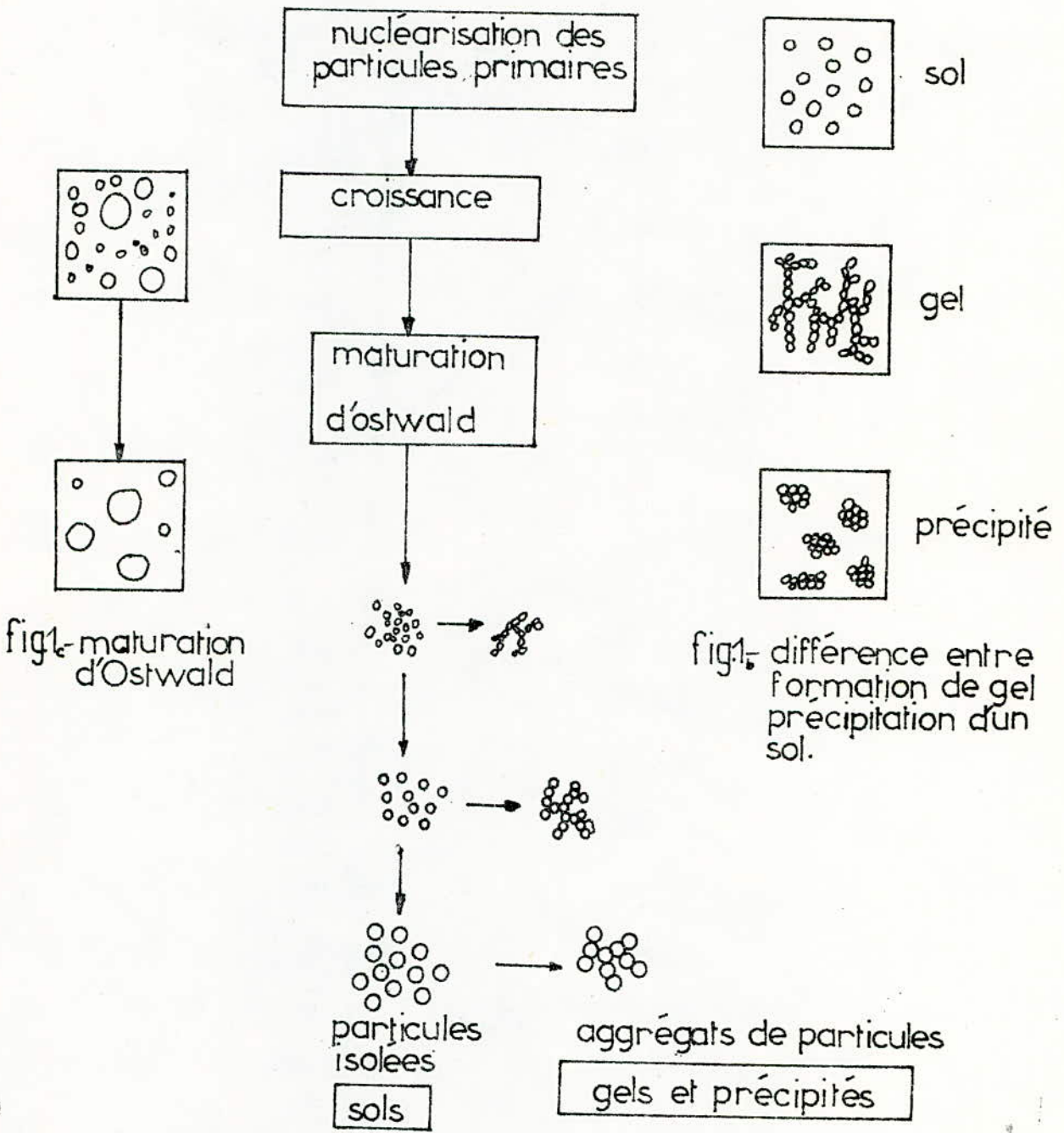


fig.1. étapes de polymérisation conduisant à la formation des sols et gels

Les étapes d'agrégation des particules d'un gel au cours du séchage sont schématisées la figure (1.) dans laquelle :

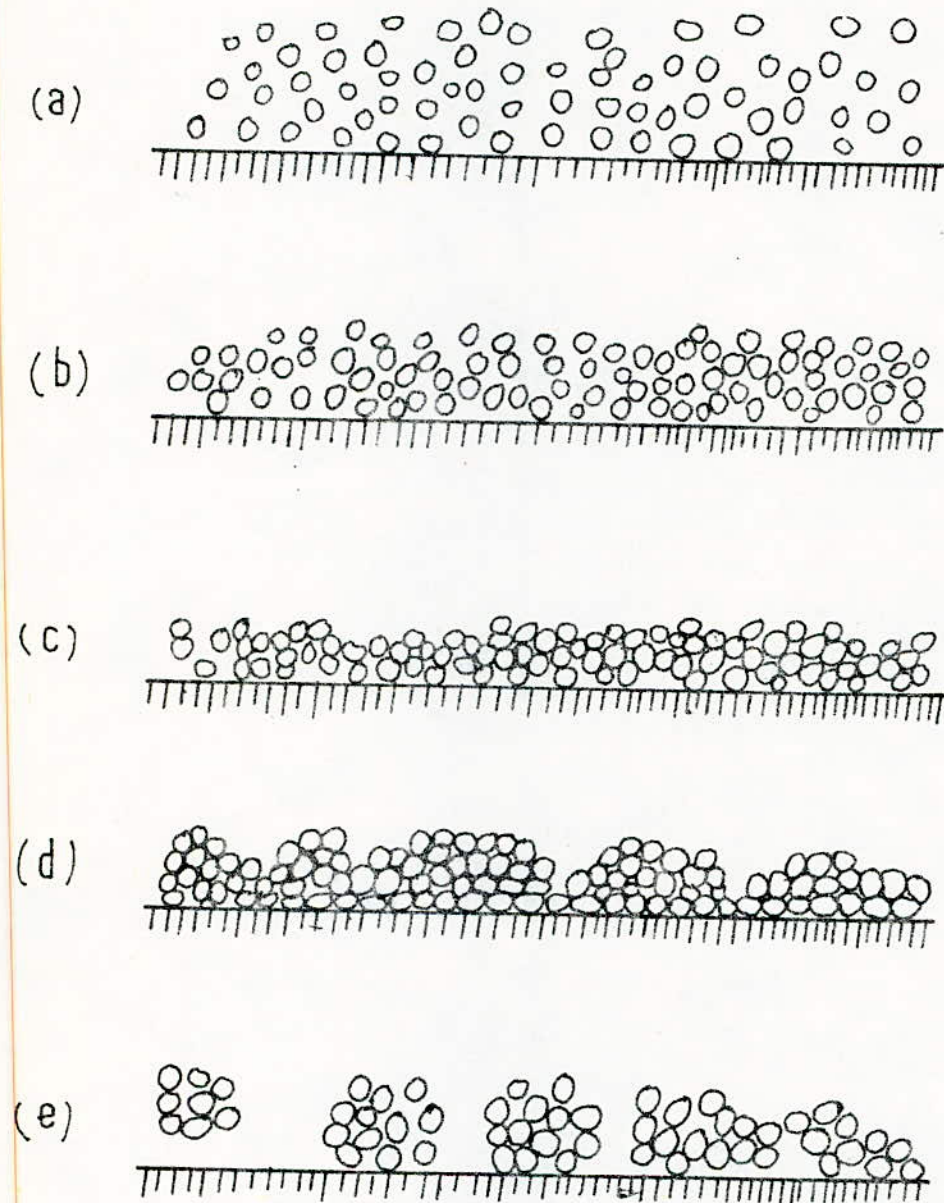


fig.1. EVAPORATION D'UN FILM DE SOL DE SILICE

(a)- sol (b)- solution concentrée, début d'agrégation (c)- gel comprimé par une tension superficielle - (d) - cassure du gel par retrécissement et contraction - (e)- fragments du gel sec. (retrécissement)

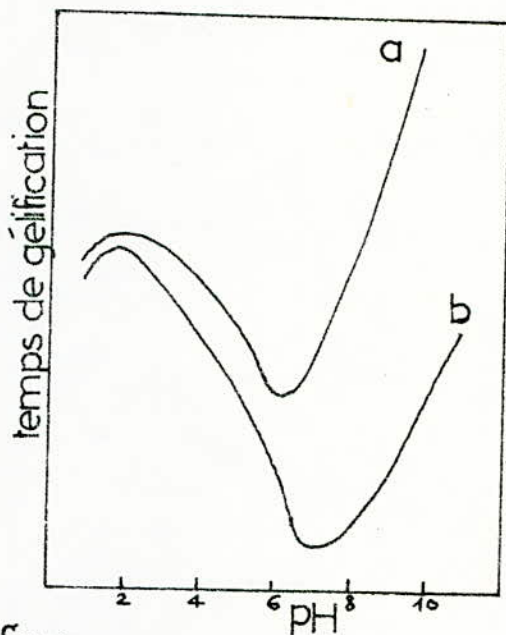
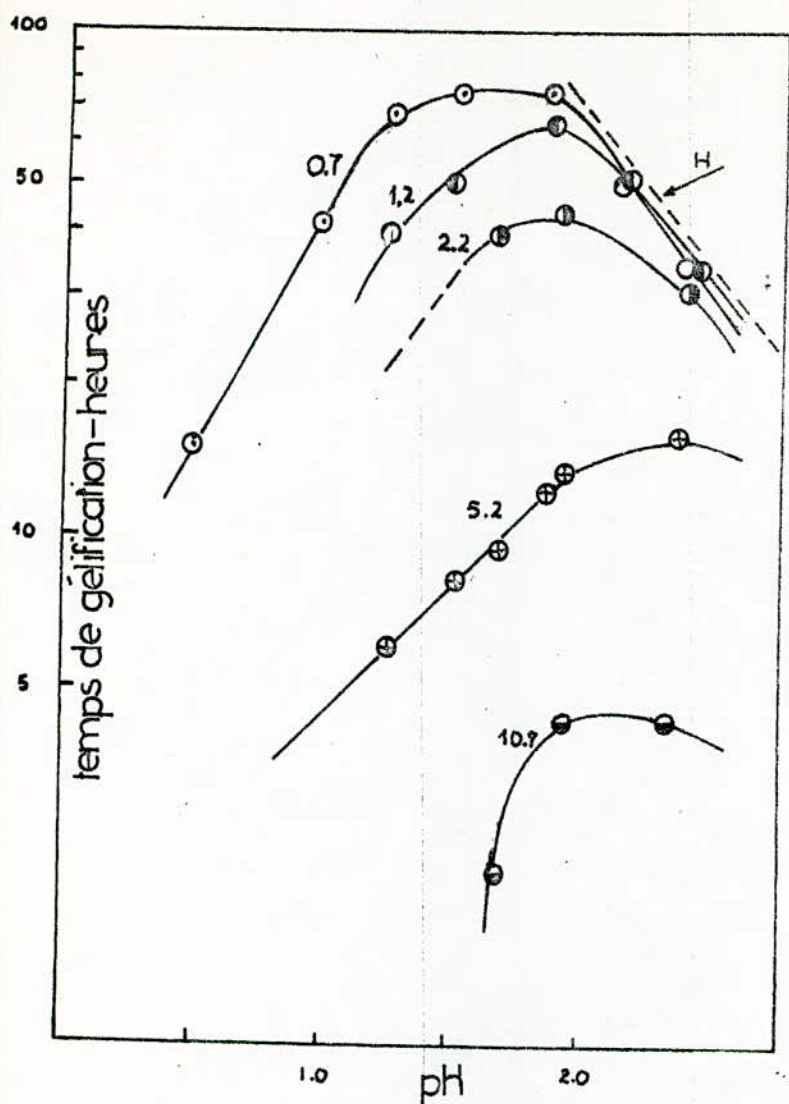


fig. 3
a: en l'absence de sel
b: en présence de sel de sodium

fig. 2 effet de F⁻ sur le temps de gélification d'un sol de silice. ligne H représente l'effet d'ion hydroxyl (Iler)

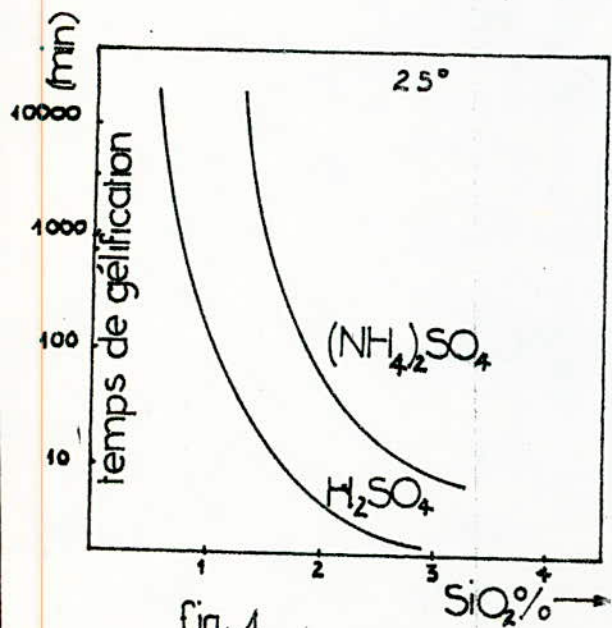


fig. 4

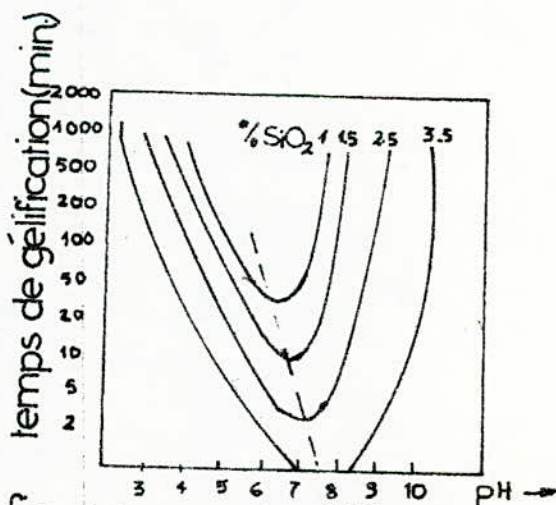


fig. 5 temps de gélification d'un sol de silicate de sodium (1p269)

liaisons nécessite l'action catalytique des ions hydroxyles. Cela est mis en évidence par le fait que la vitesse de formation du gel à $\text{pH} 3 \div 5$ augmente avec le pH et est proportionnelle à la concentration des ions hydroxyles. Au dessus de $\text{pH} = 6$ la rareté des ions hydroxyles n'est pas pour autant le facteur limitant la gélification. Au contraire, l'agrégation diminue à cause des faibles collisions entre particules dues à la diminution de la charge de ces dernières, et de cette façon diminue avec le pH . L'augmentation de l'effet catalytique des ions H^+ avec l'augmentation du pH , et la diminution du nombre de collisions effectives entre particules sont liées avec une diminution de pH et de particules chargées. Le maximum de la vitesse de gélification se situe autour de $\text{pH} = 5$ en l'absence de sel de sodium et autour de $\text{pH} = 7 \div 8$ en présence du sel de sodium. (Voir Fig 3)

Dans l'intervalle de $\text{pH} = 8 \div 10$, les sols sont généralement stables en l'absence des sels. Il existe une région où la stabilisation est temporaire, à $\text{pH} = 1,5$.

A $\text{pH} < 1,5$, quelques traces de HF suffisent pour provoquer agrégation et gélification. Essentiellement dans tous les sols de silice, il suffit que des traces d'ions fluorure, même à moins de 1 ppm, soient présentes pour que la concentration de HF augmente l'acidité. L'effet de l'ion fluorure est influencé par la présence des impuretés d'aluminium, puisque celles-ci par la suite de cette désactivation de l'ion fluorure, entraînent la formation des ions complexes tels que AlF_6^{3-} et d'autres espèces (Voir Fig 2).

Chapitre III

STRUCTURE DU GEL

III.1.1 Généralités

Le gel de silice possède une structure amorphe, sa texture poreuse dépend largement des conditions de préparation, des différentes sortes de lavage et de la température de traitement (1P. 480). Ils sont formés par un assemblage désordonné de particules élémentaires de très faibles dimensions. BAVAREZ (2) montre qu'une structure cristalline semblerait exister dans les gels de silice en se basant sur l'étude des bandes Si-O, ce qui est incompatible avec les résultats acquis par de nombreux auteurs à la suite d'expériences de diffusion de rayons X. En réalité, il ne faut pas perdre de vue que l'apparition d'une structure dans un diagramme R-X nécessite la répartition sans discontinuité d'un ensemble ordonné sur une distance de plusieurs centaines d'angström. Au moins de très petits domaines organisés suffisent au contraire pour que les vibrations des atomes traduisent le type d'enchaînement en spectrométrie infra-rouge.

La figure n° 6 représente les différents spectres rayons de gel de silice vitreuse. Sur le spectre de cette dernière on a un pic d'absorption bien visible à $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Sur les spectres des autres il y a une bande de diffraction diffusée ce qui est utilisée pour distinguer les formes cristallines et non cristallines de silice.

Une étude de cristallisation du gel en fonction de la température, par la diffraction des rayons X, a mis en évidence

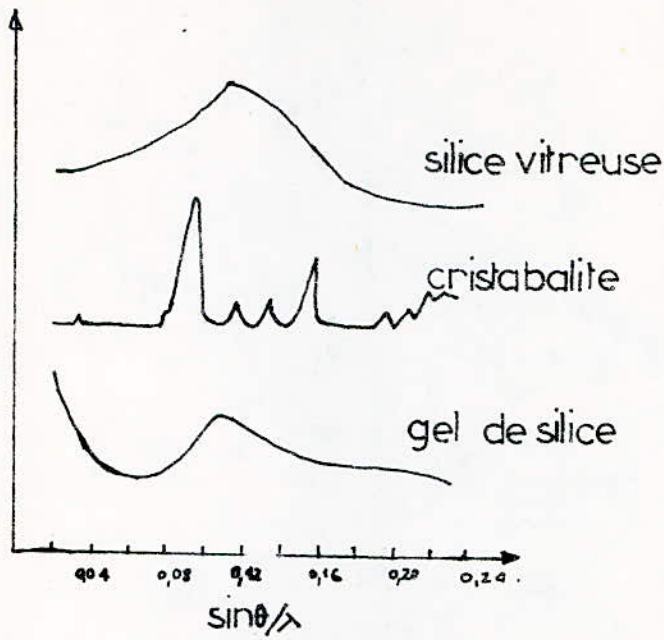


fig. 6 diffraction aux rayons X

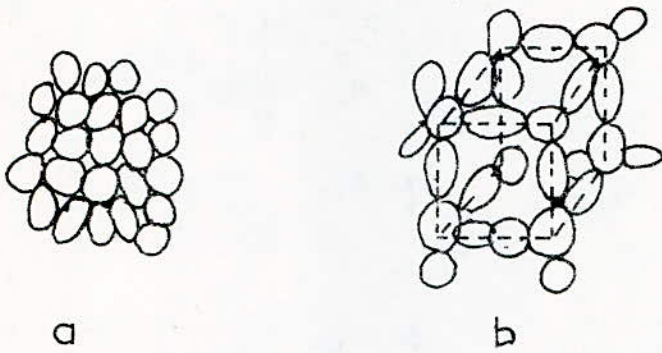


fig. 7 texture des gels

a) particules d'agglomérat dense avec pores fermés.

b) réseau de particules avec pores ouverts(4).

que la cristallisation est fortement influencée par la présence des alcalins dans le gel. Une certaine concentration d'alcalis dans le gel, même comme impureté diminue la température de cristallisation d'un gel de silice (13).

III.1.2 Facteurs influençant la structure du gel

Les conditions physico-chimiques dans toutes les étapes de la préparation d'un gel de silice déterminent la texture finale du gel (1P. 516), à savoir :

- 1- Les dimensions des particules de silice primaires lors de la formation du réseau de gel.
- 2- La concentration de silice en solution et la compacité du réseau du gel,
- 3- pH, concentration du sel, température de préparation du gel.
- 4- Pression mécanique appliquée sur le gel avant ou au cours du séchage.
- 5- Condition de température, pH et contenu du sel et enfin la tension superficielle du milieu liquide qui s'évapore des pores du gel.
- 6- Température, temps et type d'atmosphère dans lequel le gel est formé puis séché.

III.1.3 Déshydratation du gel

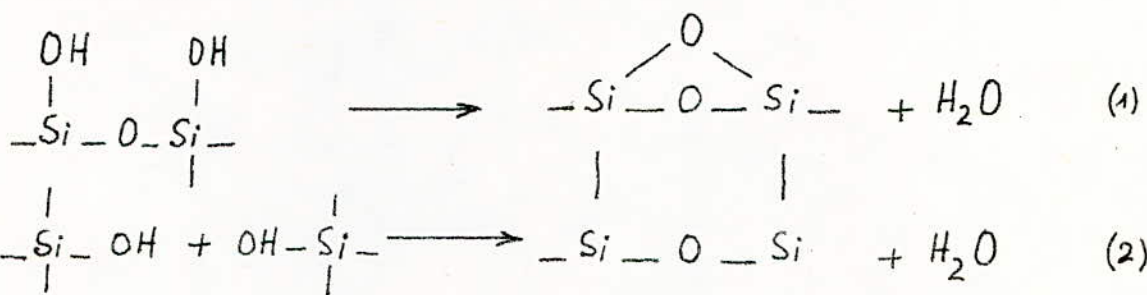
Lorsqu'on chauffe un gel de silice on note parallèlement à l'évaporation de sa texture poreuse un dégagement d'eau qui se poursuit de façon

continue depuis la température ordinaire jusqu'à 1150°C. Le phénomène mis en jeu n'est pas complètement élucidé.

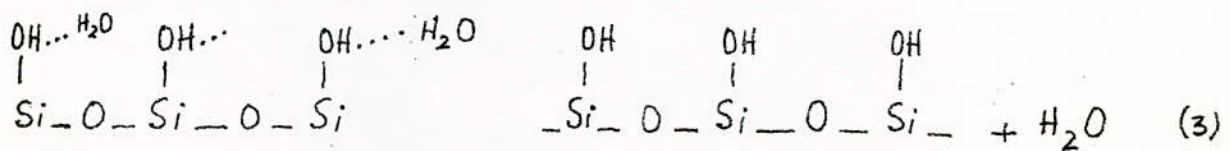
On n'admet que le dégagement que l'on observe jusqu'à 150° ÷ 200°C est dû à la désorption de l'eau physiquement absorbée. Les avis diffèrent en ce qui concerne le départ d'eau qui a lieu à plus haute température.

III.1.3.1. Mécanisme de déshydratation De BOER et ses collaborateurs

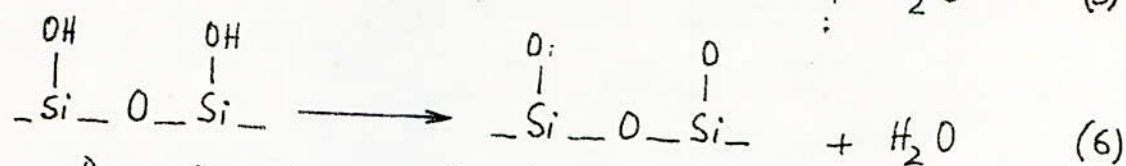
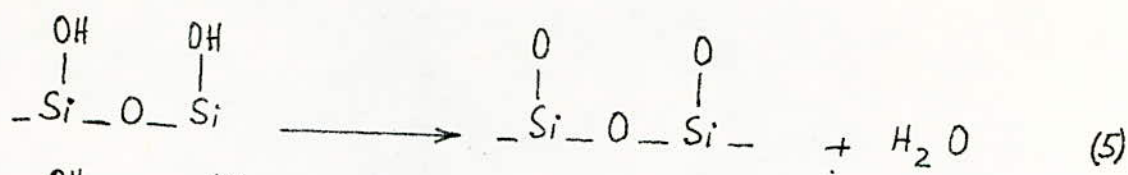
qui considèrent qu'à 150° ÷ 200°C, il subsiste à la surface du gel que des groupements OH-Si-O-Si-OH à l'exclusion de toute eau moléculaire; le mécanisme d'élimination d'eau est le suivant :



IMELIK et ses collaborateurs s'appuyant sur les résultats de leurs expériences d'hydrolyse du diborane estiment au contraire qu'à 200°C la surface du gel est recouverte de molécules d'eau fixées sur les groupements silicane sous-adjacentes par les liaisons hydrogène; le mécanisme sera le suivant :



Pour KISELEV, le mécanisme est le suivant :



Dans tous les cas, la déshydratation apparaît comme un processus de surface. Il reste cependant mal connu jusqu'à lors.

L'Etude des phénomènes accompagnant la déshydratation du gel a montré l'importance des forces capillaires et des contraintes internes durant le retrécissement du gel.

Les différentes étapes sont :

- 1- Durcissement du gel
- 2- Elargissement des pores
- 3- Réduction de la tension superficielle du liquide
- 4- Création d'une surface hydrophobique
- 5- Disparition de l'interface liquide - vapeur dans les conditions hypercritiques.
- 6- Evacuation du solvant par séchage du gel.

Il est à noter ici que le solvant joue un rôle très important dans la porosité.

III.1.4 Etude de la structure par Infra-Rouge

Le gel amorphe sec diffère du verre par sa structure. Le gel est essentiellement une agglomération de particules élémentaires, dont les dimensions peuvent être de l'ordre de 100 \AA , disposées plus ou moins en compacité. (4)

La Spectrométrie Infra-Rouge permet donc une étude directe du mode de fixation des molécules et les associations qu'elles mettent en œuvre. Cependant, en dépit de la masse de renseignements ainsi accumulés, il n'est pas encore possible à l'heure actuelle de se faire une idée exacte de la nature de la surface du corps. (2P. 3)

En effet, si de nombreuses méthodes, tant physique que chimique, ont permis de mettre en évidence des radicaux hydroxyles dans la structure des gels, il a été impossible encore de déterminer si ces groupements sont tous directement liés à des atomes de silicium et proviennent de la polycondensation des molécules d'eau qui seraient retenues à la surface jusqu'à des températures élevées par des liaisons hydrogène renforcées. Les gels de silice étant essentiellement constitués par de la silice plus ou moins hydratée, on doit s'attendre à trouver un ensemble de bandes dont leurs spectres attribuables aux vibrations Si-O du squelette silicique. De nombreux auteurs ont étudié les vibrations Si-O dans les composés siliciques cristallisés. BARRIOL, KRISHNAN, SAHSENA et NARIH ont vu que les différentes variétés de silice résultant d'un enchainement tridimensionnel de tétraèdre SiO_4 . L'examen des spectres de gel de silice montre que deux séries de bandes restent identiques au cours

du traitement thermique de l'échantillon. Les maximums sont situés à 1200, 1100, 800 et 1620 cm^{-1} . L'existence de la bande 800 cm^{-1} laisse supposer l'existence d'une certaine forme cristalline. (2P.56,61)

D'après ZARZYEKI et ses collaborateurs, les massifs d'absorption centrés autour de 1620 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} montrent la présence d'eau sous formes diverses. La bande à 3720 cm^{-1} correspond aux liaisons Si-OH isolées. Les bandes à 3640 et 3500 cm^{-1} correspondent à des groupements hydroxyles plus ou moins associés par pont d'hydrogène.

Avec l'augmentation de la température, la déshydratation se poursuit. A 900°C, seule persiste la bande due au groupement hydroxyle isolé. (7) La bande 1620 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de l'eau moléculaire. La bande 455 cm^{-1} est attribuée à une vibration de déformation de la liaison Si-O-Si. La bande 950 cm^{-1} correspond aux groupements hydroxyles et elle disparaît à haute température puisque la polycondensation de ces groupements se produit et crée de nouveaux ponts silixanes Si-O-Si.

N. TOHGE, G.S. MOORE et J.D. MACKENZEE comparent les spectres Infra-Rouge d'un gel de silice chauffé à de différentes températures avec celui d'une silice fondue.

Ils ont attribué les bandes 1080 et 950 cm^{-1} aux vibrations allongement des liaisons respectivement Si-O et Si-O. La bande 450 cm^{-1} est due à la liaison O-Si-O. (10)

Certains auteurs (11) attribuent les bandes 1080, 800 et 450 cm^{-1} aux différentes modes de vibration des liaisons Si-O-Si ou O-Si-O

PARTIE EXPERIMENTALE

“ L'hypothèse a un rôle nécessaire que personne n'a jamais contesté ; seulement elle doit toujours être, le plus tôt possible et le plus souvent possible, soumise à vérification ”

H. POINCARÉ
(Science et Hypothèse)

Chapitre IV

PREPARATION DES SOLUTIONS

IV.1. Produits chimiques utilisés

Ils sont présentés dans le tableau ci-après avec toutes les indications fournies par les fabricants.

Tableau n°1

Nom	Formule chimique	Masse moléculaire	Densité [g/cm^3]	Pureté [% massique]	Origine du Produit
Silicate de sodium	$Na_2O_n SiO_2$	SiO_2 / Na_2O = 3,2	1,37	-	MERCK.
Acide Chlorhydrique	HCl	36,45	1,19	37%	P.C.A.
Acide Fluorhydrique	HF	20,01	1,13	40%	MERCK
Nitrate d'Argent	$AgNO_3$	169,87	-	-	
Chlorure de Baryum	$BaCl_2$	244,			
Solution tampon pH3					

Les valeurs exactes des densités du silicate de sodium et de l'acide chlorhydrique, mesurées au moyen d'un psychomètre sont respectivement : 1,3628 et 1,1788.

IV.2 Propriétés du verre liquide

L'appellation scientifique du verre liquide est le silicate de sodium de formule $\text{Na}_2\text{O}_n\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ varie entre 1 et 3. C'est une substance visqueuse et transparente. A l'air libre, elle prend l'aspect d'un verre dur et cassant comme la paraffine. Elle est gluante et peut servir de colle réfractaire. Elle se dilue facilement dans l'eau en toutes proportions.

IV.2.1. Viscosité

la viscosité moyenne est égale à 54 cp. Les essais ont été fait à l'aide d'un viscosimètre de constante $C=0,2$.

IV.2.2. Le pH

A l'aide d'un pH-mètre digital marque Beckman on trouve un $\text{pH} = 10,8$.

IV.3. Analyse chimique des silicates

IV.3.1. Principe

Il est basé sur le titrage de la solution de silicate par l'acide chlorhydrique. Les indicateurs utilisés sont le méthyl-orange ou phénol phtaléine.

L'Acide agit sur le silicate de sodium suivant la réaction:



Le pourcentage de Na_2O est déduit à partir du titre de l'acide chlorhydrique ainsi du volume ayant servi au titrage.

La détermination du pourcentage de SiO_2 se fait en plusieurs étapes:

- 1- On élimine le NaCl formé après le dosage
- 2- On sèche à l'étuve.

3. On porte l'échantillon dans un four à 900°C où seul le SiO_2 subsiste. (29)

IV.3.2. Mode opératoire

A l'aide d'une pipette, on met un volume déterminé d'une solution de silicate de sodium dans un bécher, que l'on place sur l'agitateur magnétique, puis on règle la vitesse d'agitation. On titre avec la solution d'acide chlorhydrique jusqu'au virage de l'indicateur coloré.

Après un certain temps, le gel se forme progressivement et durcit avec le temps. Le précipité est mis dans un bain-marie; l'évaporation se fait jusqu'à la disparition de l'odeur acide et en même temps l'acide silicique se transforme en une forme insoluble dans l'acide. Pour enlever complètement Na_2O , le gel est mouillé d'acide chlorhydrique concentré. On effectue la filtration à vide tout en lavant avec l'eau distillée chaude acidulée avec HCl . Le précipité sur le filtre est encore lavé par l'eau distillée chaude jusqu'à disparition des ions chlorure (Cl^-) avec le nitrate d'argent (AgNO_3). Ensuite, le filtre avec le précipité est transmis dans un creuset en porcelaine préalablement pesé puis porté au four réglé à $900^{\circ} \pm 1000^{\circ}\text{C}$, jusqu'à ce que le poids devienne constant.

Il est mis dans un dessiccateur puis on pèse à la balance analytique. C'est ainsi qu'on détermine le pourcentage de silice dans la solution de silicate de sodium.

Résultats.

On trouve comme résultat final après plusieurs essais

$$\% \text{Na}_2\text{O} = 8,15 \%$$

$$\% \text{SiO}_2 = 26,13 \%$$

$$\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 3,2 \quad (29 \text{ P. } 15 \div 19)$$

IV.4. Conversion des colloïdes en gel de silice.

IV.4.1. Méthode de préparation du gel.

L'action des acides sur les colloïdes des silicates alcalins conduit à la formation du gel de silice.

IV.4.1.1 Préparation des solutions

IV.4.1.1.1. Solution de silicate de sodium

Pour préparer une solution de silicate de sodium 15% poids par exemple, nous avons dissout 100 ml de silicate de sodium dont les renseignements sont fournis dans le tableau n°1, dans 776,3 ml d'eau distillée. Les autres concentrations sont obtenues de la même manière par la règle de masse.

IV.4.1.1.2. Solution d'acide chlorhydrique.

Pour obtenir une solution de 10% de cet acide, nous avons usé de la règle de "L'étoile". 8,40 ml de HCl sont dissous dans 27 ml d'eau.

IV. 4. 1. 2. Mode opératoire

Un certain volume de silicate de sodium de concentration connue est versé dans un bécher. On y ajoute quelques ml d'acide fluorhydrique de concentration connue. Le tout est placé sous agitation magnétique. La température et la vitesse d'agitation étant choisies, on titre avec l'acide chlorhydrique de concentration connue. On note le pH de gélification à l'aide d'un pH-mètre et le temps de gélification au moyen d'un chronomètre selon la méthode choisie.

Chap. V: ETUDE DES FACTEURS DE GELIFICATION Nous nous sommes intéressés aux facteurs suivants :

- Concentration initiale des silicates de sodium
- pH
- Volume (concentration dans la solution initiale) de l'acide fluorhydrique

Tous les autres facteurs sont supposés constants.

V. 1. Principe de mesure du temps de gélification.

On détermine le temps de gélification par les méthodes suivantes :

Méthode 1 :

Elle consiste à définir la fin de la prise comme étant le moment où le gel permet de maintenir une fine baguette de verre quand on y a enfoncé obliquement de façon à lui faire un angle d'environ 20° avec la verticale (9)

Méthode 2:

Elle rattache la prise du gel à la viscosité du système, qui est défini par l'espacement dans le temps des gouttes du sol qui s'écoulent par un tube capillaire calibré sous une charge de liquide d'une dizaine de centimètre. Des dispositifs très ingénieux pour l'époque permettaient d'enregistrer l'accroissement de la viscosité et le moment où la prise de gel arrêtait l'écoulement (9).

Méthode 3:

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

Méthode 4:

C'est une méthode suédoise qui ressemble à celle de la pénétrabilité; seulement la pénétration du gel est rapportée à un tableau qui convertit les millimètres en unité de pression.

Pour nos expériences, le principe a consisté à observer dans le bécher, l'évolution du tourbillon créé par le barreau magnétique, et noter le temps avec un chronomètre depuis la fin du titrage jusqu'à la disparition complète de ce tourbillon.

Dans toute la partie expérimentale, nous avons gardé constants les paramètres suivants:

1- Dimensions du barreau magnétique.

le rapport $\frac{\text{longueur du barreau}}{\text{diamètre du béccher}} = \frac{5}{11}$ et

$$\frac{\text{diamètre du barreau}}{\text{diamètre du béccher}} = \frac{1}{11}$$

2- Vitesse d'agitation du barreau magnétique ≈ 50 tr/mn

3- Volume de la solution de silicate de sodium = 50 ml.

Nous avons travaillé à température ambiante.

Le schéma de l'appareillage est donné de façon simplifiée par la figure (8).

V.2 Influence de l'ion fluorure sur la gélification.

V.2.1. Variations de la concentration de silicate et du pH.

Les récents travaux de M. MEZERREG Y. (30 P. 28-29) ont montré la variation du temps de gélification en fonction du pH, sans l'intervention d'espèces chimiques autres (HF , NH_4F , Al , ...). La courbe obtenue présente un minimum à $\text{pH} = 7,5$. Il est démontré qu'au delà de $\text{pH} = 4$ et de $\text{pH} = 9,9$ le gel ne se forme pas, sinon difficilement (Voir Fig. 9)

Notre étude va être axée dans le domaine de $\text{pH} < 4$ avec intervention d'une espèce chimique, en l'occurrence l'acide fluorhydrique: HF .

Pour chaque concentration du silicate de sodium, on fait varier le pH de la solution; le volume d'acide fluorhydrique étant fixé. On opère comme indiqué précédemment.

I. 2.2

Concentration de silicate de sodium: 20% massique

Nous avons fait varier le pH de 4,1 à 10,5 en fixant les autres paramètres.

- Volume de silicate de sodium = 50 ml
- Concentration de l'acide chlorhydrique = 10% massique
- Volume d'acide fluorhydrique = 0,105 ml
- Vitesse d'agitation \approx 50 tr/mn
- Température ambiante = 18°C.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant

Tableau n° 2

pH	1.1	4.4	4.95	2.5	3.0	3.2	4.8	4	6.2	7.2	9.3	9.9	10.25	10.5
V _{HCl} (ml)	18.7	13.7	10.30	9.9	9.8	9.7	9.7	9.6	9.1	8.8	6.6	5.4	4.8	5.8
T _g (minutes)	9.5	15	15	22	46	42	5	16	55.5	42.5	54.4	1.9	3.8	8.1

L'allure de la courbe donne un maximum à pH = 3, et un minimum à pH = 7.2

On peut facilement atteindre pH = 10,5 ; mais au delà, la gélification est presque

impossible. (Fig. 13)

VI. I.2.3 Solution de silicate de sodium 15%. Dans les mêmes conditions que précédemment, les résultats sont donnés dans le tableau n°3.

pH	1,2	1,9	2,5	2,8	2,9	3,1	3,6	3,8	4,0	4,9	6,5	7,6	7,8	8,1	9,5	10	10,2
V _{HCl} (ml)	11	8	7,2	7,1	7	6,6	6,5	6,3	6,1	6	5,7	5,5	5,6	5,4	4,1	3,9	3,8
T _g (minutes)	27	41	63	85	99	73	40	22	21	12	37,6	7,26	6,6	10,4	4,2	13	30

L'allure de la courbe est telle qu'on a un maximum à pH = 2,9 et un minimum à pH = 7,5 (Voir Fig. 13)

VI 2.4. Solution de silicate de sodium 10%

Dans les mêmes conditions, on a les résultats suivants

Tableau n°4

pH	1,1	1,45	1,95	2,55	2,8	2,95	3,9	4,05	4,6	6,1	6,4	6,6	7,4	8,0	8,7	8,8	9,25	10,03
V _{HCl} (ml)	8,5	5,95	5,0	4,7	4,6	4,6	4,5	4,4	4,3	4,0	3,9	3,5	3,4	3,05	3,0	2,9	2,8	2,5
T _g (mn)	65	92	167	173	250	220	111	84	43	4	2,5	2,6	0,55	1,4	6	8	13	350

L'allure de la courbe est donnée par la Fig. (13). On observe un maximum autour de pH = 2,95 et un minimum à pH = 7,4. Elle est plus expressive que les deux premières, c'est

pourquoi nous avons choisi cette solution pour la suite des expériences.

28 V. 3 Influence de la Concentration de HF

On fait maintenant varier le volume de l'acide fluorhydrique dans la solution initiale de silicate de sodium 10% donc la concentration dans la solution changera au fur et à mesure.

— Pour 0,035 ml d'acide fluorhydrique 40%, on a les résultats suivants.

— $T = 18^{\circ}\text{C}$,

— Concentration d'acide Chlorhydrique = 10%

— Volume de silicate de sodium = 50 ml

— Vitesse d'agitation ≈ 50 tr/mn

Tableau n° 5

pH	1.1	1.95	2.4	3.1	3.8	4.55	5.05	5.68	7	7.3	8.7	9.5	10
V_{HCl} (ml)	11	5.1	4.7	4.5	4.5	4.55	4.5	4.4	4.3	4.2	3.3	3.2	3.0
T_g (mx.)	217	277	305	352	209	70	39	14	1,51	360	3.8	26	164.

L'examen de la courbe Fig. (11) montre qu'on a un maximum à $\text{pH} = 3,1$ et un minimum autour de $\text{pH} = 7,3$.

— Pour 0,105 ml d'acide fluorhydrique 40% dans la solution de Silicate de sodium 10%, les résultats sont déjà donnés dans le tableau n° 4

29. — Pour 0,210 ml d'acide fluorhydrique, nous avons obtenu les résultats suivants dans les mêmes conditions que précédemment.

Tableau n°6

pH	11	1,96	2,2	2,9	3,4	4,15	4,7	5,7	6	7,0	7,4	8,2	8,55	9,4	9,8
V _{HCl} (ml)	8,15	4,6	4,5	4,25	4,1	4,15	4,0	3,8	3	2,8	2,6	2,65	2	1,9	1,8
T _g (mn)	49	68	84	121	84	34	24	6	3,2	1,10	0,55	1,50	3	30	114

On a un maximum à pH=2,9 et un minimum autour de pH=7,4 (fig. 11)
 En l'absence de l'acide fluorhydrique 40%, on a les résultats suivants dans les mêmes conditions que précédemment.

Tableau n°7

pH	4,5	5,2	6,0	6,95	7,5	8,05	9,0	9,35
V _{HCl} (ml)	5,1	4,95	4,9	4,7	4,5	4,4	3,9	3,8
T _g (mn)	130	23	5	1,3	400	1,1	6	14.

L'allure de la courbe montre qu'on a un minimum à pH=7,5; au delà de pH=4 et de pH=9,9; le gel ne se forme pas sinon difficilement. (fig. 11)

Etudes maintenant le temps de gélification en fonction de la variation de la concentration de silicate de sodium. On

a les résultats suivants

Tableau n°8

concentration $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2$ (% m.)	8	10	12	15	20
V_{HCl} (ml)	3,5	4,5	5,5	6,8	10
T_g (mn)	248	186	110	56	23.

On obtient une droite décroissante (Voir Fig. 12)

— En fixant le pH, on peut suivre la variation du temps de gélification en fonction du volume de HF. On a les ré-

sultats suivants dans le tableau n°9

pH = 4,5

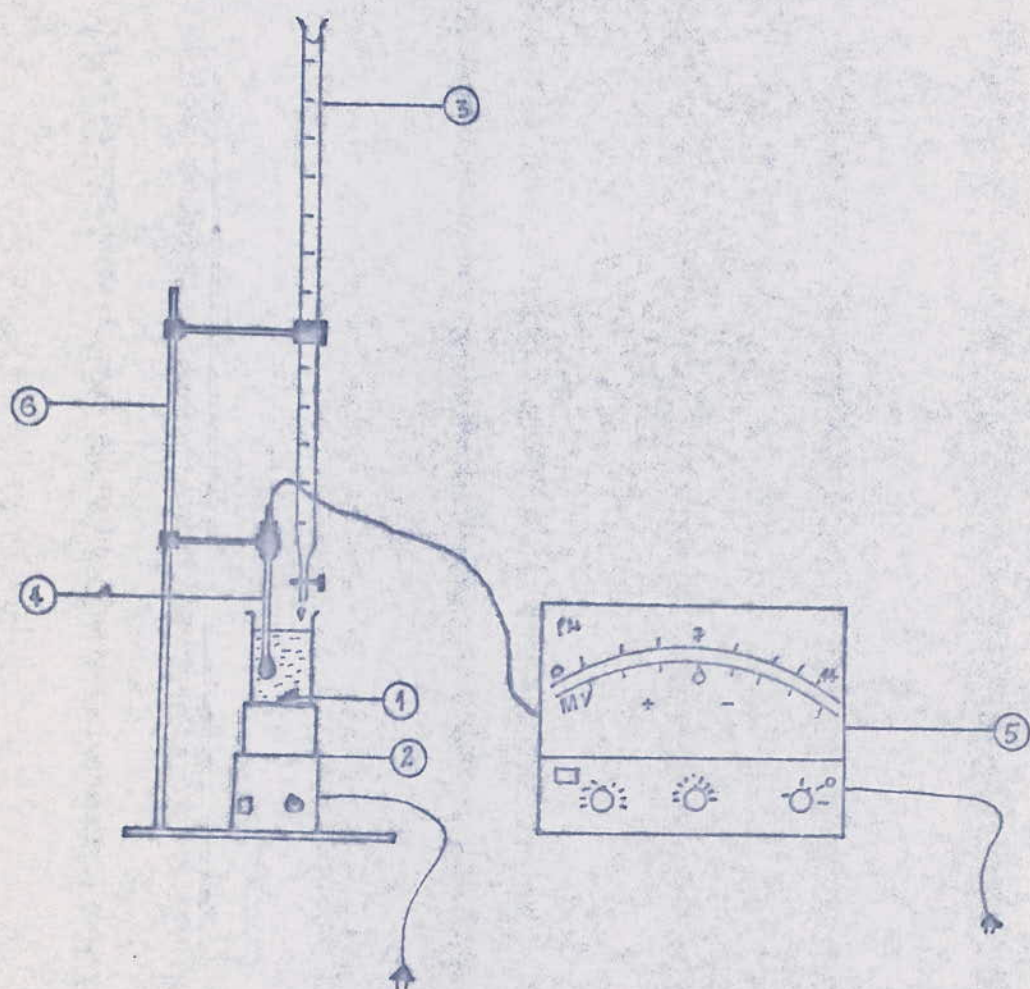
volume HF (ml)	0,035	0,07	0,105	0,14	0,175	0,21	0,245
volume HCl (ml)	4,8	4,3	4,1	4,0	3,9	3,7	-
T_g (mn)	89	68	48	37	35	31	-

pH = 5

Tableau n° 10.

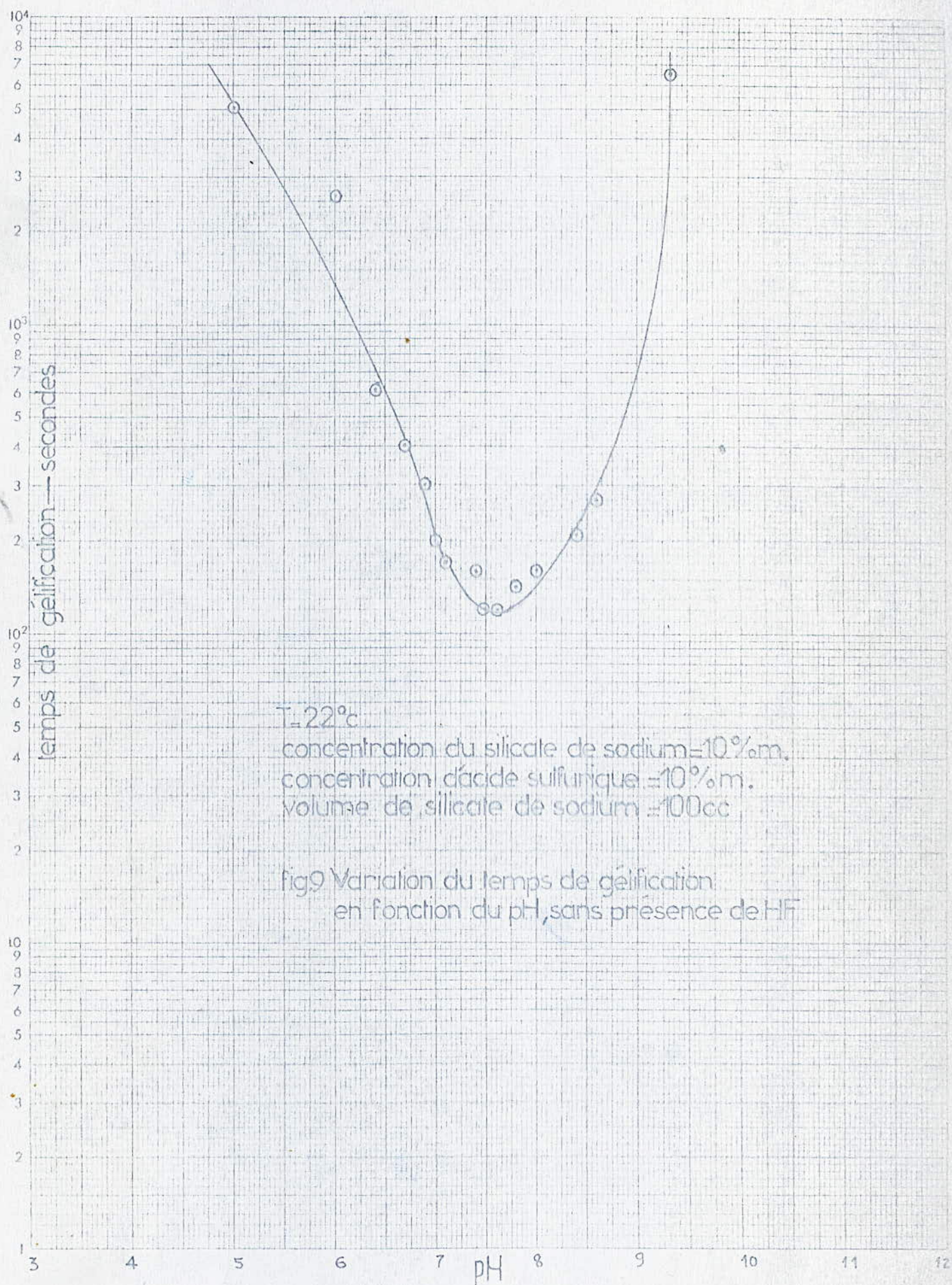
volume HF (ml)	0,035	0,07	0,105	0,14	0,175	0,21	0,245
volume HCl (ml)	4,9	4,5	4,2	4,0	3,9	3,7	3,6
T_g (mn)	38	21	19	15	14	14	13

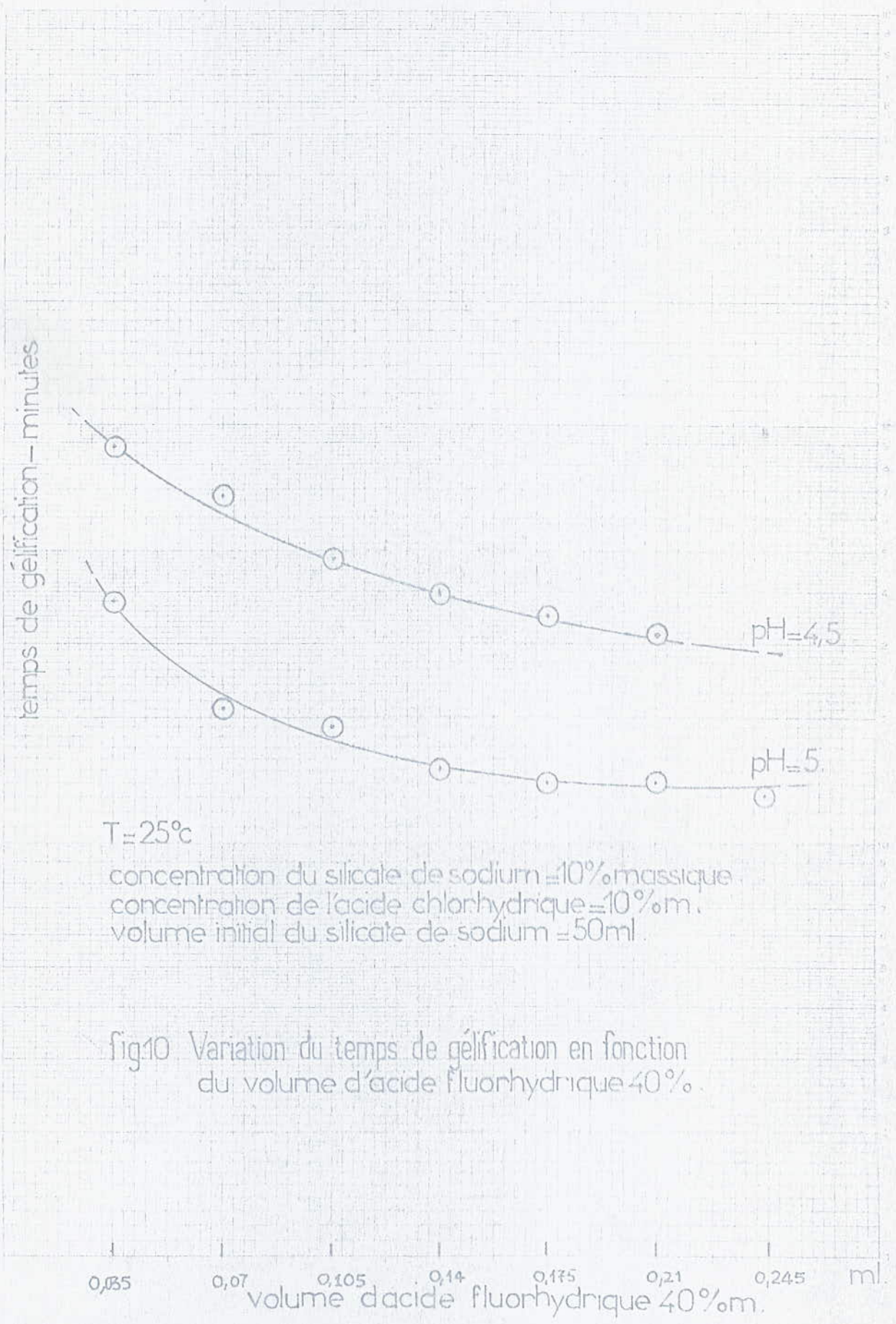
L'allure des courbes données par les Fig. (10)



- | | |
|-----------------------|------------------------|
| ① Barreau d'agitation | ② Agitateur magnétique |
| ③ Burette | ④ Electrode |
| ⑤ Ph-Mètre (TACUSSEL) | ⑥ Support |

fig-8 - DISPOSITIF DE MESURE DU
TEMPS DE GELIFICATION





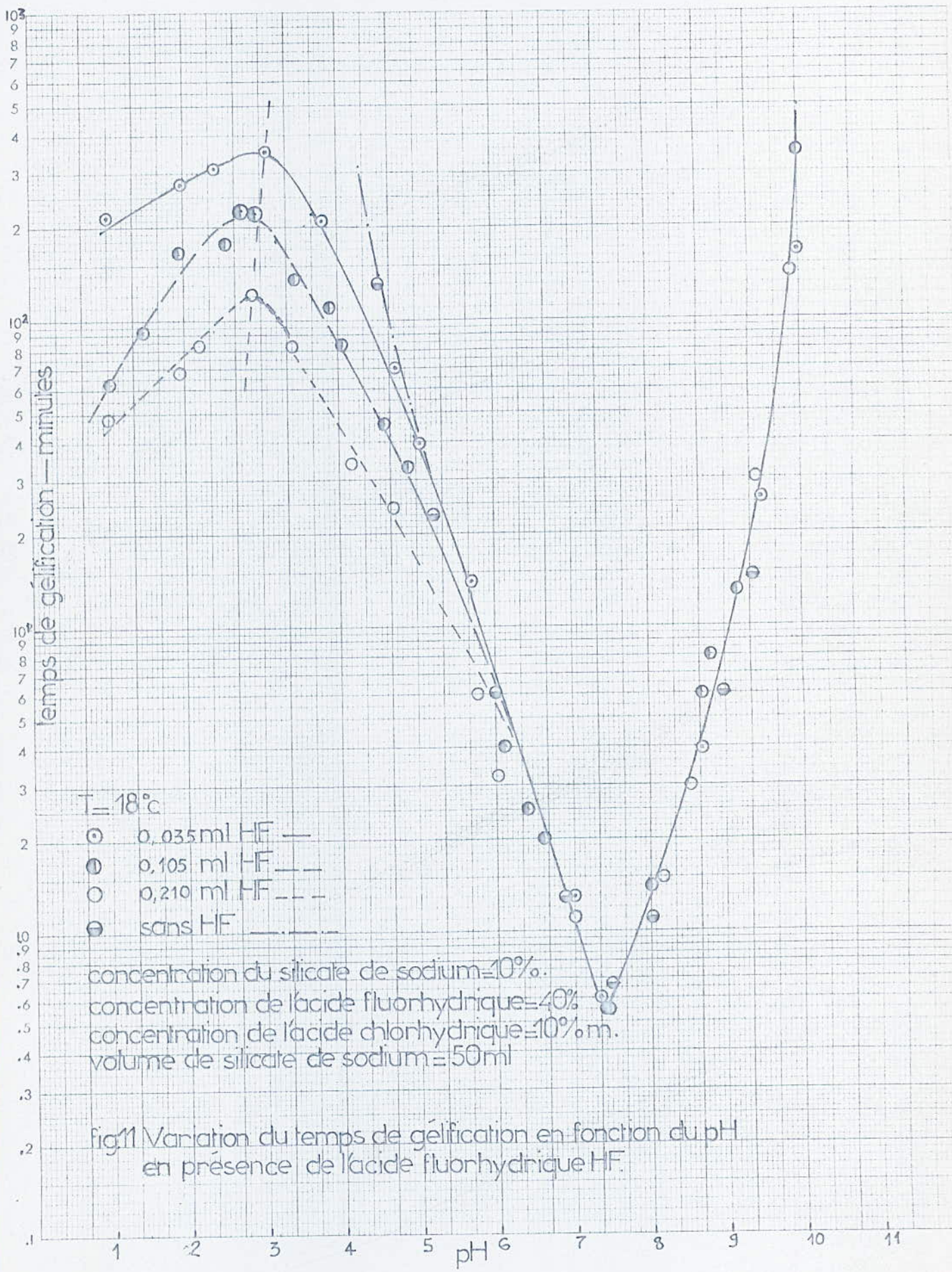


fig 11 Variation du temps de gélification en fonction du pH en présence de l'acide fluorhydrique HF.

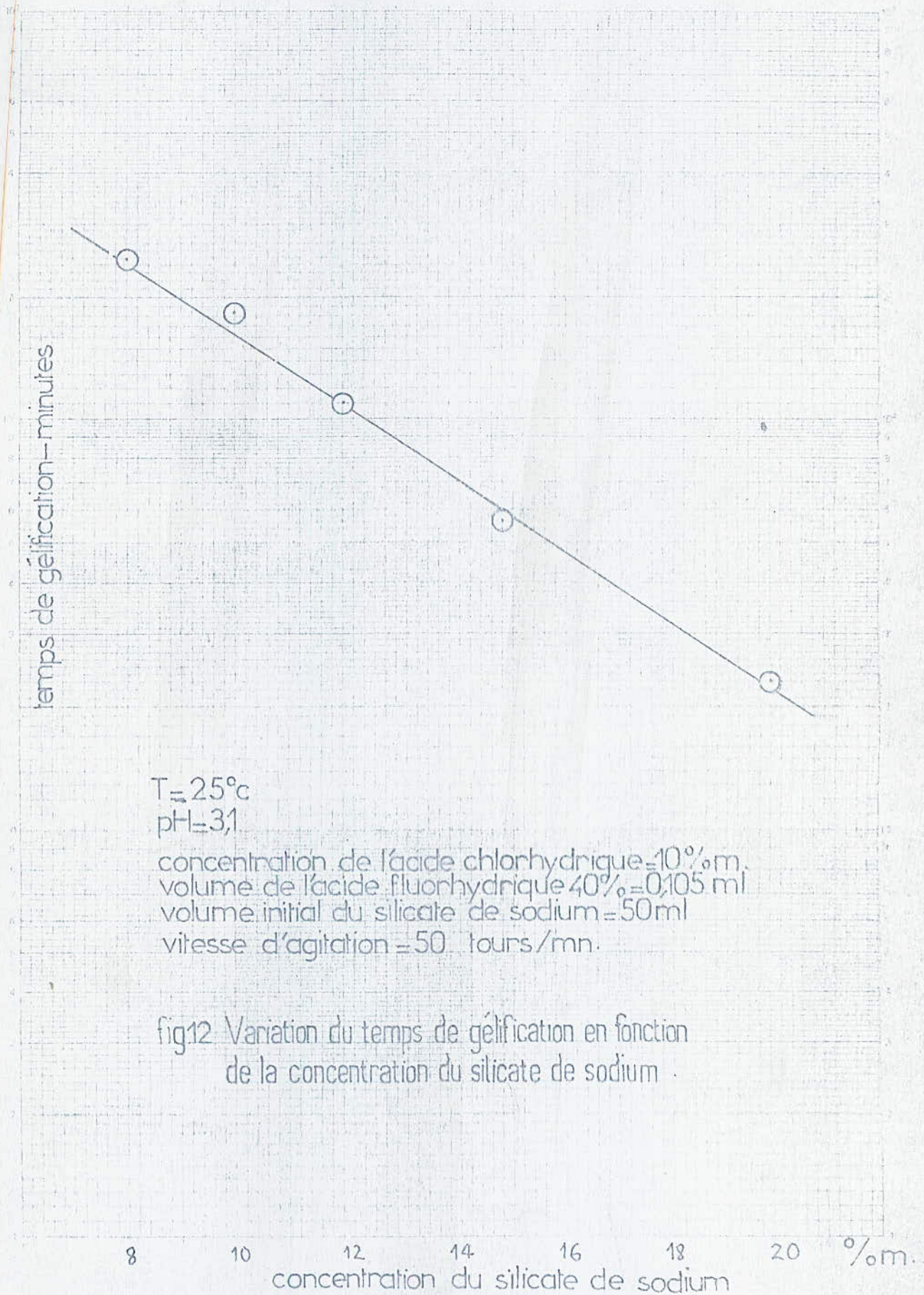
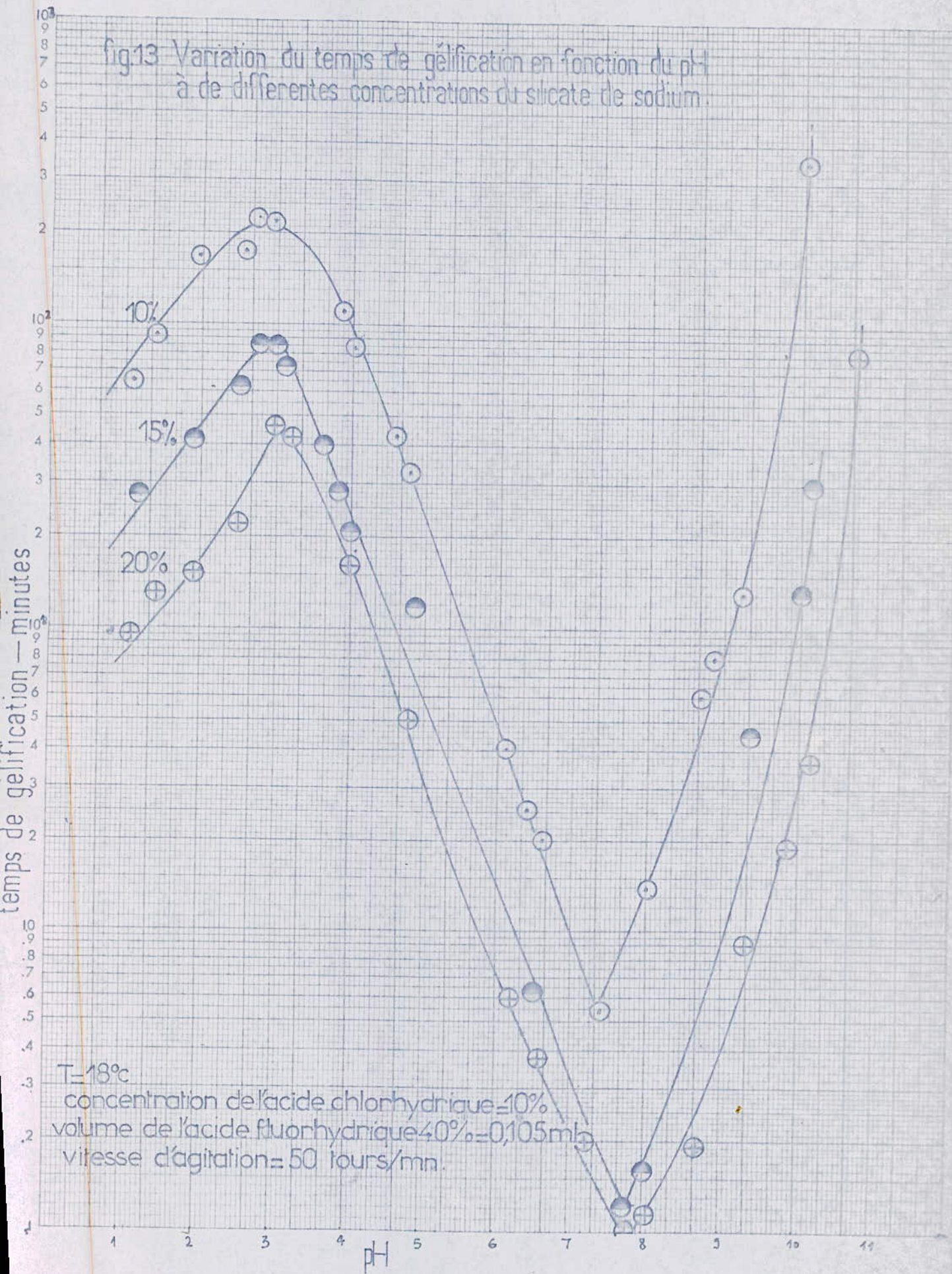


fig.13 Variation du temps de gélification en fonction du pH à de différentes concentrations du silicate de sodium.



V. 4. Séchage.

Pour éliminer un certain pourcentage d'eau dans le produit, on fait recours au séchage. Il nous renseigne sur la variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps.

Nous avons uniquement utilisé le séchage à l'air libre puisque nous avons voulu travailler à température ambiante. Après plusieurs jours nous avons constaté que le gel durcit et tend à se réduire en une petite pastille, cela implique une évaporation d'eau.

V. 5. Lavage.

Le gel doit être lavé avant de subir n'importe quel traitement et n'importe quelle analyse. Pour éliminer les impuretés telles que le sodium et les ions chlorure, nous avons utilisé le nitrate d'argent (0,1 N) pour détecter la présence de ces ions. Le contrôle du filtrat par AgNO_3 (absence de précipité) nous permet d'arrêter le lavage.

Pour les ions fluorure, on utilise le chlorure de baryum (BaCl_2) qui donne un précipité blanc volumineux de BaF_2 .

Les expériences répétées ont montré qu'on n'obtient pas de précipité. Cela veut dire que les ions F^- restent associés aux molécules formant le polymère (le gel).

V. 6. Conclusions et discussion

L'ensemble des résultats montre que des traces d'ions fluorure ont un effet catalytique important sur la gélification à pH faible, principalement en présence de HF. Alors que sans leur présence, la gélification

est presque impossible à $\text{pH} < 4$. (Fig. 9)

La Fig. 11 nous montre l'effet catalytique de HF à $\text{pH} < 5$. On a un maximum autour de $\text{pH} = 3$ qui se déplace de la droite vers la gauche quand la concentration de HF augmente. C'est le point de charge zéro (P_{cz}) où la charge à la surface est zéro. Il dépend des conditions opératoires et peut être mesuré de différentes manières. De Bassette, Tschadek et Helmy ont mesuré le P_{cz} du gel de silice par une méthode calorimétrique, et ont situé la valeur du P_{cz} entre 2,5 et 3. D'autres auteurs parlent de point isoélectrique (P_{ie}), c'est à dire le point où la mobilité électrique des particules de silice est nulle.

Certains auteurs ont rappelé que l'observation de Freundlich selon laquelle les colloïdes lyophobiques sont moins stables au P_{ie} , et que les colloïdes lyophiliques (Siliciques) semblent être plus stables au P_{ie} n'est pas vraie. Car le colloïde de silice est stable en permanence lorsqu'il est chargé négativement à $\text{pH} = 9 \div 10$, mais Freundlich a reconnu qu'il y a une stabilité temporaire maximale aux environs de $\text{pH} = 2$.

D'Autre part, autant dire que le P_{ie} n'est pas seulement le point de vitesse de gélification minimal mais aussi de Synérèse et est aussi le point où les gels d'une force et d'une surface spécifique maximales sont obtenus. Toutes ces caractéristiques résultent non seulement du fait que la vitesse de croissance des dernières particules du monomère est au minimum. (de sorte que les dernières

particules sont les plus petites lorsqu'elles forment le gel (5). Il faut faire remarquer que bon nombre d'auteurs rapportent que le P_{ie} se situerait à pH environ 2 ± 5 . Cela dépend du type de gel allant du quartz pur aux silices colloïdales, mais aussi de l'état de la surface selon qu'elle est cristalline ou amorphe de la taille des particules et de la présence des impuretés.

La question est: comment le P_{ie} est-il déterminé à partir du temps de gélification maximum, Car la vitesse minimale de disparition du monomère est liée aux mécanismes de polymérisation mis en jeu, reste posée. Donc la signification du P_{ie} dans le système Silice - eau et les surfaces de silice polymérisées ou solides n'est pas encore bien claire, mais on peut dire que le P_{ie} peut être situé à un $pH = 2 \div 3$ pour $Si(OH)_4$ monomérique.

L'Effet catalytique des ions F^- cesse à partir de $pH \approx 6$ (Voir Fig. 11). La polymérisation est catalysée par le fluorure d'hydrogène, ou plus précisément le degré de polymérisation est proportionnel à la concentration des ions H^+ et F^- . La valeur du pH optimum dépend des impuretés en solution (Voir Fig. 2). Les expériences réalisées par certains auteurs montrent que des traces d'ions aluminium, fer et Béryllium peuvent gêner l'effet de l'ion fluorure par formation de complexes, et de cette façon retarder la polymérisation dans cette zone de pH faible. La

Polymérisation dépend de la pureté de la solution initiale. En principe dans une solution de silicate de sodium ne contenant pas d'Al comme impureté, une aussi petite quantité de fluor (1 ppm fluor), a un effet remarquable sur le temps de gélification, donc sur la polymérisation.

ILER émet l'hypothèse que le mécanisme de polymérisation peut ramener le passage momentané du nombre de coordination du silicium de 4 à 5 ou 6.

La courbe de la Fig. 13 montre que le temps de gélification diminue quand la concentration de silicate de sodium augmente. On trouve que le maximum (P_{CZ}) ne se déplace pas et se situe aux alentours de $pH = 3$. On montre que les courbes ne se croisent pas. La Fig. 12 nous montre que la variation du temps de gélification en fonction de la concentration du silicate de sodium, pour une concentration de HF fixée et pH de la solution constant, est une droite.

TAI et CHEN trouvent que quand le gel de silice était formé à pH faible en présence d'ions fluorure, ce dernier (F^-) était retenu sur le gel et n'apparaissait pas dans le liquide synergique (synérèse). Cela est bien vérifié par nos expériences de lavage. On n'obtient pas de précipité en présence du $BaCl_2$.
Dans le milieu alcalin, l'effet d'ions fluorure cesse

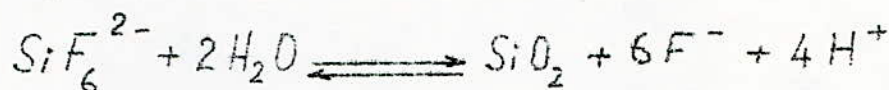
La suppression de l'effet F^- par Al^{3+} peut-être donnée par cette équation :



(Equation donnée par Agarwal et Moreno)

On trouve des valeurs à 25° de la constante d'équilibre; pour $n=1,2,3,4$, respectivement égales à: 6,69; 5,35; 3,68 et 2,75 ($\pm 0,04$)

La constante d'équilibre intervenant dans la formation de SiF_6^{2-} en présence de SiO_2 en excès est démontré par Scherban



$$K = \frac{[F^-]^6 [H^+]^4}{[SiF_6^{2-}]} = 10^{-7}$$

VI. Analyse par spectrométrie Infra-Rouge

VI.1. Principe du Spectromètre.

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

Si I_0 est l'intensité de la radiation incidente de fréquence ν , I : l'intensité de la lumière transmise, le rapport $T = I/I_0$ s'appelle le Facteur de transmission. Pour une substance donnée, ce rapport varie avec la fréquence.

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

Si la transmission est égale à l'unité, la substance est transparente. Le graphe $T=f(\nu)$ est le spectre d'absorption. On peut d'ailleurs remplacer la fréquence ν (cm^{-1}) par le nombre d'onde σ ou la longueur d'onde λ (mm ou \AA). La Fig. 14 donne le schéma du spectromètre Infra-Rouge.

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

Dans les spectromètres les plus précis, le faisceau de lumière issu de la source est séparé en deux parties. Une partie traverse l'échantillon, et une autre la cellule

de référence. Le rapport des deux transmissions de la cellule de référence et de l'échantillon est appelé : Transmittance. Si la substance S est en solution, la cellule de référence contiendra le solvant pur. Les cuves ou cellules de même que le prisme du monochromateur sont en chlorure de sodium, car celui-ci, contrairement au verre, n'absorbe pas les radiations Infra-Rouge.

L'Energie totale d'une molécule en mouvement paraît comme la somme de quatre termes.

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

Seules les énergies de vibration, de rotation et électronique seront quantifiées et permettront d'interpréter les spectres optiques des molécules.

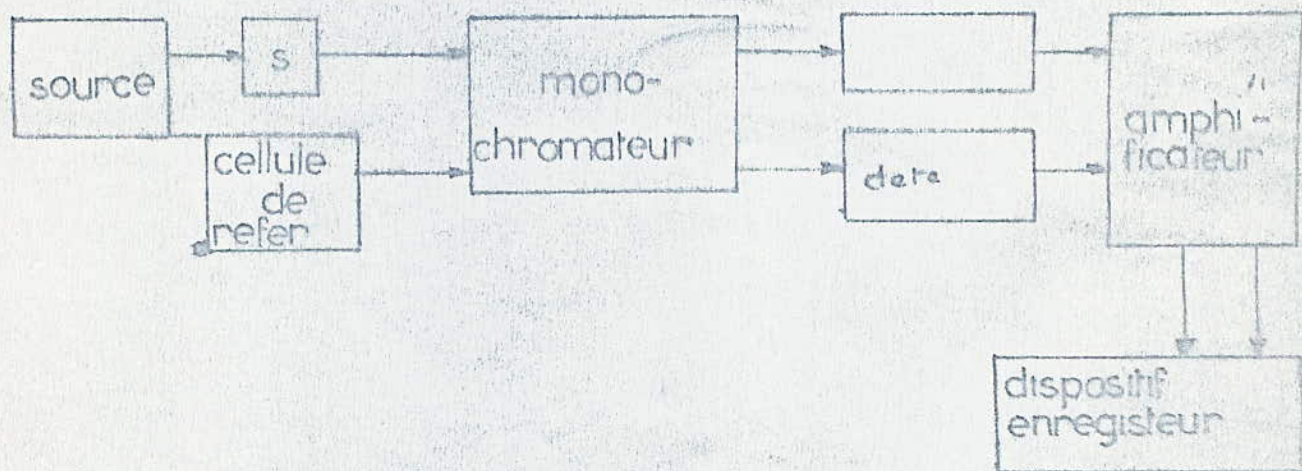


fig.14-Schéma de principe d'un spectromètre IR

VI.2 Mode opératoire.

Nous avons utilisé un appareil de marque Perkin-Elmer type 983. L'échantillon solide est préparé sous forme d'une pastille très mince de la manière suivante : nous avons broyé dans un mortier en agate du KBr pur et sec avec notre échantillon. Le rapport massique gel/KBr que nous avons utilisé est de 1/10. A l'aide d'une presse hydraulique reliée à une pompe à vide, nous avons comprimé le mélange dans un dispositif approprié sous vide et à température ambiante. La pastille est fixée sur un support et est placée. Les paramètres d'enregistrement ont été :

- Résolution 3.0
- Noise filter 1
- Ordinate mode % T
- Range 4000 cm^{-1} - 180 cm^{-1} .

VI.3. Interprétation des Spectres

L'étude du gel par la méthode d'Infra-Rouge donne des informations importantes sur l'évolution de sa structure au cours d'un traitement thermique. Les spectres étudiés ont été traités à 40°C et enregistrés dans la région $4000 \div 200 \text{ cm}^{-1}$ où sont localisées les principales bandes d'absorption caractérisant la structure du gel. Nous avons découpé pour des raisons de commodité le spectre en trois parties.

VI.3.1. Spectre IR $4000 \div 2000 \text{ cm}^{-1}$

Il présente un massif de plusieurs bandes d'absorption centré autour de 3500 cm^{-1} . Cette bande est caractéristique des vibrations allongement des molécules d'eau absorbées sur le gel et des groupements Si-OH liés par pont hydrogène (22). L'intensité de cette bande augmente au fur et à mesure que le pH diminue puisque le gel formé devient plus poreux (23) (Voir Fig.)

VI.3.2. Spectre IR $2000 \div 1000 \text{ cm}^{-1}$

La bande la plus remarquable est située à 1620 cm^{-1} . Elle est attribuable à la vibration déformation des liaisons H-O-H de l'eau (23) ou à la vibration de déformation des molécules d'eau (22). Cette bande augmente au fur et à mesure que le pH diminue.

VI.3.3. Spectre IR $1000 \div 200 \text{ cm}^{-1}$

La plus remarquable est la bande 950 cm^{-1} . Le spectre à $\text{pH} = 1,1$ est différent des autres à cette bande. Elle est due à la vibration des liaisons Si-O ; c'est-à-dire à la présence des oxygènes non portant dans le tétraèdre de silice (23). Cela trouve aussi son explication dans le fait que la polymérisation dans le gel à pH faible est plus retardée par rapport à celle à pH plus élevé (dans les milieux neutre et basique). L'intensité de cette bande diminue quand le pH augmente, et s'applatit dans le cas du gel préparé à $\text{pH} = 10,2$.

La bande à 800 cm^{-1} est liée à la structure du tétraèdre SiO_4 (9, 23). Certains auteurs préfèrent l'attribuer soit à un mode de déformation des liaisons Si-O-Si, soit à un mode de déformation (torsion) des vibrations O-Si-O (25). Cette bande évolue avec la diminution du pH .

La bande située aux alentours de 450 cm^{-1} est due à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si (9; 23).

La bande à 1080 cm^{-1} est liée à la structure en anneau du tétraèdre SiO_4 (9; 14). Son intensité diminue avec l'augmentation du pH (Fig.)

Pour ce qui est des gels préparés directement et n'ayant pas subi une dialyse et celui ayant subi une dialyse pendant trois heures respectivement: courbes 1 et 2, Fig. , nous

retrouvons les mêmes bandes caractéristiques que précédemment. Le spectre du gel ayant subi une dialyse est plus expressive. La dialyse qui a pour but le lavage du gel permet de rendre celui-ci plus compact.

L'Effet du catalyseur HF n'influe pas tellement sur la structure des gels obtenus.

VII. ESSAI DE GRANULATION DE LA BENTONITE PAR VOIE DE GEL

Comme application, nous avons tenté de granuler la Bentonite algérienne au moyen d'un gel de silice.

La granulation se définit comme étant une agglomération en petits grains (ensemble cohérent). Les facteurs influençant la granulation sont :

- La concentration de silicate de sodium
- la vitesse de rotation du cristallisateur
- la finesse du matériau à granuler
- la structure du gel
- la température de préparation du gel
- la viscosité du gel.

VII. 1. Mode Opératoire et Résultats.

On prépare une solution de silicate de sodium d'une certaine concentration. On se fixe un pH pour un temps de gélification convenable de sorte que le gel ne se forme pas dans la burette. On verse goutte à goutte le gel

en formation sur la bentonite placée dans un cristallisateur tout en le faisant tourner. Chaque goutte forme une granule, et on continue à faire tourner le cristallisateur pendant un certain temps (environ 30 mn) pour consolider la Bentonite et le gel. (Voir Schéma ci-après)

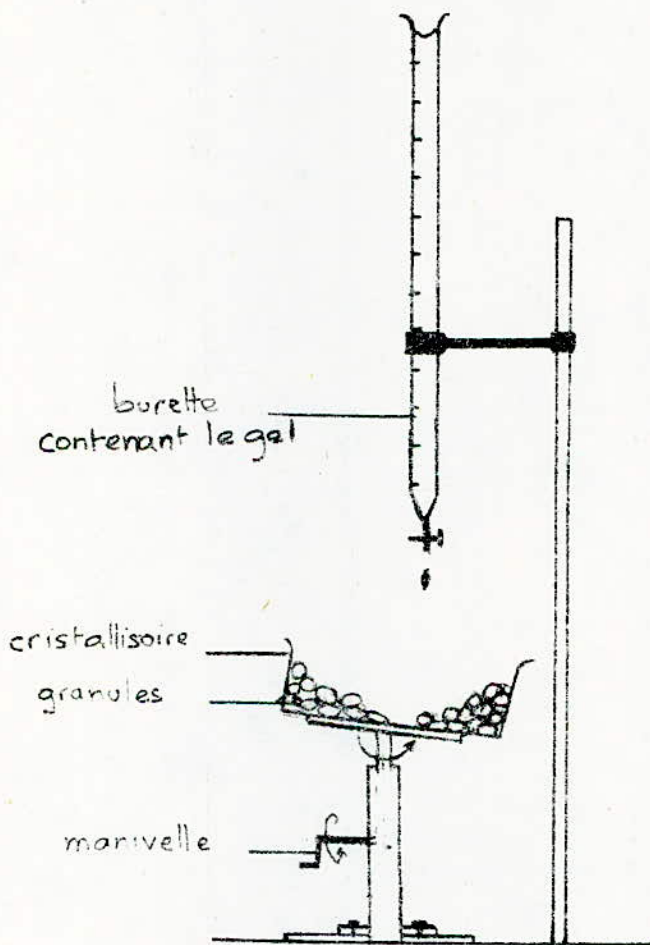


Fig. 18 Dispositif de préparation des granules .

Pour nos expériences, nous avons considéré une solution de silicate de sodium 15% massique avec un $\text{pH} = 3$, le volume de l'acide fluorhydrique 0,105 ml et un temps de gélification de 85 mn. Les granules formés, séchés à l'air libre pendant plusieurs jours, sont assez durs ou consistants. Les gels à 10% dans les mêmes conditions (pH et concentrations) ne donnent pas de granules assez consistants puisqu'au séchage toute l'eau s'évapore, laissant un creux à l'intérieur du granule.

Il conviendrait d'étudier minutieusement tous les facteurs cités précédemment.

La granulation présente un grand intérêt dans l'industrie, puisque le gel est lui-même un agent absorbant, donc qui ne change pas les propriétés de la Bentonite, même si elle doit subir un traitement thermique. Les granules peuvent être utilisés comme agent séchant de l'air ou des gaz, dans la purification de l'eau s'ils sont assez durs. Ils sont aussi facilement maniables.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux effectués dans le cadre de ce Projet de fin d'études ont été consacrés à l'étude de l'influence de l'ion fluorure sur la gélification en fonction de certains paramètres.

Les résultats obtenus ont montré combien est appréciable l'effet catalytique de HF sur le temps de gélification à $\text{pH} < 7$ alors qu'à $\text{pH} < 4$, en l'absence de HF, la gélification est presque impossible.

La présence de HF a permis d'élargir le domaine de pH : $4 \div 1$. La diminution du temps de gélification est appréciable avec l'augmentation de la concentration de l'acide fluorhydrique, et ce à partir de $\text{pH} < 6$.

La courbe $T_g = f(\text{pH})$: Temps de gélification en fonction du pH a un maximum à $\text{pH} 3$ environ, qui se déplace légèrement vers les plus faibles pH avec l'augmentation de la concentration de l'acide fluorhydrique.

La concentration de silicate de sodium influe sur le temps de gélification dans toute la région de $\text{pH} 1 \div 10,5$.

A pH , température, concentration de l'acide fluorhydrique fixés; le temps de gélification diminue

quand la concentration du silicate de sodium augmente.

Même à l'état de traces, l'acide fluorhydrique influe sur le temps de gélification qui diminue fortement jusqu'à un certain pH à partir duquel l'effet de pH cesse. (pH > 5 environ)

L'Acide fluorhydrique n'a pas d'influence sur la structure du gel étudiée par Infra-Rouge car sa concentration dans la solution de silicate de sodium est très faible. La structure dépend du pH de formation du gel.

Les essais préliminaires de granulation de la Bentonite par voie de gel ont donné des résultats très encourageants, mais il y a de nombreux facteurs qui influent sur le procédé, et qui doivent être étudiés minutieusement.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. K. ILLER
"The chemistry of silice" John Willey & Sons
New York - Chichester Brisbane - Toronto 1979
2. M. BAVAREZ
"Contribution à l'étude des groupements superficiels de
gel de silice"
Thèse, 1966. Université de Nancy.
3. P. GILARD
"Traité de Physico-chimie des silicates Tome I"
Edition Publicité-impression Bruxelles, 1947
4. J. ZARZYCKI
"Gel-glass transformation"
Journal of non crystalline solids, 48 (1982) 105-116
5. J. ZARZYCKI, M. PRASSAS, J. PHALIPPON
"Synthesis of glasses from gels: the problem of
monolithic gels."
Journal of materials Sciences, 17 (1982), 3371-3379
6. Paul PASCAL
"Nouveau traité de chimie minérale Tome VIII"
Edition Masson, 1965
7. M. PRESSAS, J. PHALIPPON, J. ZARZYCKI
"Glastechnische Berichte" 55K (1983) Bd 1
XIII Internationaler Glaskongreß
4-Bis. 9 Juillet 1983 Hamburg, P. 542 + 547
8. F. PANCAZZI, J. PHALIPPON, F. SONNENTINO, and J. ZARZYCKI
"Journal of non-crystalline solids, volume 63, 1984 P. 81-92

9_ R. JABRA, J. PHALIPPON, M. PRASSAS, J. ZARZYCKI

"Journal de chimie physique" 78, 1981, n° 10, P. 777-780

10_ N. TOHGE, G.S. MOORE, J.D. MACKENZIE

"Structural developments during the gel to glass transition"

"Journal of non-crystalline solids", 63, (1984), 95-103

11_ ZHU CONGSHEN, HOU LISONG, GAN FUXI, JIANG ZHONGHONG

"Low temperature syntheses of $ZrO_2-TiO_2-SiO_2$ glasses by the sol-gel method", II International workshop

"Glasses and glass ceramics from gels"

Wurtzburg, R.F.A. Juillet 1983.

(Journal of non crystalline solids), 63 (1984) n° 1-2

P. 105-115

12_ B. YOLDAS

"Modification of glass by non-compositional variation in the ultrastructure"

Glass technische Berichte, 55K (1983), Bd. 1

XIII Internationaler Glaskongress, 9 Juillet 1983,

Hamburg, P. 1052-1056.

13_ J. PHALIPPOU, M. PRASSAS, and J. ZARZYCKI

"Crystallisation of gels and glasses made from Hot-Pressed gels."

Journal of non-crystalline solids, 48 (1980), P. 17-30

14_ J. ZARZYCKI

"Le Verre et l'état vitreux"

Paris 1982

15. C.J. BRINCKER, S.P. MUKHERGEE

"Conversion of monolithic gels to glasses in multicomponent silicate glass system"

Journal of Materials Science, 16 (1981), P. 1980-1988

16. P. WHITIER

"Raffinage et Génie Chimique, Tome I"

Edition Technip 1972.

17. G. LUIDEN

"Principes des techniques d'Analyse, Volume 2"

18. J.L. GINOUX

"Méthodes de Calcul des quantités absorbées dans un appareil manométrique"

19. S.E. CHITOUR

"Chimie des surfaces et Introduction à la Catalyse",
2^e édition 1981

20. S.J. GREGG and K.S.W. SING.

"Adsorption Surface area and porosity"

Academic Press London, 1967

21. A.D. GROSS

"Introduction à la pratique de la Spectroscopie Infra-Rouge"

Edition Azoulay, Paris, 1967

22. J. POPIEL

"Propriétés de la Matière (1981)"

23. D.K. WOOD, E.M. RABINOVICH, D.W. JOHNSON, J.R. MAC CHESNEY and
E.M. VOGEL

"Préparation of high silica glasses from colloidal
gels, III, Infra-Red Spectrophotometric studies,"
Journal of the American Ceramic Society
Volume 66 n° 10 (1983) P. 693 ÷ 699.

24. M. DECOTTIGNIES, J. PHALLOPOU, J. ZARZYCKI

"Synthesis of glasses by hot-pressing of gels"
Journal of materials Sciences, 13 (1978)
P. 2605 ÷ 2618

25. MASAYUKI

"Glass formation through hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
with NH_4OH and HCl solution"
Journal of non-crystalline solids, 37 (1980) P. 191 ÷ 201

26. MASAYUKI YAMENE and TAKUO KOJIMA - LOW

"Temperature synthesis of non crystalline Solids
of the systeme $\text{SrO} - \text{SiO}_2$ "
Journal of non-crystalline solids, 44 (1981), P. 181 ÷ 190

27. TAKASHI HAYASHI, HAJIMA SAITO

"Preparation of $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ glasses by the gel
Method"

Journal of Materials Science, 15 (1980) P. 1971 ÷ 1977

28. Norbert DUFFANT

"Contribution à l'étude d'hydrolyse des corps gras
(Action catalytique de la silice hydratée)

Thèse, Université de BORDEAUX, Imprimerie Bière, 153 P. 11 ÷ 18

29. Z. Ali Kacem
—
"Etude sur les gels monolithiques dans
le système $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ "
Projet de fin d'études Jan. 1985 E.N.P.

30. MEZEREG Y.
"Influence des modes de préparation et
traitement thermique sur la texture
et la structure du gel de silice"
Projet de fin d'études Jan. 1984 E.N.P.

