

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**SUJET**

ETUDE STRUCTURALE ET  
TEXTURALE DES GELS A  
BASE DE SILICE AU COURS  
D'UN TRAITEMENT THERMIQUE

Proposé par :

Mr D.LYAKOV

Etudié par :

Mr D.BENAISSA

Dirigé par :

Mr D.LYAKOV



PROMOTION :

1984

/ ) / )      ombres de      / jury  
-----

Mr BELABDES	Président. Professeur à l'E.N.F.A.
Mr TYCHCOWSKI	Examinateur. Maître de Conférence à l'E.N.F.A.
Mme YAGOUR	" " " Maître assistante à l'E.N.F.A.
Mr LYANOV	" " " Maître de Conférence à l'E.N.F.A.
Mr <i>Benjamaa</i>	" " Maître Assistant à L'ENFA

--oOo- D E D I C A C E S --oOo-

Ce travail dépassant nécessairement le cadre du laboratoire, je rends hommage à mes parents, qui par leurs patiences et leurs infections, m'ont aidé, écouté et soutenu.

Pour cela, je dédie ce modeste travail à ma très chère mère, à mon très cher père : que je leurs souhaite une longue vie, à mon cher frère Mohamed, et à mes chères soeurs.

Je dédie également ce modeste travail à mon grand père El-Hadj, à mes oncles et à tous qui me sont chers (es).

--oOo- --oOo- --oOo-

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

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

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le professeur LYAKOV, maître de conférence au département de génie chimique, pour la bienveillance avec laquelle il m'a prodigué ses précieux conseils au cours de fructueux entretiens journaliers et pour la vaste expérience dont il m'a fait profiter.

J'adresse mes vives remerciements à Monsieur le professeur BELABES, directeur de la post-graduation et de la recherche scientifique à l'E.N.P.A pour l'attention qu'il a bien voulu porter à cette étude et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider ce jury.

Je remercie vivement Monsieur TYCKOFSKI, Madame YAGCOB d'avoir bien voulu honorer de leur présence dans le jury d'examen.

Dans un même remerciement, j'associe tous mes professeurs qui ont participé à ma formation, et mes camarades de laboratoire qui ont su établir et entretenir un climat amical.

Cet ouvrage n'aurait pu être terminé sans la collaboration matérielle et technique de :

Madame DERRICHE : Chef du département de génie chimique à l'E.N.P.A.

Madame IGUERSTRA: Responsable du laboratoire et de recherche de la P.C.A.

Monsieur Cherif ABDELMAHAB: Ingénieur de la Sonarem Boumerdes

Monsieur BOUTAHALA Mokhtar : Responsable du laboratoire de BET au C.H Sétif

Melle ZAHTA : Secrétaire au département de génie chimique

Monsieur et oncle AII: Responsable du magasin du matériel au département G.chimiq

Monsieur NEDDAHI et RACHID : Secrétaire au département du génie chimique.

Je tiens ici à les remercier de leur aide efficace et sympathique.

-oOo- -oOo- -oOo- -oOo- -oOo- -oOo-



-oOo- TABLE DE MATIERES -oOo-

	Pages
Chapitre I - Gel de silice .....	1
I.1- Définition .....	1
I.2- Types de gel de silice .....	1
I.3- Sources de gel de silice .....	1
I.3.1- A partir de silicate alcalin soluble .....	1
I.3.2- A partir de silice colloïdale .....	1
I.3.3- A partir d'hydrolyse de composés de silicium .....	2
I.4- Propriétés physico-chimiques de gel de silice .....	2
I.4.1- Porosité .....	2
I.4.2- Adsorption .....	3
I.4.3- Diffusion dans les gels .....	3
Chapitre II - Gel comme méthode de préparation du verre .....	4
II.1- Généralités .....	4
II.2- Formation de gel à base de silice ....	4
II.3- Facteurs de gélification .....	6
II.3.1- Généralités .....	6
II.3.2- Influence du pH .....	6
II.3.3- Influence de la force d'un acide .....	8
II.3.4- Influence des substances étrangères .....	8
II.4- Structure d'un gel de silice .....	8
II.4.1- Généralités .....	8
II.4.2- Etude de la structure par I.R.....	9
II.4.3- Etude de structure par rayon X .....	12
II.4.4- Facteurs influençant la structure du gel .....	13
II.5- Conversion d'un gel en verre .....	14

Partie Expérimentale :

Chapitre I - Préparation du gel .....	15
I.1- Produits chimiques utilisés .....	15
I.2- Propriétés du verre liquide .....	16
I.3- Préparation des solutions .....	16
I.3.1- Solution de silicate de sodium .....	16
I.3.2- Solution d'acide chlorhydrique .....	16
I.3.3- Solution de nitrate d'argent .....	16
I.4- Mode opératoire de préparation du gel .....	18
I.5- Séchage .....	17
I.5.1- Séchage à l'air ambiant .....	17
I.5.2- Séchage à l'étuve .....	19
I.6- Lavage	
Chapitre II. Etude de la structure, de la texture et les propriétés du gel de silice au cours d'un traitement thermique.....	20
II.1- Etude de la déshydratation .....	20
II.1.1- Introduction .....	20
II.1.2- Thermogravimétrie à la pression atmosphérique .....	20
II.1.3- Mode opératoire .....	21
II.1.4- Résultats expérimentaux .....	21
II.1.5- Interprétation et discussion .....	22
II.1.6- Conclusion .....	24
II.2- Densité apparente du gel en fonction de la température .....	26
II.2.1- Principe de la mesure de la densité apparente .....	26
II.2.2- Résultats expérimentaux .....	26
II.2.3- Interprétation .....	27
II.2.4- Conclusion .....	29

II.3-	Analyse thermique différentielle .....	30
II.3.1-	Principe de l'analyse thermique différentielle .....	30
II.3.2-	Technique utilisée .....	30
II.3.3-	Résultats expérimentaux et interprétation .....	31
II.3.4-	Conclusion .....	31
II.4-	Etude de la surface spécifique .....	33
II.4.1-	Généralités .....	33
II.4.2-	Description général de l'appareil .....	33
II.4.3-	Principe de mesure de la surface spécifique .....	33
II.4.4-	Résultats et calculs des surfaces spécifiques .....	35
II.4.5-	Interprétation et conclusion .....	48
II.5-	Analyse par infra-rouge .....	50
II.5.1-	Bases théoriques .....	50
II.5.2-	Principe .....	50
II.5.3-	Mode opératoire .....	52
II.5.4-	Etude des conditions optimales opératoires de l'appareil infra-rouge pour le gel .....	52
II.5.4.1-	Etude du spectre de KBr pure .....	53
II.5.4.2-	Variations du rapport KBr/échantillon .....	53
II.5.4.3-	Variations de la sensibilité d'enregistrement .....	55
II.5.4.4-	Variations de l'épaisseur de la pastille .....	55
II.5.4.5-	Conditions optimales choisies .....	58
II.5.5-	Résultats et interprétations des spectres I.R .....	58
II.5.5.1-	Spectres I.R : 4000 - 2000 $\text{cm}^{-1}$ .....	63
II.5.5.2-	Spectres I.R: 2000 - 1000 $\text{cm}^{-1}$ .....	63
II.5.5.3-	Spectres I.R: 1300 - 200 $\text{cm}^{-1}$ .....	64
II.5.5.3.1-	Bande 1080 $\text{cm}^{-1}$ .....	64
II.5.5.3.2-	Bande 950 $\text{cm}^{-1}$ .....	64
II.5.5.3.3-	Bande 540 $\text{cm}^{-1}$ .....	64
II.5.5.3.4-	Bande 450 $\text{cm}^{-1}$ .....	67
II.5.5.3.5-	Bande 800 $\text{cm}^{-1}$ .....	67
II.5.5.3.6-	Evolution des bandes 800, 1620, et 3500 $\text{cm}^{-1}$ en fonction du temps .....	69



II.5.5.3.7- Bandes étrangères .....	70
II.5.6- Conclusion .....	70
II.5.7- Etude de l'efficacité des sortes de lavage par infra-rouge.....	74
II.6- Analyse par diffraction au rayon X .....	77
II.6.1- Bases théoriques .....	77
II.6.2- Technique utilisée .....	78
II.6.3- Résultats et interprétation .....	78
II.6.4- Conclusions.....	85
II.7- Conversion du gel mixte du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ en verre	
II.7.1- Préparation du gel monolithique.....	86
II.7.2- Etude de la conversion d'un gel et d'un mélange vitrifiable en verre.....	86
II.7.2.1 par la méthode ATD.....	86
II.7.2.2 par la méthode visuelle à différentes températures...	89
II.7.2.3 par fusion .....	90
II.7.3 Conclusion.....	90
CONCLUSION GENERALE .....	91



- SOMMAIRE - (Tableaux)

	Pages
Tableau n°1	- Renseignements sur les produits chimiques utilisés..... 15
Tableau n°2	- % H <sub>2</sub> O dégagée en fonction de la température ..... 21
Tableau n°3	- Densité du gel "A" en fonction de la température..... 27
Tableau n°4	- Valeurs de X/M en fonction de P/Po ..... 36
Tableau n°5	- Valeurs de $\frac{P/Po}{X}$ et $\frac{P/Po}{V(1-P/Po)}$ en fonction de P/Po..... 39
Tableau n°6	- Surface spécifique en fonction de la température..... 38
Tableau n°7	- Variations du rapport KDr/échantillon ..... 53
Tableau n°8	- Variation de la sensibilité ..... 55
Tableau n°9	- Evolution de la bande 800cm <sup>-1</sup> en fonction de la température du traitement ..... 69
Tableau n°10	- Variations de l'intensité d'absorption H de la bande 600cm <sup>-1</sup> en fonction de la température ..... 74
Tableau n°11	- Récapitulation ..... 81

- SOMMAIRE - (Figures)

Figure : 1a	- Etapes de polymérisation conduisant à la formation des sols et gels .....	5
Figure : 1b	- Différence entre formation de gel et précipitation d'un sol .....	5
Figure : 1c	- maturation d'ostwald .....	5
Figure : 2	- Temps de gélification d'un sol de silicate de sodium....	7
Figure : 3	- Effet du pH sur la gélification d'un sol de silice.....	7
Figure : 4	- Influence de la face d'un acide sur le temps de gélifica - -tion .....	7
Figure : 5	- Influence des corps organiques sur le temps de gélification .....	7
Figure : 6	- Texture des gels .....	11
Figure ; 7	- Surface d'un verre de silice .....	11
Figure : 8	- Diffraction au rayon X .....	11
Figure : 9	- Dispositif de préparation du gel .....	12
Figure : 10	- Evolution du comportement des gels au cours du séchage..	19
Figure : 11	- Courbe de déshydratation du gel "A" en fonction de la température .....	23
Figure : 12	- Densité du gel "A" en fonction de la température.....	28
Figure : 13	- Courbe d'ATD du gel "A" .....	32
Figure : 14	- Diagramme schématique d'un manifold.....	34
Figure : 15	- Isothermes d'absorption du benzène sur le gel "A" traité à différentes températures .....	37
Figures : 16, 17, 18, 19	- Variations de $\frac{P/P_0}{x}$ en fonction de P/P <sub>0</sub> pour le gel "A" traité à 367,5°C, 585°C, 745,5°C et 1000 40,41,42,43	
Figure : 20	- Variations de la surface spécifique du gel "A" en fonction de la température.....	45

Figure : 21	- Isotherme d'absorption du benzène sur le gel "B" traité à 1000°C .....	46
Figure : 22	- Variations de $\frac{x}{v(1-x)}$ en fonction de P/Po pour le gel "B" traité à 1000°C .....	47
Figure : 23	- Diagramme schématique d'un spectromètre.....	51
Figure : 24	- Spectres I.R du KBr pure .....	54
Figure : 25	- Spectres I.R des différents rapports KBr/échantillon .....	25
Figure : 26	- Spectres I.R de l'échantillon aux différentes sensibilités .....	57
Figure : 27	- Spectres I.R : Variations de l'épaisseur de la pastille .....	59
Figure : 28a	- Evolution de la bande 3500 cm <sup>-1</sup> en fonction de la température°C .....	60
Figures : 28b, 28c	- Spectres I.R du gel "A" traité à différentes températures°C .....	61 et 62
Figure : 29a	- Evolution de la bande 800cm <sup>-1</sup> en fonction de la température .....	65
Figure : 29b	Evolution de la bande 950cm <sup>-1</sup> en fonction de la température .....	65
Figure : 30	- Variations de l'intensité de la bande 950cm <sup>-1</sup> en fonction de la température.....	66
Figure : 31	- Variations de l'intensité de la bande 800cm <sup>-1</sup> du gel "A" en fonction de la température.....	68
Figure : 32	- Evolution des différentes bandes en fonction du temps .....	71
Figure : 33	- Spectres I.R du gel "B" .....	72
Figure : 34	- Spectres IR des gels A,B,C à 1000°C.....	75
Figure : 35	- Diffractogrammes rayon X du gel "A" pour différentes températures .....	79
Figure : 36	- Diffractogrammes rayon X du gel "B" pour différentes températures .....	80

Figure : 82	-Diffractogrammes rayons X du gel de silicate de sodium pour différentes températures.....	80
Figure 83 :	- Diffractogrammes rayons X de la silice en poudre pour températures : 1000°C et 1300°C.....	83
Figure : 37	- Courbe d'ATD du gel $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ séché à 40°C.....	87
Figure : 88	- Courbe d'ATD de la poudre $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .....	88



NOM et PRENOM BETAÏSSA Houcine  
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE  
Promoteur L Y A K O V Dimiter

Titre du Sujet : Evolution structurale et texturale des gels à base de silice au cours d'un traitement thermique.

#### RESUME

Les gels monolithiques de silice ont été préparés par destabilisation d'une solution colloïdale de silicate de sodium. L'évolution structurale et texturale des gels en fonction de la température ont été étudiées par les méthodes ATD, Rayon X et I<sup>2</sup>R - spectroscopie, et en même temps avec la mesure de densité et de surface spécifique. Le contenu total en eau dans le gel diminue, et les groupes Si-O associés avec la présence des oxygènes non-portant disparaissent, avec l'augmentation de la température. La cristallisation du gel de silice est fortement influencée par les impuretés alcalines. Pendant la déshydratation, la structure des gels tend progressivement vers la structure du verre.

#### SUMMARY

Monolithic silica gels have been prepared by destabilization of a sodium colloidal solution. The structural and textural evolution of the gels as a function of temperature was studied by DTA, X-ray diffraction and infra-red spectroscopy at same time with measurement of density and specific surface area. The total water content decreases and the Si-O<sup>-</sup> groups associated with the presence of non bridging oxygens disappear with increasing of the temperature. The crystallization of the silica gel was strongly influenced by the alkali impurities. During dehydration treatment the structure of gels tends progressively towards the structure of glass.

#### ملخص

الموضوع : تحضير الجسيمات النانوية من السيليكا باستخدام استقرار محلول غرواني لسيليكات الصوديوم. تم دراسة هيكل وتركيب الجسيمات النانوية بطريقة ATD، X-ray diffraction، و I<sup>2</sup>R spectroscopy، وفي نفس الوقت بقياس الكثافة والمساحة السطحية المحددة. ان تجميع جسيمات الجسيمات من الماء تتوقف مع ارتفاع الحرارة. ان تبلور الجسيمات قويًا تتأثر بوجود فضلات كلورية. ان الجسيمات تتغير بزيادة درجة الحرارة أثناء اجفاف الهيكل.

## -oOo- I N T R O D U C T I O N -oOo-

La synthèse du verre par voie du gel, est une technique récente qui offre de multiples avantages :

- haute pureté et homogénéité du produit obtenu
- plus basse température de synthèse
- préparation des compositions de verre qu'on ne peut pas les obtenir par les méthodes conventionnelles.

L'intérêt de la méthode des gels, provient du fait que l'homogénéité du matériel peut être réalisée à température ambiante, ensuite la conversion des gels en verre s'effectue à une température relativement plus basse.

Divers modes de conversion des gels en verre telsque : la fusion, le frittage conventionnel, le pressage à chaud; sont utilisés.

Le but est de synthétiser un matériau, dont la structure est identique à celle du verre résultant de la fusion du mélange vitrifiable d'oxydes. Une bonne façon de tester cette méthode de préparation du verre, consiste à étudier et suivre l'évolution de la structurale, de la texture et de certaines propriétés physicochimiques du gel, en fonction de la température.

### -oOo- Présentation du Sujet -oOo-

Le but de ce projet de fin d'études est d'effectuer une étude approfondie sur l'évolution structurale et texturale des gels à base de silice au cours d'un traitement thermique.

Les gels monolithiques de silice, ont été préparés par destabilisation d'une solution colloïdale de silicate de sodium.

L'évolution structurale et texturale des gels en fonction de la température a été étudié par les méthodes suivantes :

- 1 - Spectrométrie infra-rouge par la technique des pastilles en KBr.
- 2 - Diffraction des rayons X
- 3 - Analyse thermique et thermogravimétrique différentielle
- 4 - Mesure de la surface spécifique par la méthode de B.E.T
- 5 - Mesure de la densité par la méthode d'Archimède.

La conversion des gels en verres, a été réalisée par fusion comparativement à celle des mélanges vitrifiables d'oxydes de même composition.

PARTIE

THEORIQUE



## Chapitre I : Gel de silice

### I - 1 Définition :

On peut considérer un gel de silice comme étant une masse solide de particules submicroscopiques, dont le degré d'hydratation varie de celui d'une silice presque anhydride jusqu'à celui d'une masse gélatineuse contenant 100 parties d'eau par une partie de silice. Aussi, le gel de silice peut être décrit comme une cohérence rigide, qui a un réseau tridimensionnel, de particules contigües de silice colloïdale formé par polymérisation d'acide silicique ou par agrégation de particules colloïdales (1P 462).

### I - 2 Types de gel de silice.

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

Le xérogel est un gel duquel le milieu liquide a été enlevé. La structure étant comprimée, et la porosité est ainsi réduite au minimum à un certain degré par les forces de tension superficielle, quand le liquide est enlevé.

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

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

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

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

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

#### I - 3. 1 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 intervalle de pH (4 ÷ 10) et à température ambiante ou basse. (1P 511).

#### I - 3. 2 A partir de 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 micropores. (1P 511).



### I - 3.3 À partir d'hydrolyse de composés de silicium :

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

### I - 4 Propriétés physico-chimiques de gel de silice :

Les recherches sur les gels de silice font partie des préoccupations de nombreux laboratoires 2P 2 . En fait, les gels de silice sont donc essentiellement composés de silice plus ou moins hydratée et présentant un système poreux très développé. De telles propriétés en ont rapidement fait un matériau de choix pour l'étude des phénomènes physiques de surface et des interactions liquide - solide et gaz-solide. L'intérêt théorique de ces recherches, déjà fort important, se trouvait doublé d'un intérêt pratique considérable puisque les nombreux usages des gels de silice semblaient principalement découler de leurs caractéristiques physiques : Leurs propriétés adsorbantes qui ont permis depuis longtemps de les utiliser comme agent déshydratant, paraissaient directement liées à la grande étendue de leur surface. Leur emploi comme charges dans les élastomères et les plastiques, comme liants dans les composés aussi variés que les cosmétiques, certains produits pharmaceutiques, les huiles de graissage, les encres d'imprimerie, ... etc : est dû, pour une bonne part, à l'état de division qui, joint à la présence d'un réseau poreux et à la faible conductibilité calorifique de silice, en fait de très bons isolants thermiques. Ils constituent en fin d'excellents supports de catalyseur grâce à leur résistance mécanique, leur stabilité thermique et leur grande surface. Il n'est donc pas surprenant que les chercheurs aient commencé par porter toute leur attention sur la structure physique des gels de silice et qu'ils se soient quelque peu désintéressés par leur nature chimique.

2P 1 .

#### I - 4.1 Porosité :

Tous les gels sont poreux, c'est à dire qu'ils se laissent traverser par le liquide qui les imbibent. Mais le passage est le plus souvent très lent. 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, qu'il est impossible de définir un canal et plus encore d'évaluer son diamètre mais cependant des conclusions comparatives restent valables. D'une façon générale, on peut dire qu'un gel est une structure ultramicroscopique extrêmement fine. Cette finesse explique pourquoi beaucoup de gels ne donnent pas de synérèse, bien qu'elles aient toujours tendance à le faire. Cette tendance peut être considérée comme le résultat d'une attraction mutuelle entre les éléments solide

de le gel équivalente à une pression extérieure. ( 3 page 239,240)

#### I - 4. 2 Adsorption :

Sous le mot adsorption, on désigne l'Adhérence des matières à la surface d'un gel colloidal et par extension, la modification de concentrations aux surfaces limites des dispersoïdes colloïdaux.

Il importe de ne pas confondre ce terme avec le terme absorption, qui implique l'incorporation intime d'une 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 autre partie restant 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 certain corp. Une adsorption également remarquable est celle des gels de silice pour certaines matières radioactives. (3 P105)

#### I - 4. 3 diffusion dans les gels :

La porosité des gels, qui permet la perméabilité, permet aussi la diffusion des substances dissoutes dans le liquide d'imbibition. Dans les gels riches en eau (plus généralement en solvant), la diffusion des petites molécules se fait à peu près avec la même vitesse que dans le solvant pur. La diffusion des grosses molécules est d'autant retardée que la molécule a une grande dimension.

Si la teneur du gel en solvant diminue ou en d'autre terme s'il devient plus dense, la vitesse de diffusion de toutes les molécules diminue d'autant plus vite qu'elles sont plus grosses et devient rapidement inappréciable. (3 P100).



Chapitre II : Gel comme methode de préparation du verre.

II. 1 Généralités.

La synthèse du verre à partir des gels a récemment suscité beaucoup d'intérêt. Les avantages reconnus de la préparation des verres par voie de gel, au lieu de la fusion directe des oxydes sont les suivants :

- (1) les verres peuvent être préparés à des températures plus basses.
- (2) une grande homogénéité est obtenue directement à l'échelle moléculaire.
- (3) des verres de grande pureté peuvent être obtenus.
- (4) des verres de bases convenables, pour la conversion directe verre-céramique, peuvent être obtenus sans des ajouts supplémentaires des nucléants.
- (5) la méthode convient aussi pour obtenir directement des couches minces ou des fibres.

Il y a deux voies classiques pour obtenir du gel à base de silice .

- a) par la destabilisation d'un sol de silice pur ou contenant d'autres ions de métaux ajoutés sous forme de solutions aqueuses de sels.
- b) par hydrolyse et polycondensation des composés organométalliques en présence d'une quantité limitée d'eau.

Les deux méthodes aboutissent à des matériaux non cristallins contenant des quantités importantes d'eau et (ou) des résidus organiques qui peuvent être éliminés par des traitements de séchage appropriés. Les gels déshydratés sont essentiellement des matières poreuses, et une étape de densification est nécessaire pour les convertir en des verres solides dépourvus de porosité résiduelle.

Si un verre est enfin obtenu, le gel doit résister avec succès, sans se cristalliser, à toutes les étapes de séchage-purification qui aboutissent à la formation d'une matière amorphe poreuse convenable pour le procédé de densification.

L'obtention du verre avec succès est donc le résultat d'une compétition entre les phénomènes qui conduisent à la densification, et ceux qui favorisent la cristallisation.

Pour optimiser le traitement thermique et pour accéder à la réalisation du procédé, il est donc nécessaire d'avoir une connaissance du mécanisme opérant dans chaque cas en détail. (4)

II.2 Formation de gel à base de silice :

La formation d'un gel à base de silice pure évoque un mécanisme de polymérisation dans lequel trois étapes essentielles peuvent être distinguées (Fig n°1)

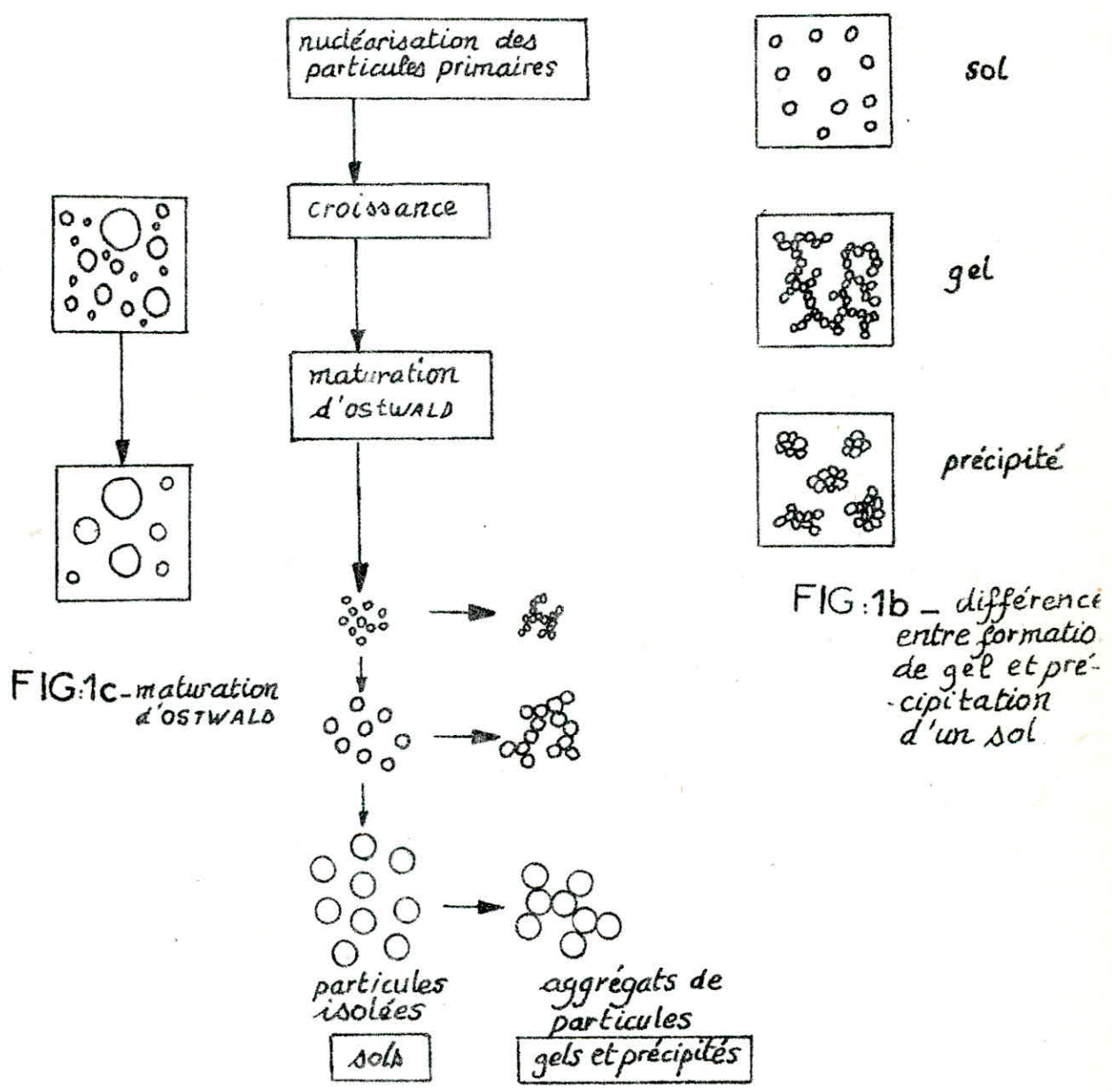


FIG:1b - différence entre formation de gel et précipitation d'un sol.

FIG:1a étapes de polymérisation conduisant à la formation des sols et gels (5)



- 1 polymérisation des monomères pour former des particules préliminaires
- 2 Croissance de ces particules
- 3 Association de ces particules pour former des chaînes, puis ensuite un réseau tridimensionnel.

La réaction de polymérisation est fondée essentiellement sur la condensation des groupes silanols.



Cette réaction intervient aussi bien lors de la formation des particules primaires que de leur croissance et association subséquente. (5)

### II. 3. Factures de gélification :

#### II.3.1 Généralités :

La consistance de gel et son aspect dépendent principalement de la concentration initiale du système en acides silinciques, qu'on ne peut guère exprimer correctement qu'en pourcentage de silice voir fig 2 combinée diversement à l'eau.

Si certains auteurs ont cru pouvoir fixer à 1p.100 et même un peu moins la concentration minimale en SiO<sub>2</sub> qui permet la gélification, il semble qu'il faille plutôt placer cette limite aux environs de 1,5 à 1,7p 100; le liquide prend l'aspect d'une gelée tremblante. Mais à 8 - 10p 100; le gel présente assez de consistance pour pouvoir être manié et coupé; il devient franchement dur dès 15p.100, au point de pouvoir être pulvérisé à 20 ÷ 22 p 100.

Tous - ces chiffres ont un caractère un peu subjectif; la présence de matières minérales ou organiques dans le liquide intermicellaire peut déplacer ces limites. De nombreux auteurs ont cherché à relier aux diverses variables qui interviennent dans le phénomène : Concentration en silice; température; pH considéré comme tel ou primitivement remplacé par la proportion des réactifs basiques ou acides ajoutés à la solution primitive de silicates divers : Salinité, soit préexistence et voulue, soit modifiée ou produite par les réactifs gélifiants; addition de composés divers minéraux ou organiques. (6p 476)

#### II.3. 2 influence du pH :

L'étape fondamentale dans la formation de gel, est la collision de deux particules de silice très faiblement chargées, qui dès leur entrée en contact forment les chaînes siloxanes qui les maintiennent irrévrsiblement ensemble. La formation de ces liaisons réquiert l'action

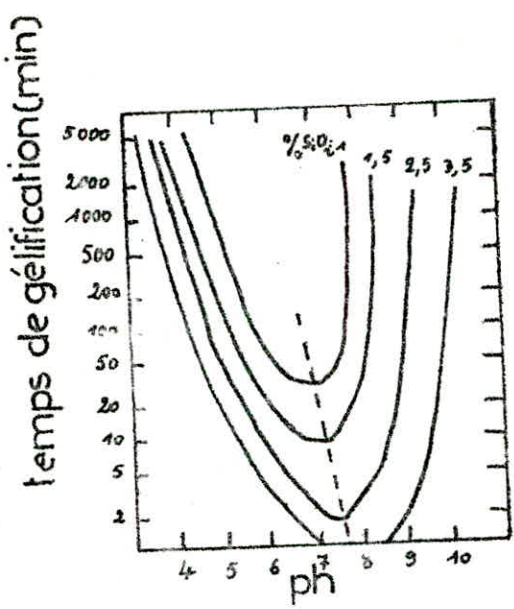


FIG. 2 Temps de gélification d'un sol de silicate de sodium (1p269)

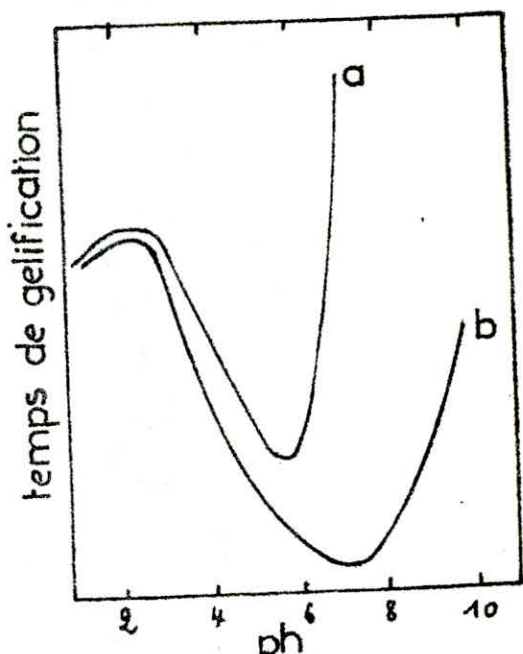


FIG. 3 Effet du ph sur la gélification d'un sol de silice (1p177)  
a) en absence; b) en présence de sel de sodium

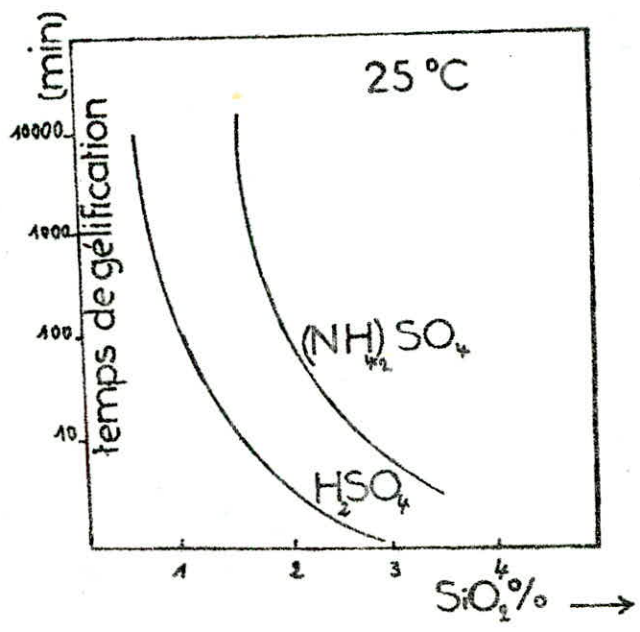


FIG. 4

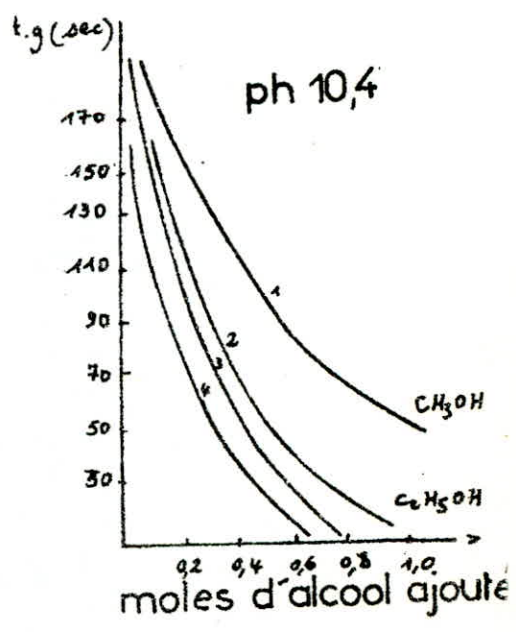


FIG. 5



catalytique des ions hydroxyles. Ceci est mis en évidence par le fait que la vitesse de formation de gel à pH compris entre 3 et 4 augmente avec le pH et proportionnelle à la concentration en ions hydroxyles. Au dessus du pH = 6, la rareté des ions hydroxyles n'est pour autant le facteur limitant la vitesse de gélification.

Pourtant la vitesse de l'agrégation diminue à cause des faibles collisions entre particules dues à la diminution de la charge de ces dernières, et ainsi, diminue à un pH élevé. L'augmentation de l'effet catalytique des ions H avec l'augmentation de pH, et la diminution en nombre de collisions effectives entre particules sont liées avec une diminution de pH et de particules chargées. Le résultat net de ces deux effets est le maximum de la vitesse de gélification qui se situe autour du pH = 5 - 6 en absence du sel de sodium, et autour du pH = 7 ÷ 8 en présence du sel de sodium. Entre pH:6 ÷ 10, les sols sont généralement stables en l'absence de sel, voir figure n°3 (1p 366)

II. 3. 3 - Influence de la force d'un acide :

L'effet de la force d'un acide influe considérablement sur le temps de gélification comme nous le voyons à la figure n°4. En utilisant deux acides  $(NH_4)_2SO_4$  et  $H_2SO_4$ , on constate une diminution nette du temps de gélification avec  $H_2SO_4$ . Pour un pourcentage de  $SO_2$  de 2%, le temps de gélification passe de 100mn à 3 mn, quand on passe de  $(NH_4)_2SO_4$  à  $H_2SO_4$ . (6p 476).

II.3.4. Influences des substances étrangères.

L'effet dit de sel a été étudié en particulier par Hind et ses collaborateurs qui ont constaté le raccourcissement rapide de la durée de gélification sous l'action de doses croissantes de sels alcalins à pH = 5,09.

A titre d'exemple l'ammoniaque et les sels d'ammonium méritent une mention spéciale; leur addition provoque une gélification rapide, surtout le premier réactif.

En ce qui concerne les composés organiques, en milieu alcalin, les monoalcools réduisent la durée de prise d'autant plus vite qu'ils sont plus lourds et plus concentrés. Voir figure n°5 (6p 483) .

II. 4 - Structure d'un gel de silice :

II. 4. 1 - Généralités :

Le gel amorphe sec diffère de verre par sa structure. Le gel est essentiellement une agglomération de particules élémentaires, dont les dimensions



peuvent être de l'ordre de 100 Å, disposées plus ou moins en compaction. La porosité peut varier considérablement, et dépend de la méthode de préparation. L'espace résiduel représente les pores qui peuvent être fermés en cas d'empilement dense de particules (voir figure n°6), ou ouverts quand la structure se compose de mailles plus ou moins régulières de particules, tout en laissant de grandes interstices (4).

#### II.4. 2 Etude de la structure par I.R.

L'intérêt grandissant de ces études, joint à l'apparition de moyens d'investigation puissants tel que la spectrométre infra-rouge, a donné, ces dernières années, un développement considérable aux recherches sur la structure superficielle des gels de silice. 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 bien précise de la nature de la surface de corps. (2Page 3).

En effet, si de nombreuses méthodes, tant physiques que chimiques, ont permis de mettre en évidence des radicaux hydroxyles à la structure des gels il a jusqu'ici été impossible de déterminer si ces groupements sont tous directement liés à des atomes de silicium et proviennent de la polycondensation incomplète de molécules d'acide orthosilique superficielles ou s'ils appartiennent également à des molécules d'eau qui seraient retenues à la surface jusqu'à des températures élevées par des liaisons hydrogène renforcées. Pour certains auteurs, la structure superficielle des gels serait constituée par des groupements  $\begin{matrix} | \\ \text{Si} - \text{OH} - \text{O} \\ | \end{matrix} \begin{matrix} \text{H} \\ / \\ \text{H} \end{matrix}$  et des groupements silanols  $\begin{matrix} | \\ \text{Si} - \text{OH} \\ | \end{matrix}$ , les premiers donnant progressivement naissance aux seconds au fur et à mesure que l'on chauffe le gel.

L'eau moléculaire ne disparaîtrait alors complètement que pour des températures de l'ordre de 500 à 600°C, les radicaux silanols se condenseraient ensuite deux à deux avec élimination d'eau et formation de groupement



Pour d'autres chercheurs, au contraire, l'eau moléculaire serait absente de la surface des 150 - 200°C seuls subsisteraient à cette température des groupements silanols qui se transformeraient progressivement jusqu'à 1150°C

en groupement  $\begin{matrix} > \text{Si} < \\ & \text{O} \\ & \text{O} \end{matrix} \text{Si} <$  est en ponts siloxanes par le processus

de condensation précédent.

Pour aplanir ces divergences, Michel BAVAREZ a entrepris ses travaux de recherche sur les groupements superficiels de gel de silice; il a abouti

aux conclusions suivantes 2) :

Quatre catégories d'hydroxyles sont présentes sur le gel de silice qui ont subi une deshydratation sous vide à 150 - 200°C. (voir figure n°7)

- la première catégorie (bande IR  $3550\text{cm}^{-1}$ ) est constituée par de l'eau qui est probablement située dans la masse même du gel.
- la deuxième (absorption s'étendant de  $3748$  à  $3300\text{cm}^{-1}$ ) correspond aux groupements silanols superficiels, liés les uns aux autres par des ponts hydrogènes.
- la troisième (bande  $3748\text{cm}^{-1}$ ) est composée des groupements silanols superficiels "libres", c'est à dire indépendants les uns des autres.
- des hydroxyles d'un quatrième type (bande  $3680\text{cm}^{-1}$ ) peuvent être qualifiés d'internes, car ils échappent à l'action des réactifs chimiques. (2P 3).

Les gels de silice étant essentiellement constitués par de la silice plus ou moins hydratée. On doit s'attendre à trouver un ensemble de bandes dans 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 déterminé leurs fréquences dans le quartz. Vu que les différentes variétés de silice résultent d'un enchainement tridimensionnel de tétraédres  $\text{SiO}_4$ , l'interprétation des spectres revient alors à rechercher en premier lieu, les bandes d'absorption relevant de  $\text{SiO}_4$  et communes à toutes les variétés et ensuite, les caractéristiques variant d'un échantillon à un autre et provenant des différents types d'enchainement des tétraédres.

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  $1620\text{cm}^{-1}$ . L'existence de la bande  $800\text{cm}^{-1}$  laisse supposer l'existence d'une certaine forme cristalline. (2P 56, 61) .

D'après Zarzycki et ses collaborateurs, les massifs d'absorption centrés autour de  $1620\text{cm}^{-1}$  et  $3600\text{cm}^{-1}$  dénotent la présence de l'eau sous formes diverses : Trois bandes d'absorption relatives aux groupements hydroxyles sont situées à 3720, 3640 et  $3500\text{cm}^{-1}$ . La bande à  $3720\text{cm}^{-1}$  correspond aux liaisons Si - OH isolées. Les bandes à 3640 et  $3500\text{cm}^{-1}$  sont corrélées à des groupements hydroxyles plus ou moins associés par pont hydrogène. Avec l'augmentation de la température, la deshydratation se poursuit. A 900°C, seule persiste la bande due au groupe hydroxyle isolé (7) . La bande  $1620\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation de l'eau



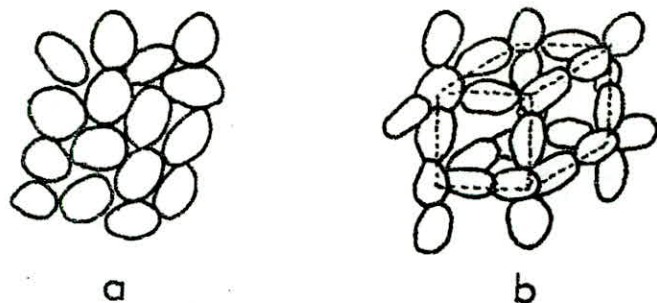


FIG. 6. TEXTURE DES GELS

- a) Particules d'agglomérat dense avec pores fermés
- b) Réseau de particules avec pores ouverts (4)

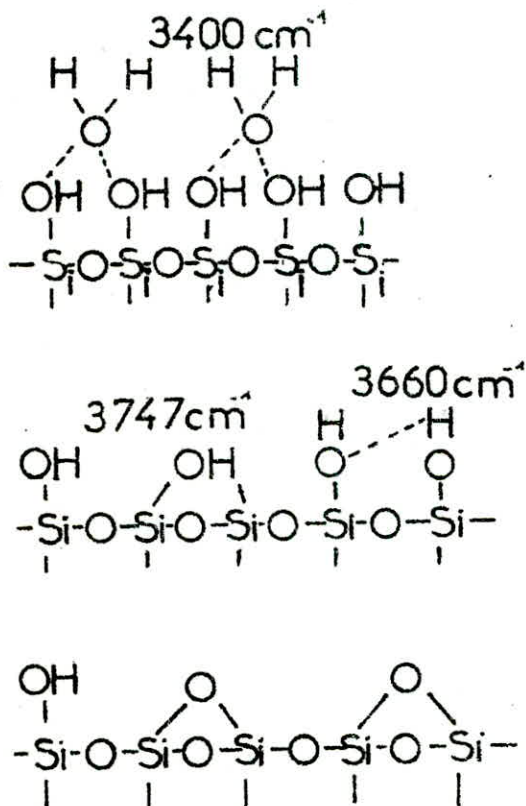


FIG. 7 SURFACE D'UN VERRE DE SILICE (14)

- a) OH<sup>-</sup> superficiels et H<sub>2</sub>O absorbée
- b) modification par élévation modérée de T°
- c) modification après chauffage vers 400 °C

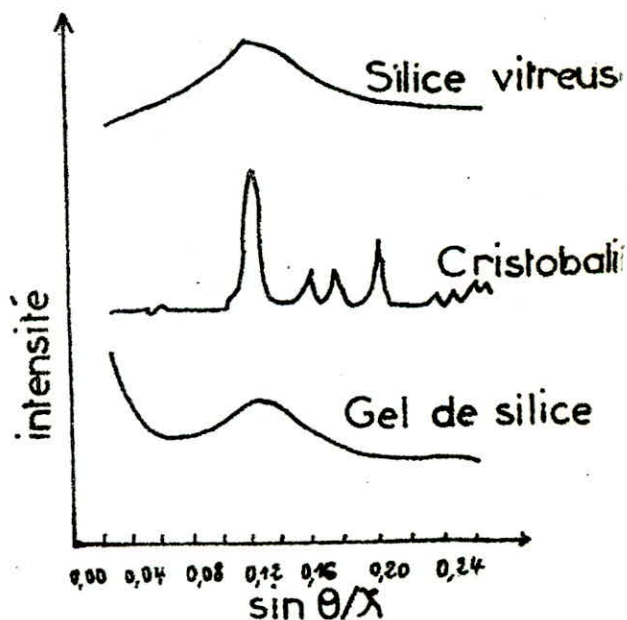


FIG. 8 DIFFRACTION AU RAYON X



moléculaire. La bande autour de  $1080\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration d'allongement de la liaison Si - O. Elle se déplace vers la haute fréquence, quand la température de traitement augmente : Cette évolution suggère que la liaison Si - O dans le tétraèdre est raffermie. La bande  $800\text{cm}^{-1}$  est due à une structure d'anneau du tétraèdre  $\text{SiO}_4$ . La bande  $455\text{cm}^{-1}$  est attribuée à une vibration de déformation de la liaison Si - O - Si. La bande située à  $950\text{cm}^{-1}$ , dont l'intensité diminue lorsque la température augmente, correspond aux groupements hydroxyles. Elle disparaît totalement à haute température puisque la polycondensation de ce groupement se produit et crée de nouveaux ponts siloxanes Si - O.Si (8,9).

N. Tohge, G.S. Moore et J.D Mackenzie comparent les spectres infra-rouge d'un gel de silice chauffé à différentes températures avec celui d'une silice fondue :

Ils ont attribué les bandes  $1080$  et  $950\text{cm}^{-1}$  aux vibrations d'allongement des liaisons respectivement Si - O et Si - O; la bande  $800\text{cm}^{-1}$  à la structure du tétraèdre isolé  $\text{SiO}_4$  "Ring structure". La bande à  $450\text{cm}^{-1}$  est due à la liaison O - Si - O (10).

Certains auteurs (11) attribuent les bandes  $1080$ ,  $800$  et  $450\text{cm}^{-1}$  aux différents modes de vibration des liaisons Si - O - Si ou O - Si - O, et la bande  $940\text{cm}^{-1}$  à la vibration de liaison Si - O pour les verres contenant les oxygènes non portant dans les verres silico alcalins (11).

D'après Yoldas (12), dans les gels de silice sont présents différents modes de vibration des liaisons O - Si - O ( $456 \div 470\text{cm}^{-1}$ ); une déformation tétraédrique de  $\text{SiO}_4$  ( $800\text{cm}^{-1}$ ); et absorption de  $\text{SiO}_4$  isolé ( $800 \div 1050\text{cm}^{-1}$ ) est lié ( $1050 - 1200\text{cm}^{-1}$ ).

#### II. 4. 3 Etude de la structure par rayon X.

Les gels de silice sont formés par un assemblage désordonné de particules élémentaires de très faibles dimensions.

BAVAREZ montre qu'une structure cristalline semblerait exister dans les gels de silice en se basant sur l'étude des bandes Si - O ( $800\text{cm}^{-1}$ ); ce qui est incompatible avec les résultats acquis par de nombreux auteurs à la suite d'expériences de diffusion de rayon 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'angstrom. Au moins de très petits domaines organisés suffisent au contraire pour que les vibrations des atomes traduisent le type d'enchaînement en spectro-métrie infra-rouge.

la figure n°8, représente les différents spectres rayon X : de gel de silice vitreuse et cristabalite. Sur le spectre de cette dernière, on a un pic d'absorption bien visible à  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,12$ . Sur les spectres des autres, il y a une bande de diffraction diffusée ce qui est utilisé pour distinguer les formes cristallines et non cristallines de silice, de la figure on peut tirer :

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0,6$$

L'intensité de diffraction du gel de silice augmente avec la diminution de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ , ce qui indique qu'il existe certaines petites particules cristallisées dans le gel de silice. Ce fait sert à examiner l'homogénéité d'un matériau de silice non cristallin, de plus il peut être utilisé pour examiner les variations structurales observées au cours du traitement thermique du gel. (11)

Une étude de cristallisation du gel en fonction de la température, par la diffraction de rayons X, a mis en évidence que la cristallisation est fortement influencée par la présence des alcools dans le gel. Une certaine concentration d'alcools dans le gel même comme impuretés, diminue la température de cristallisation d'un gel de silice (13).

#### II. 4. 4. Facteurs influençant la structure du gel

La texture finale d'un gel est déterminée par les conditions physico-chimiques dans toutes les étapes de sa préparation, à savoir : (1P, 516)

- 1 - les dimensions des particules de silice primaire lors de la formation du réseau de gel.
- 2 - la concentration de silice en solution et la compactivité du réseau du gel.
- 3 - pH, concentration du gel, 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 gel, et enfin la tension superficielle du milieu liquide qui s'évapore des pores du gel.
- 6 - température, temps et type d'atmosphère dans laquelle le gel est formé puis séché.



## II. 5. Conversions d'un gel en verre.

La conversion d'un gel en verre ou densification du gel est fondamentalement un processus de frittage par lequel les pores des gels séchés sont éliminés et le matériau converti en un verre massif et transparent. La force motrice de ce processus provient de l'énergie qui est, à la surface des gels poreux. Elle tend à éliminer les pores en diminuant les interfaces. Cette élimination des pores est régie dans le cas des verres par l'écoulement visqueux newtonien. Une pression externe, comme dans les techniques à pressage à chaud, peut être appliquée pour accélérer le processus. Lors de la conversion du gel en verre, la formation du verre par frittage ou par fusion, doit être totale avant l'amorce de la cristallisation.

Le succès de la conversion d'un gel en verre, dépend de la compétition entre les phénomènes qui conduisent à la vitrification et ceux qui provoquent la cristallisation. (5)

De nombreux auteurs ont effectué d'importants travaux sur les gels et la préparation des verres par voie de gel. A titre d'exemple considérons le gel suivant :

Gels du système  $\text{Si O}_2 - \text{B}_2 \text{O}_3 - \text{Na}_2 \text{O}$  (13). Quand la concentration de l'anhydride borique est supérieure à 10% molaire, le gel préparé par la méthode de destabilisation d'un sol de silice, cristallise difficilement.

L'anhydride borique joue le rôle d'inhibiteur du processus de cristallisation. Deux gels de composition  $\text{Na}_2 \text{O} - 11\text{B}_2 \text{O}_3 - 88 \text{Si O}_2$  et  $9,8 \text{Na}_2 \text{O} - 10,8\text{B}_2 \text{O}_3 - 86,4 \text{Si O}_2$  respectivement préparés de manière que le rapport  $\text{B}_2 \text{O}_3 / \text{Si O}_2$  supérieur à 0,1 reste constant, et traités à 900°C puis analysés par diffraction au rayon X montre que le gel contenant 1% molaire de  $\text{Na}_2 \text{O}$  cristallise faiblement, alors que ceux contenant plus cristallisent complètement.

Les gels mixtes à base de plusieurs cations peuvent être obtenus. Le gel ainsi converti en verre, est compact par frittage ou pressage à chaud (14p 11). Les recherches effectuées sur la conversion du gel en verre, montrent que trois mécanismes de densification peuvent se produire au cours de cette conversion (15) :

- 1 - relaxation du volume
- 2 - réaction de condensation
- 3 - frittage visqueux

Le procédé de densification est caractérisé par une diminution rapide de la surface spécifique, liée avec une augmentation de microdureté. La densification entière est achevée par un traitement isotherme à température inférieure que le point de remolissement du verre.



PARTIE

EXPERIMENTALE

## I - Préparation du gel

I. 1 - Produits chimiques utilisés :

Il sont résumés dans le tableau n°1 avec toutes les indications fournies par les fabricants .

Tableau n°1 : Renseignements sur les produits chimiques utilisés.

Non	Formule chimique	masse moléculaire	densité (g/cm <sup>3</sup> )	pureté (%massique)	origine des produits
Silicate de sodium (verre liquide)	$\text{Na}_2 \text{O}_n \text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2 / \text{Na}_2 \text{O} = 3,2$	1,37	-	MERCK
Acide Chlorhydrique.	Hcl	36,45	1,19	37%	P.C.A
Tétrachlorure de Méthane	$\text{C} \text{cl}_4$	153,82	-	Pure	R.D.A
S o l u t i o n					
Acide Borique	$\text{H}_3 \text{BO}_3$	61,83	-	99,5	PROLABO
Silice	$\text{Si} \text{O}_2$	60,09	-	Pure	PROLABO
Carbonate de Sodium	$\text{Na}_2 \text{CO}_3$	105,99	-	99,9	B.D.H
Bromure de Potassium	KBr	119,02	-	Pure	Fluka AK Buchs SH
P o u d r e					

I. 2 - Propriétés du verre liquide :

L'appellation scientifique étant les silicates de sodium de formule  $Na_2 O, n Si O_2, H_2 O$ . Le rapport  $Si O_2 / Na_2 O$  varie entre 1 et 3. C'est une substance visqueuse et transparente. Elle est gluante et peut servir de colle réfractaire; elle se dilue facilement dans l'eau même aux grandes concentrations. Abandonnée à l'Air, elle prend l'aspect d'un verre dur et cassant, comme de la paraffine.

I. 3 - Préparation des solutions :

I. 3. 1 - Solution de silicate de sodium :

Pour préparer une solution de silicate de sodium à 10%, en poids massique, nous avons dissout 100ml de silicate de sodium dont les renseignements sont résumés dans le tableau n°1 ci-dessus, dans 1270 ml d'eau distillée.

I.3. 2 - Solution d'acide chlorhydrique :

L'acide chlorhydrique qu'on a utilisé, est fabriqué par la F.C.A (Pharmacie Centrale Algérienne), dont les renseignements sont dans le tableau n°1. Les solutions de concentrations inférieures, sont calculées par le règle de " l'Etoile ".

I. 3. 3 - Solution de nitrate d'argent :

Afin de tester le filtrat de lavage du gel, nous avons préparé une solution 0,1N d'Ag NO<sub>3</sub>.

I. 4 - Mode opératoire de préparation du gel :

Actuellement; il existe deux méthodes classiques de préparation du gel de silice :

- 1 - destabilisation des sels de silice pure ou contenant des ions d'autres métaux sous forme de solutions aqueuses de sels.
- 2 - Hydrolyse et Polycondensation des produits organométalliques en présence d'une quantité limitée d'eau.

La première méthode a été choisie comme méthode de préparation de gels durant notre travail.

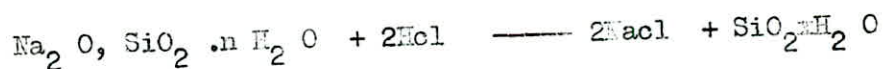
Pour des raisons de Commodité, on désigne par :

"A" : Gel lavé avec H<sub>2</sub>O<sub>1</sub> 15% puis avec l'eau distillée chaude, séché et à l'air ambiant.

"B" : Gel lavé avec uniquement de l'eau distillée chaude et séché à l'air ambiant.



On met une quantité de masse connue de silicate de sodium dans un cristalliseur placé sur une plaque chauffante (voir figure n°9). Dans le but d'éliminer les alcalis sous forme de NaCl, on la titre avec une solution d'acide chlorhydrique à 10% massique, jusqu'au virage de l'indicateur, qui est dans notre cas de la phénolphtalène (pH = 8 - 10), de l'incolore au violet, dont la réaction est la suivante :



L'agitation très rigoureuse, est assurée par un agitateur magnétique, après avoir choisi une vitesse d'agitation convenable.

Après un certain moment, le gel se forme après avoir suivi les étapes suivantes :

- la solution est d'abord limpide.
- progressivement, cette solution devient opalescente.
- cette opalescence évolue en augmentant d'ampleur jusqu'à ce que le liquide commence par se gélifier.
- le gel est d'abord tremblotant puis se durcit progressivement.

On le laisse se reposer pendant environ 15 minutes, de façon à avoir une gelée uniforme. Pour éliminer les alcalis libres présents dans le gel, on lui ajoute quelques ml d'HCl 15%, tant en le pulvérisant à l'aide d'une baguette en verre. Enfin, notre produit obtenu est étalé sur papier filtre, à l'air ambiant pour se sécher, ou à l'étuve.

### I. 5 - Séchage.

Lorsqu'on veut éliminer un certain pourcentage d'eau dans un produit, on fait appel au procédé de séchage qui consiste à évaporer une certaine masse d'eau d'un solide. Cela nous permet de comprendre, les processus physiques qui se produisent au niveau des pores de l'échantillon.

Pour cela, nous avons employé deux modes de séchage.

- à l'air ambiant
- à l'étuve

#### I. 5. 1 - Séchage à l'air ambiant :

Une fois le gel est formé, nous l'avons étalé sur papier filtre à température ambiante 20°C et à pression atmosphérique. Le temps de séchage a duré 4 jours, au cours duquel, on a observé une décoloration du gel.

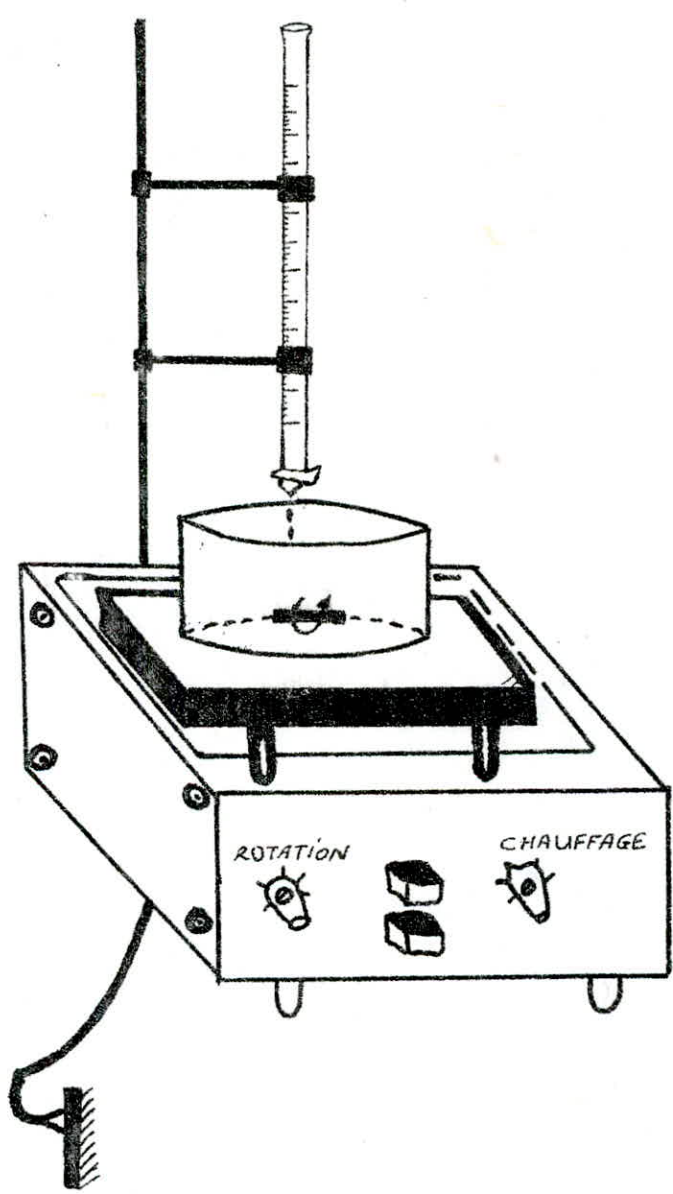
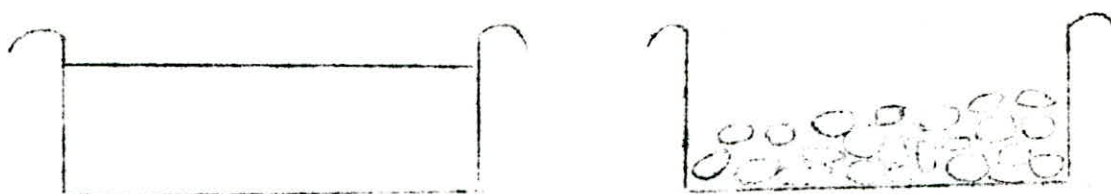


FIG. 9 - DISPOSITIF DE PREPARATION DU GEL

### I.5. 2 - Séchage à l'étuve.

Pour ce séchage, nous avons utilisé une étuve à convection forcée. L'air circulant dans l'étuve, balaie notre gel, ce qui permet un échange de chaleur entre l'air chaud et les gels. La température est fixée à l'aide d'un thermomètre incorporé à l'étuve. Un système de régulation permet de maintenir la température voulue plus ou moins constante. Les gels sont séchés dans cette étuve pendant une nuit, au cours de laquelle; ils se sont fragmentés en plusieurs morceaux secs. (voir figure n° 10)

Fig n°10 : Evolution du comportement des gels au cours du séchage.



Gel tout juste après sa formation

Gel après séchage

Ce mode de séchage est plus intéressant que le séchage naturel, mais un inconvénient majeur apparaît du fait de la non décoloration du gel.

### I. 6 : Lavage :

Le gel séché doit être lavé avant de subir n'importe quel traitement ou analyse, pour faire disparaître les impuretés éventuelles tel que le sodium et les ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Pour cela, nous avons utilisé deux sortes de lavage par filtre. Le contrôle du filtrat par  $\text{Ag NO}_3$  (absence de précipité blanc), nous permet d'arrêter le lavage.

- le lavage par Hcl 15% suivi d'un lavage à l'eau distillée chaude : noté comme gel "A"
- le lavage par l'eau distillée chaude répété plusieurs fois : noté comme gel "B"

nous avons remarqué, que le lavage par l'eau distillée chaude nécessite un volume important et un temps très long, par contre, celui par Hcl 15% et l'eau distillée chaude est radical de point de vue durée et quantité d'eau distillée utilisée.



II. Etude de la structure, de la texture et les propriétés du gel de silice au cours du traitement thermique.

II. 1 Etude de la déshydratation :

II. 1. 1 Introduction :

Lorsqu'on chauffe un gel de silice, on note parallèlement à l'évolution de sa texture poreuse, un dégagement d'eau, qui se poursuit de façon continue, depuis la température ordinaire jusqu'à 1150°C environ. Jusqu'à ces dernières années, le phénomène paraissait résulter exclusivement d'un processus de déshydratation à la surface du gel. Au titre, il constituait le moyen le plus direct pour aborder l'étude de la nature des groupements superficiels de ces corps. Il a suscité de ce fait, de très nombreux travaux qui ont apporté une masse importante d'informations sans toute fois parvenir à élucider complètement les mécanismes mis en jeu. (2p 21). Vu la diversité des théories et des résultats, le problème de la déshydratation des gels est encore très loin d'être résolu. L'objet de notre travail était précisément de tenter de définir la nature exacte des groupements hydroxyles et de déterminer leur comportement en fonction de la température. Pour cela, nous avons effectué l'évaluation en mesurant les quantités d'eau que libère le gel à mesure que l'on élève sa température.

Nous avons ensuite procédé à une analyse de la structure de la déshydratation par plusieurs méthodes d'analyse, pour tenter de caractériser les diverses catégories de groupements éventuellement présents.

II. 1. 2 Thermogravimétrie à la pression atmosphérique :

Cette méthode consiste à suivre de façon continue la perte de poids d'un échantillon soumis à un échauffement à vitesse constante jusqu'à la température 1300°C environ. (2p 35).

Nous avons eu la possibilité d'étudier la perte en eau des gels en fonction de la température pour un temps constant de 2 Heures.

A cet effet, nous avons utilisé un four électrique de marque Héracux, sa température maximale est de 1500°C. Les températures sont mesurées à l'aide d'un thermocouple platine-rhodium lié à un galvanomètre. On les contrôle extérieurement à l'aide d'un thermocouple Grc<sup>TM</sup>1 - Alumel lié à un voltmètre.

Les produits sont laissés pendant une durée déterminée à la température choisie, puis sont sortis du four et refroidis dans un dessiccateur pour des traitements ultérieurs.

### II. 1. 3 - Mode opératoire :

Le four est allumé et réglé à la température choisie.

Les échantillons de gel secs destinés au traitement thermique sont intimement broyés dans un mortier.

Les produits obtenus ainsi, sont distribués dans des creusets en céramique.

Les échantillons sont sur la même horizontale, de façon que leurs températures soient égales à tout instant. On ferme le four et on attend que le voyant lumineux : Ce dernier nous signale que la température désirée est atteinte, s'éteint avant de mettre le chronomètre en marche.

Dès que le temps voulu s'écoule, on arrête le chronomètre, et on sort nos échantillons.

### II. 1. 4 - Résultats expérimentaux :

Ils sont regroupés dans le tableau suivant n°2.

Tableau n°2 : % H<sub>2</sub>O dégagée en fonction de la température

Température (°C)	masse initiale mi (gr)	masse finale mf (gr)	perte de masse m (gr)	$\frac{m}{m_i} \times 100$
60,5	2,000	1,5580	0,4420	22,10
110	1,000	0,6931	0,3069	30,69
164	2,000	1,3710	0,6290	31,45
220	2,000	1,2990	0,7010	35,05
367,5	3,397	2,2190	1,178	34,68
480	3,570	2,3000	1,2700	35,57
585	3,850	2,4860	1,3640	35,43
696	1,000	0,6386	0,3614	36,14
745	4,250	2,7290	1,5210	35,79
875	4,560	2,9390	1,6210	35,55



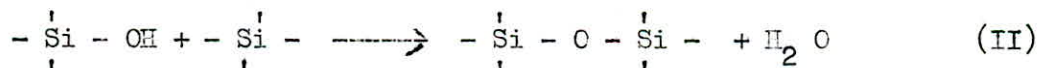
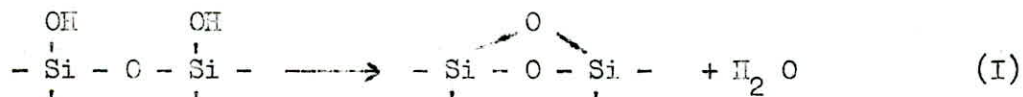
895	1,000	0,6372	0,3628	36,28
1100	4,000	2,6260	1,3740	34,35
1200	4,000	2,6360	1,3640	34,10

La figure n°11 : représente la courbe de déshydratation obtenue par thermogravimétrie à la pression atmosphérique du gel.

II. 1. 5. Interprétation et discussion :

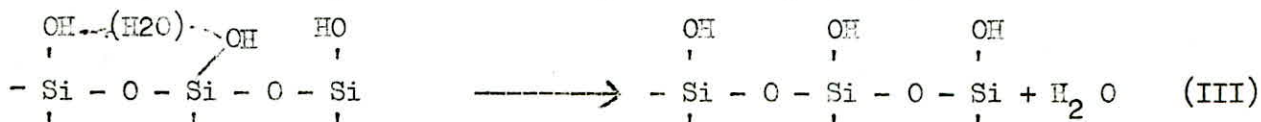
S'il est généralement admis que le dégagement que l'on observait jusqu'à 150 - 200°C est dû à la désorption de l'eau physiquement absorbée, les avis diffèrent en ce qui concerne le départ d'eau, qui a eu lieu à plus haute température. La plupart des auteurs considèrent, comme Beer et ses collaborateurs, qu'à 150 - 200°C, il ne subsiste à la surface des gels que des groupements  $\begin{matrix} \text{OH} & & \text{OH} \\ | & & | \\ -\text{Si} - \text{O} - & \text{Si} - \end{matrix}$  à l'exclusion de toute eau moléculaire. La déshydratation qui s'opère à plus haute température résulterait alors de la condensation des hydroxyles avec formation de ponts siloxanes,

Cette condensation pouvant s'effectuer entre deux groupements situés soit sur une même particule (I), soit sur deux particules voisines (II).



Inelik, et ses collaborateurs, s'appuyant essentiellement sur les résultats de leurs expériences d'hydrolyse du diborane par les gels de silice, estiment au contraire, qu'à 200°C la surface est recouverte de molécules d'eau fixées sur les groupements silanols sous adjacents par des liaisons hydrogène "renforcées".

Selon les auteurs, c'est le départ de ces molécules qui serait principalement responsable du phénomène de déshydratation jusqu'à 500 - 600°C.





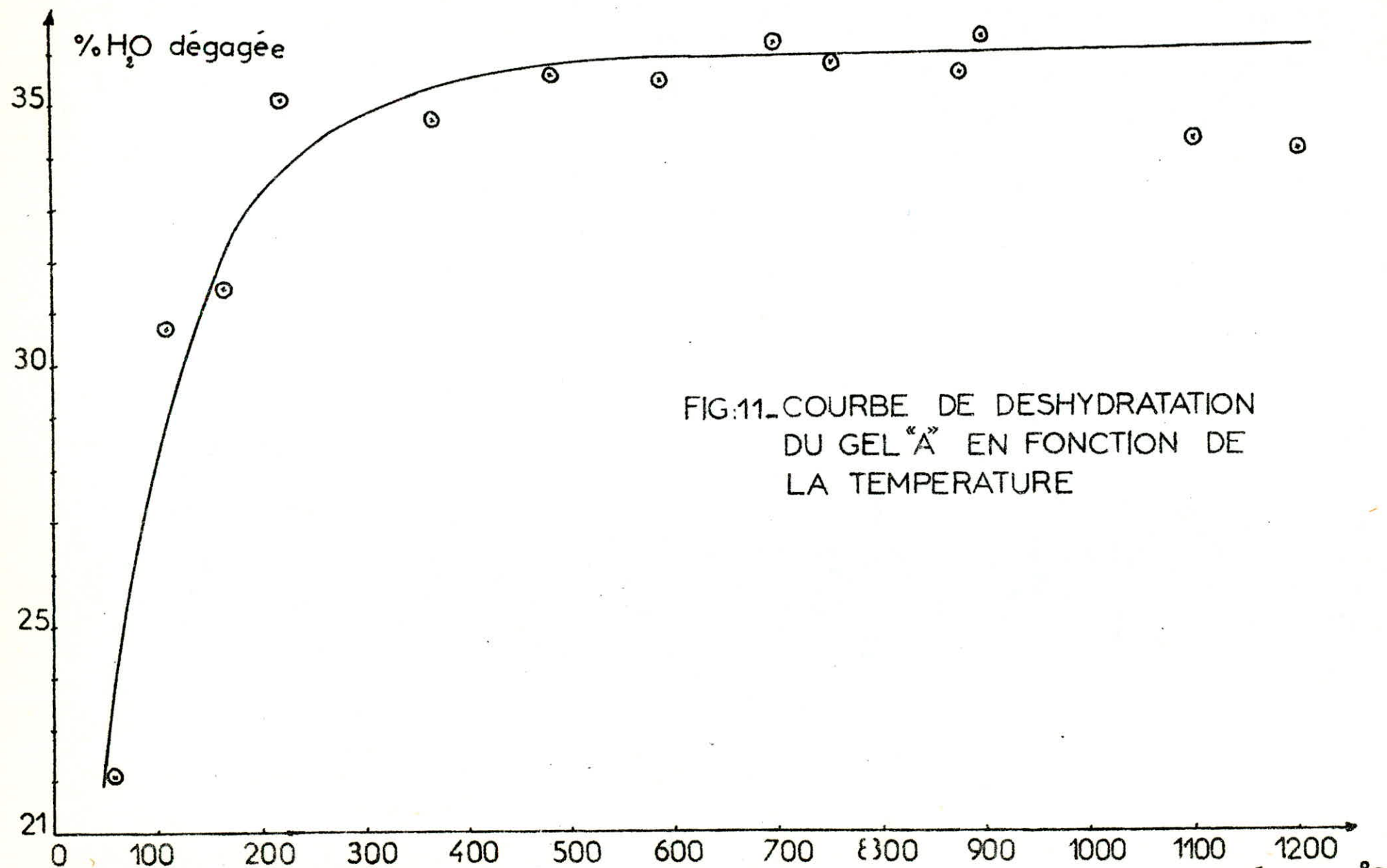


FIG:11. COURBE DE DESHYDRATATION  
DU GEL "A" EN FONCTION DE  
LA TEMPERATURE

Le processus par condensation des hydroxyles selon des schémas (I) et (II) n'intervenant qu'au-delà de ces températures.

Une acquisition très importante de ces dernières années, concerne la localisation de certains groupements hydroxyles au sein même de la masse du gel de silice et leur intervention dans le mécanisme de vieillissement thermique. Il est apparu en effet que la déshydratation n'était pas uniquement due à un processus de surface, mais semblerait correspondre également à l'élimination de radicaux OH situés à l'intérieur des particules élémentaires du gel (2p 31, 32).

En se basant sur ces résultats trouvés par les chercheurs, on peut interpréter nos résultats. D'après la figure n°11, on constate que notre courbe de déshydratation comporte trois zones :

- 1ère zone :

Jusqu'à le départ de l'eau s'effectue de façon tout à fait continu. La perte de masse correspond donc au départ de l'eau physiquement absorbée à la surface du gel.

- 2ème zone :

Entre 200°C et 600°C, la perte en poids passe de 33,10% à 35,40%, ce qui correspond au départ des groupements hydroxyles liés entre eux par des liaisons hydrogène, puis ceux qui sont liés à des groupements silanols.

- 3ème zone :

On remarque dans cette zone, que l'effet de la température est moins marquant.

C'est déjà l'eau de constitution qui commence à s'éliminer à partir de 600°C environ.

II. 4. 6 - Conclusion :

La méthode thermogravimétrique à la pression atmosphérique est simple et rapide. Elle présente néanmoins un certain nombre d'inconvénients: il est difficile de s'assurer, qu'elles que soient les précautions prises, que des particules ne sont pas entraînées hors du creuset sous la double action du dégagement de vapeur d'eau et des courants de convection qui se développent dans le tube laboratoire. Il est probable, d'autre part, que la présence d'une atmosphère gazeuse entrave la déshydratation.

La vitesse de chauffe, qui est relativement grande, rend certainement cet effet plus sensible encore : il est donc à craindre que les mesures conduisent à des valeurs par défaut pour les quantités d'eau dégagées et surtout pour les températures élevées plus de 1000°C.



## II. 2 Densité apparente du gel en fonction de la température.

On mesure dans notre cas, la densité apparente qui peut être identique avec la masse volumique.

Pour nos essais de densité, nous avons utilisé le gel type "A"

### II.2. 1 : Principe de mesure de la densité apparente :

La densité est le rapport du poids s'un certain volume d'échantillon à une température  $t$  au poids du même volume d'eau à une température standard. Le choix de l'état standard à  $4^{\circ}\text{C}$  permet d'identification des chiffres qui mesurent la densité et la masse volumique. (16p 5).

$$d_4^{20} = \frac{\text{Poids d'un volume de produit à } 20^{\circ}\text{C}}{\text{Poids du même volume d'eau à } 4^{\circ}\text{C}} = \text{masse volumique.}$$

Pour notre travail, on a utilisé la méthode d'Archimède dont le principe est le suivant : "tout corps plongé dans un liquide subit de ce dernier une poussée verticale, dirigée de bas en haut, égale au poids du liquide déplacé et appliqué au centre de poussée".

Pour cela, on a pesé une certaine masse de notre gel de dimension régulière. Et à l'aide d'une microburette (graduée à 0,02ml) contenant du tétrachlorure de méthane ( $\text{Ccl}_4$ ), on a mesuré le volume du  $\text{Ccl}_4$  déplacé qui correspond en fait au volume du gel.

La densité apparente est donnée par la relation suivante :

$$d = \frac{m}{V} \quad \text{g/cm}^3 \quad \text{où } m : \text{masse du gel (gramme)}$$

$$V : \text{volume du } \text{Ccl}_4 \text{ déplacé (cm}^3\text{)}$$

### II. 2. 2 - Résultats expérimentaux

Ils sont regroupés dans le tableau suivant n°3 :

Tableau n°93 : Densité du gel "A" en fonction de la température

Température (°C)	Masse du gel (gr)	Volume du $\text{Ccl}_4$ déplacé ( $\text{cm}^3$ )	Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
20	0,0664	0,050	1,3280
60,5	0,0250	0,020	1,2500
110	0,0300	0,020	1,5000
164	0,0370	0,020	1,8500
220	0,0935	0,044	2,1250
367,5	0,0560	0,026	2,1700
480	0,0270	0,012	2,2500
585	0,0486	0,022	2,1800
696	0,0495	0,021	2,3000
745	0,0270	0,012	2,2500
875	0,0380	0,016	2,2700
895	0,0553	0,025	2,2100

La figure n°12 : Représente la courbe donnant les variations de la densité apparente du gel en fonction de la température.

### II. 2. 3 - Interprétation :

Avant d'interpréter notre courbe obtenue, on a remarqué qu'à partir de  $1000^\circ\text{C}$ , les grains ont subi une fusion superficielle : on est en présence d'un phénomène pareil à un frittage : c'est à dire, nos grains sont devenus uniformes et ovoïdes dont les pores sont déjà fermés.

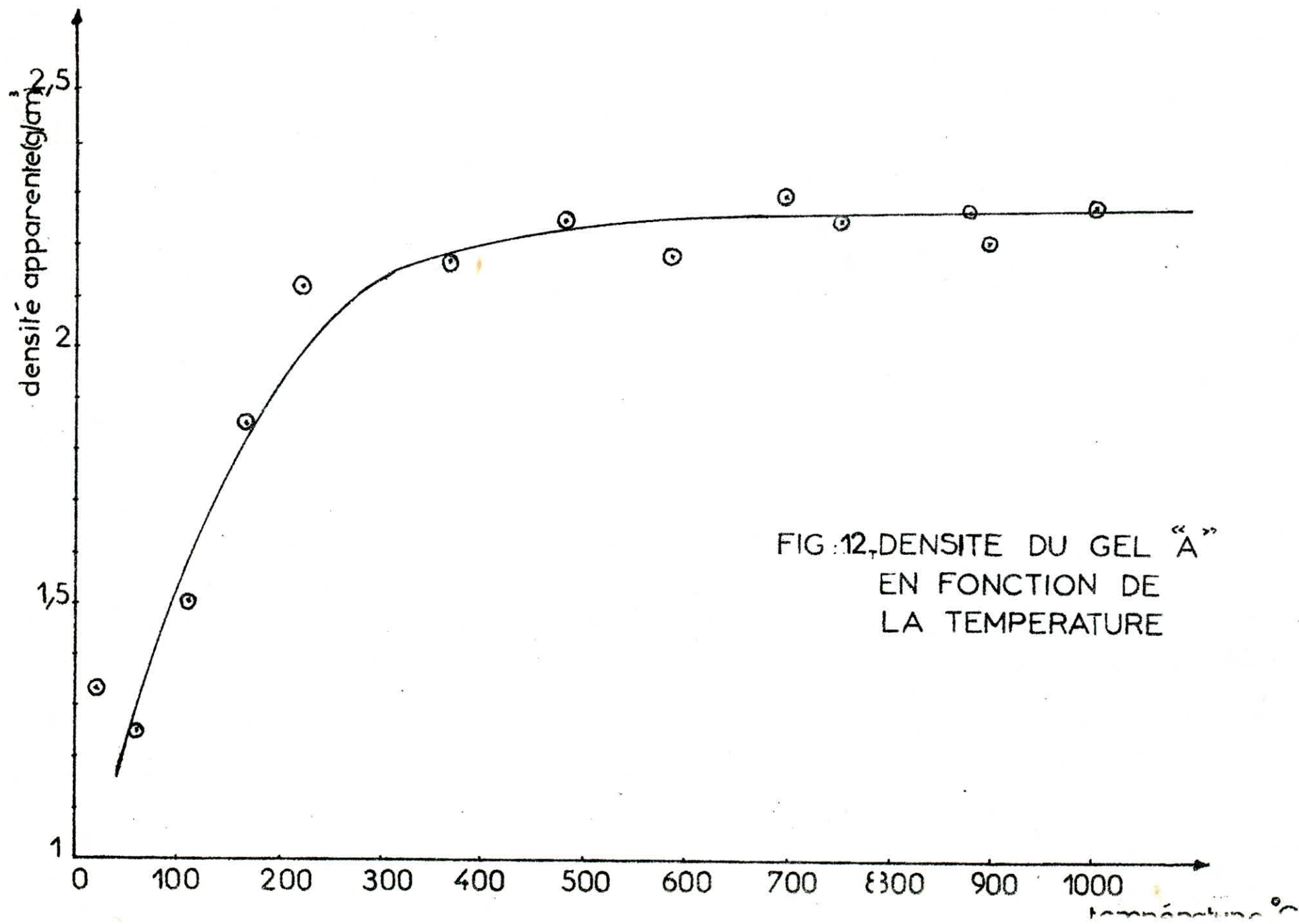


FIG. 12, DENSITE DU GEL "A"  
EN FONCTION DE  
LA TEMPERATURE



Les grains commençaient à flotter, ce qui a rendu difficile la mesure de la densité du gel.

D'après la courbe donnant les variations de la densité du gel en fonction de la température, on remarque trois zones distinctes : (voir figure n°12).

- 1ère zone :

Dans l'intervalle 60 - 200°C, la densité du gel varie beaucoup avec la température. Cette zone correspond au départ de l'eau absorbée physiquement.

- 2ème Zone :

Elle correspond au départ de l'eau liée à d'autres groupements par des liaisons hydrogène, ou aux groupements silanols. (200 - 600°C).

- 3ème zone :

Dans cette zone, l'effet de la température est moins marquant à partir de 600°C, du fait que la densité du gel varie très peu avec la température jusqu'à atteindre les valeurs 2,25 - 2,30g/cm<sup>3</sup>.

Cette zone correspond donc au départ de l'eau de constitution.

II. 2. 4 - Conclusion :

La courbe de variations de la densité en fonction de la température présente une grande analogie avec celle de déshydratation (voir figure n°11) du fait qu'elles présentent toutes les deux, les mêmes zones de changement en fonction de la température.

### II. 3 - Analyse thermique différentielle :

L'analyse thermique différentielle (ATD), fut d'abord utilisée par les chimistes comme méthode d'identification. Elle se révélait particulièrement utile pour l'étude des argiles et des minéraux siliceux, que les similarités de structure rendaient difficiles à différencier en diffraction des rayons X (17p 117).

#### II. 3. 1 - Principe de l'analyse thermique différentielle.

Le principe de l'ATD consiste à chauffer (ou à refroidir) progressivement et de façon aussi identique que possible, un échantillon du produit à étudier et un échantillon d'une substance de référence (substance thermiquement inactive dans le domaine de température exploré). On observe de façon continue la différence grâce à deux thermocouples montés en opposition.

Les variations de  $\Delta T$  permettent de détecter les changements d'état correspondant à une libération ou une absorption de chaleur dans l'échantillon étudié, ou ceux qui correspondent seulement à un changement brutal de sa chaleur spécifique (transitions du second ordre). Les premiers de ces changements se traduisent sur la courbe d'ATD par un pic, les seconds par une inflexion de la ligne de base.

Par rapport à la courbe de réchauffement ou de refroidissement, l'ATD permet de détecter les effets thermiques plus faibles, et de repérer de façon plus précise les températures aux quelles ils se produisent (17p 117).

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

#### II. 3. 2 - Technique utilisée :

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

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

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

l'alumine.

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

On a effectué l'analyse d'environ 1 gramme de chaque échantillon de gel, à la température allant de 20°C à 1000°C.

La vitesse de chauffe a été de 10°C par minute.

### II. 3. 3 - Résultats expérimentaux et interprétation:

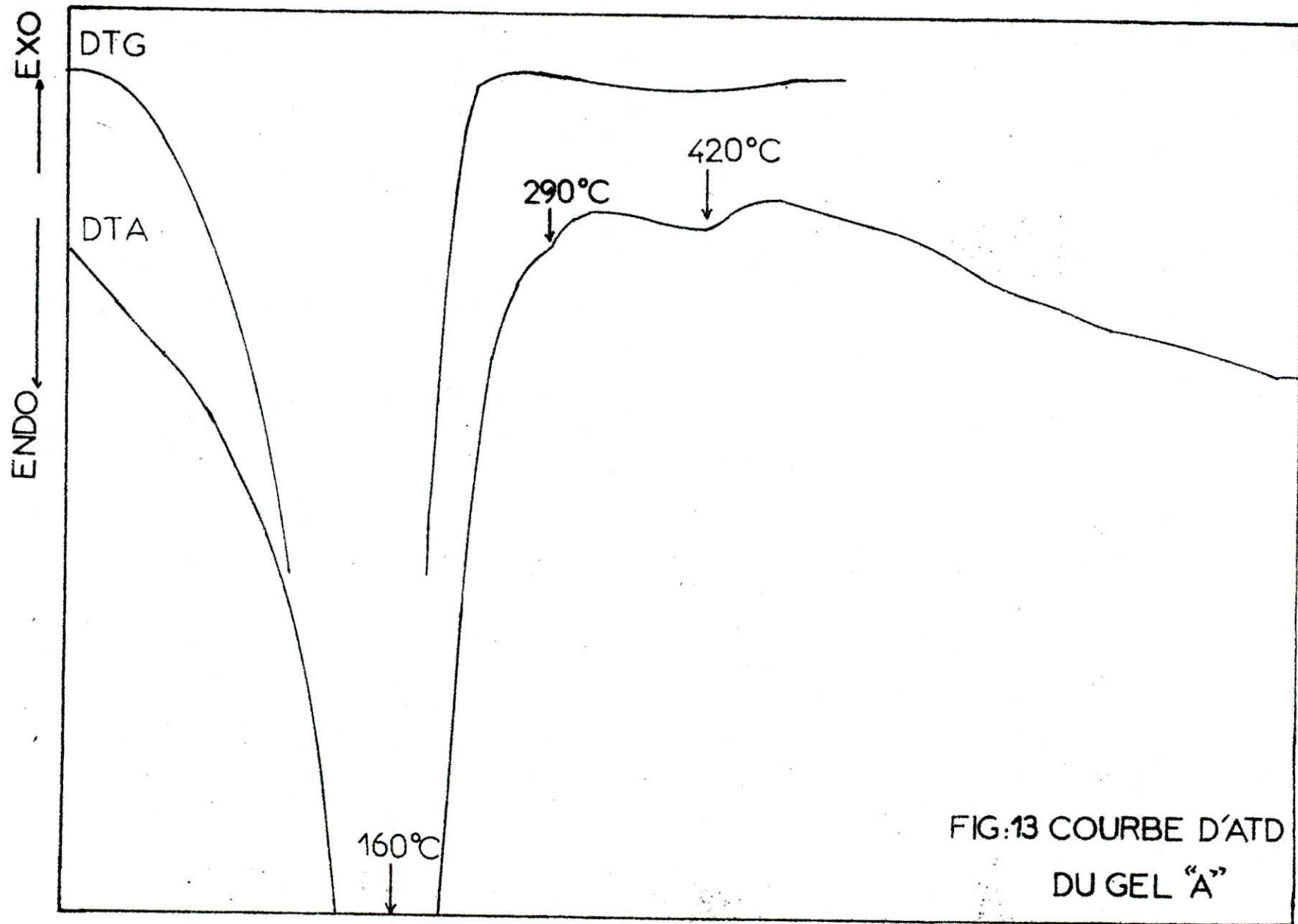
Les courbes de l'ATD et ATG du gel de silice "A" sont représentées dans la figure n°13.

Sur les thermogrammes, on remarque un pic endothermique dont le maximum est situé à 160°C : ce pic correspond au départ de l'eau absorbée physiquement. De même, on remarque un pic de faible intensité ayant un maximum situé à 420°C sur la courbe ATD, qui correspond à une faible perte de poids sur la courbe ATG: ce pic est dû au départ de l'eau liée aux groupements silanols.

### II. 3. 4 - Conclusion :

Nos résultats obtenus par cette méthode, vérifient bien les résultats de la déshydratation (voir figure n°11), car ils confirment les différentes zones obtenues sur la courbe de déshydratation.





## II. 4 - Etude de la surface spécifique :

### II. 4. 1 - Généralités :

La mesure de la surface spécifique d'un corps solide quelconque par la méthode BET nécessite la connaissance d'une isotherme, qui est la courbe donnant la quantité adsorbée en fonction de la pression, à une température fixe, généralement inférieure ou égale à la température d'ébullition du gaz que l'on adsorbe. (l'adsorbat) (18p 1).

Dans notre cas, l'isotherme est déterminée dans un appareil dit : analyseur micrométrics, modèle 2100E.

L'adsorbant utilisé est le benzène  
la température ambiante était de 18°C.

### II.4. 2 - Description générale de l'appareil :

L'appareil utilisé, est constitué d'un assemblage de plusieurs composants ayant chacun une fonction spécifique, ce sont : (voir figure n°14).

- 1) - un système de distribution par tuyauterie permet l'interconnexion des échantillons, comporte un générateur de vide, un système de mesure de pression et les sources d'adsorbat.
- 2) - un système de vide (d'évacuation).
- 3) - un système détecteur de pression
- 4) - un système de chauffage pour aider à la préparation de l'échantillon.
- 5) - des contrôleurs de température pour mesurer à la fois la température du dégazage de l'échantillon et celle du réfrigérant.
- 6) - une unité temps pression qui indique à quel point un échantillon a été préparé pour l'analyse.
- 7) - Et, un contrôleur de température pour les tuyauteries et les transducteurs de pression. Les compteurs et les contrôleurs sont sous la lecture directe.

### II. 4. 3 - Principe de mesure de la surface spécifique :

La détermination de la surface implique de laisser entre un gaz adsorbant appelé adsorbat dans un échantillon de matériau de poids

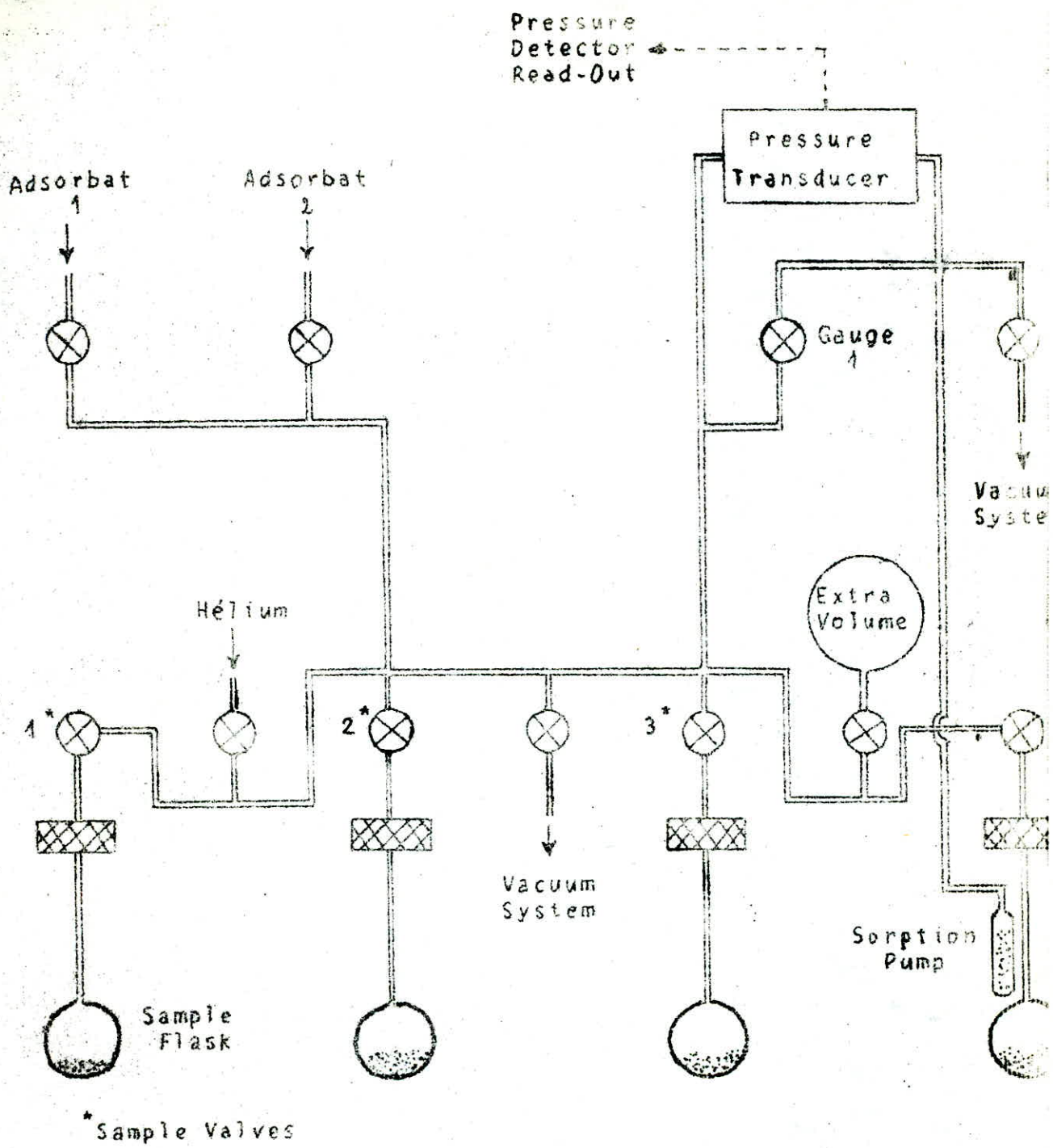


Figure 14. Schematic Diagram of Manifold, Gas and Sample Attachment and Pressure Measuring System



connu appelé adsorbat, qui a été au préalable séché, pesé et débarassé de gaz adsorbés et de vapeur ramassées dans l'atmosphère, ceci par chauffage et mise sous vide pendant une nuit. Le matin, le gaz est admis par quantités croissantes. Dans un véritable test, on fait d'abord entrer le gaz dans un système de tuyauterie de distribution où sa pression  $P_1$  est mesurée.

Une vanne reliant le système tuyauterie et l'échantillon est alors ouverte et le gaz se répand dans le nouvel espace et atteint la nouvelle pression  $P_2$ . Une partie est adsorbée par l'échantillon analysé qui se trouve à une basse température  $T_s$ . Le gaz est maintenant partiellement dans la tuyauterie de distribution à la température de l'appareil, partiellement dans l'espace environnant de l'échantillon à basse température, partiellement dans les tuyaux d'interconnexion à une température intermédiaire  $T$  et partiellement adsorbé.

Alors on a un équilibre de matière : c'est un point de l'isotherme. On ferme alors la vanne de la cellule, et on détermine la point suivant de l'isotherme de la même manière que précédemment : admission dans le volume d'introduction d'une nouvelle pression  $P_1$ , et lecture d'une nouvelle pression d'équilibre  $P_2$ .

Les conditions de travail sont les suivantes :

- l'adsorbant utilisé : Le benzène à l'état de vapeur
- avant de mettre l'échantillon en présence de l'adsorbant, il convient de le "nettoyer" par dégazage.

Celui-ci s'effectue sous vide par chauffage, à une température qui dépend de la stabilité de l'adsorbant. On a dégazé à  $430^\circ\text{C}$ .

#### II. 4. 4 - Résultats et calculs des surfaces spécifiques :

A - Gel type "A" traité avec un lavage acide et ayant subi des traitements thermiques à différentes températures pendant 2 heures.

En désignant par  $\frac{x}{m}$  la quantité de benzène (ml) adsorbée par gramme de gel, et par  $\frac{P}{P_0}$  : pression relative où  $p$  : pression d'équilibre (mmHg)  
 $p_0$  : pression de saturation du benzène (mmHg)

nous avons obtenu des résultats qui sont regroupés dans le tableau n° 4. Ayant déterminé les isothermes d'adsorption du benzène à une température voisine de son point d'ébullition ( $18^\circ\text{C}$ ) sur le gel "A", nous avons obtenu des isothermes du premier type. (voir figures n° 15), ce qui veut dire que l'adsorption des molécules de gaz du benzène à la surface des

GEL "A"								GEL "B"	
3675 °C		5835 °C		745 °C		1000 °C		1000 °C	
$\frac{x}{m}$ (ml/gr)	P/P <sub>0</sub>	$\frac{x}{m}$ (ml/gr)	P/P <sub>0</sub>	$\frac{x}{m}$ (ml/gr)	P/P <sub>0</sub>	$\frac{x}{m}$ (ml/gr)	P/P <sub>0</sub>	$\frac{x}{m}$ (ml/gr)	P/P <sub>0</sub>
15,675	0,0043	13,656	0,0054	10,355	0,0069	11,552	0,0342	0,185	0,038
24,786	0,0100	23,154	0,013	14,914	0,0220	20,777	0,0890	0,287	0,078
48,652	0,0415	60,283	0,0836	29,807	0,0360	29,506	0,2330	0,346	0,104
61,587	0,0694	77,915	0,1566	39,069	0,0560	34,263	0,4460	0,458	0,177
74,155	0,1059	91,836	0,3433	45,883	0,0760	35,857	0,8930	0,612	0,328
86,152	0,2156	97,990	0,7840	55,326	0,1105			0,761	0,514
97,980	0,2470			64,613	0,1640			1,060	0,671
105,920	0,4830			72,685	0,2730			2,344	0,816
109,220	0,9620			78,620	0,5380			4,215	0,885
								7,800	0,984

TABLEAU 4 - VALEURS DE X/M EN FONCTION DE P/P<sub>0</sub>

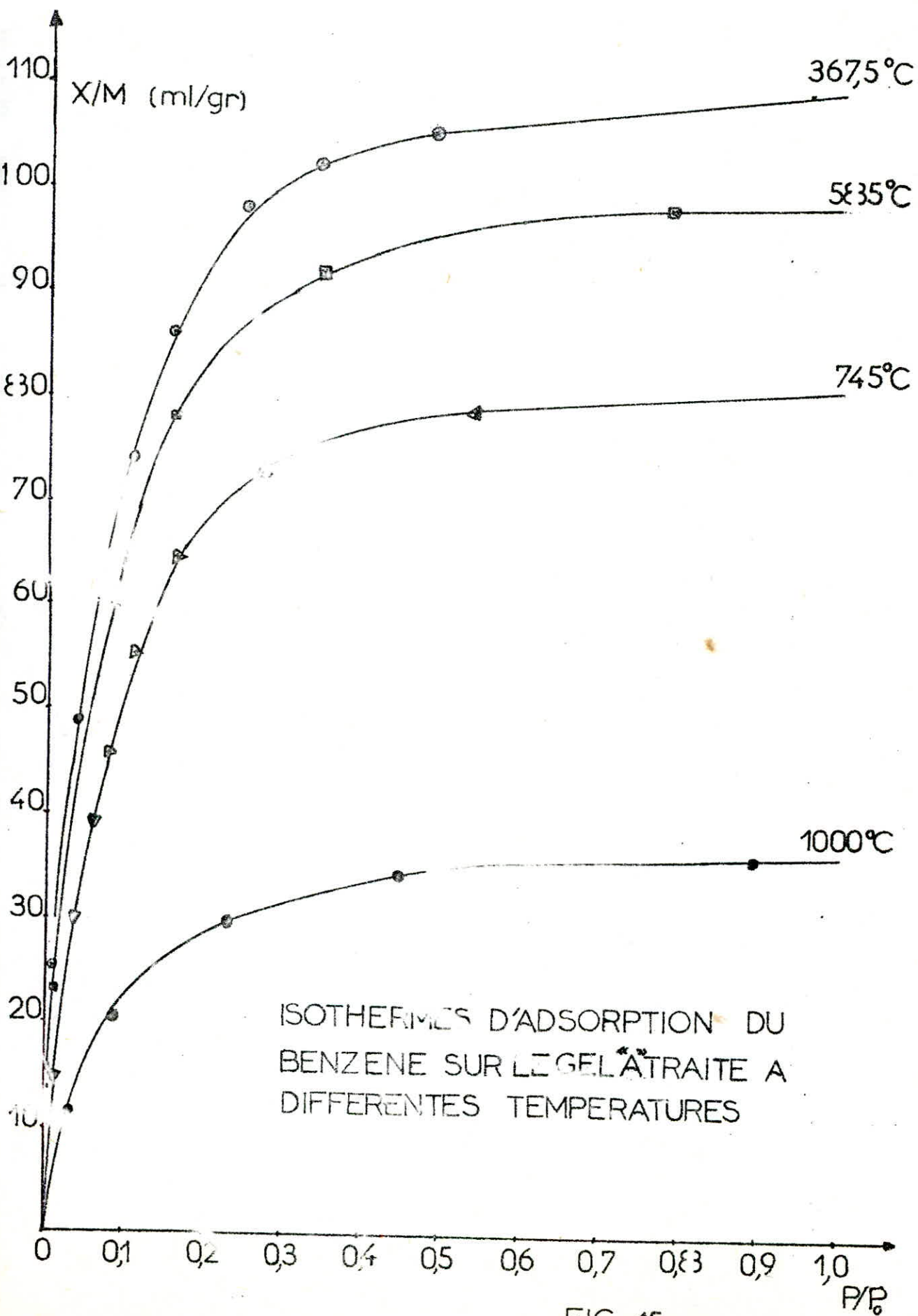


FIG: 15 \_



échantillon, provoque la formation d'une couche monomoléculaire à la surface du gel, adsorbée physiquement ou chimiquement.

Les pores étroits dominent les autres pores. (19p 125)

D'après les explications classiques des isothermes du 1er type, les calculs du volume de monocouche et surface spécifique ne sont pas difficiles, si  $\frac{p}{x}$  en fonction de  $p$  (ou  $\frac{p/p_0}{x}$  en fonction de  $\frac{p}{p_0}$ ) est une droite, le volume du monocouche est calculé par la pente des droites parcoque le tangente est égale à  $\frac{1}{x_m}$ . (20p 113).

Cela est bien clair, si on décrit l'isotherme du 1er type par l'équation suivante :

$$x = \frac{x_m p}{a + p} \quad \text{équation de langmuir (19p 181).}$$

- avec :  $x$  : volume du gaz adsorbé à la pression  $p$
- $x_m$  : volume d'adsorbat nécessaire pour avoir une monocouche
- $a$  : constante

La transformée de l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{p/p_0}{x} = \frac{1}{x_m} P/P_0 + \frac{a}{p_0 x_m}$$

Le tableau n°5 donne les valeurs de  $\frac{P/P_0}{x}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$ .

En représentant les courbes  $\frac{P/P_0}{x} = f(P/P_0)$ , (voir figures n°16,17, 18,19) nous avons obtenu des droites dont les pentes nous donnent les valeurs de  $\frac{1}{x_m}$  pour déterminer les valeurs de  $x_m$ .

La surface spécifique est donnée par la relation

$$S = \frac{2}{V_m} x_m = 0,269 \frac{x_m}{V_m} \quad (19p 166)$$

où  $V_m$  étant la surface occupée par une molécule de gaz. Pour le benzène

$$V_m = 40 \text{ \AA}^2$$

Alors les surfaces spécifiques sont résumées dans le tableau n°6 suivant.

Tableau n°6

Surfaces spécifique en fonction de la température.

Température (°C)	367,5	585	745	1000
Surface spécifique S (m <sup>2</sup> /gr)	1273,984	1156,7	1008,75	430,4

GEL "A"								GEL "B"	
367,5 °C		5835 °C		745 °C		1000 °C		1000 °C	
$\frac{P/P_0}{z} \times 10^4$	P/P <sub>0</sub>	$\frac{P/P_0}{z} \times 10^4$	P/P <sub>0</sub>	$\frac{P/P_0}{z} \times 10^4$	P/P <sub>0</sub>	$\frac{P/P_0}{z} \times 10^4$	P/P <sub>0</sub>	$\frac{P/P_0}{\sqrt{1-P/P_0}}$	P/P <sub>0</sub>
2,743	0,0043	3,954	0,0054	6,624	0,0069	29,606	0,0342	0,2971	0,078
4,034	0,0100	5,614	0,0130	8,046	0,0120	42,835	0,0890	0,3369	0,104
8,529	0,0415	13,867	0,0836	12,077	0,0360	78,966	0,2330	0,4697	0,177
11,268	0,0694	20,098	0,1566	14,335	0,0560	130,169	0,4460	0,7986	0,328
14,280	0,1059	37,381	0,3433	16,563	0,0760	249,044	0,8930		
18,107	0,1560	80,008	0,7840	19,972	0,1105				
25,202	0,2470			25,381	0,1640				
46,600	0,483			37,559	0,2730				
88,079	0,962			68,430	0,5380				

TABLEAU:5

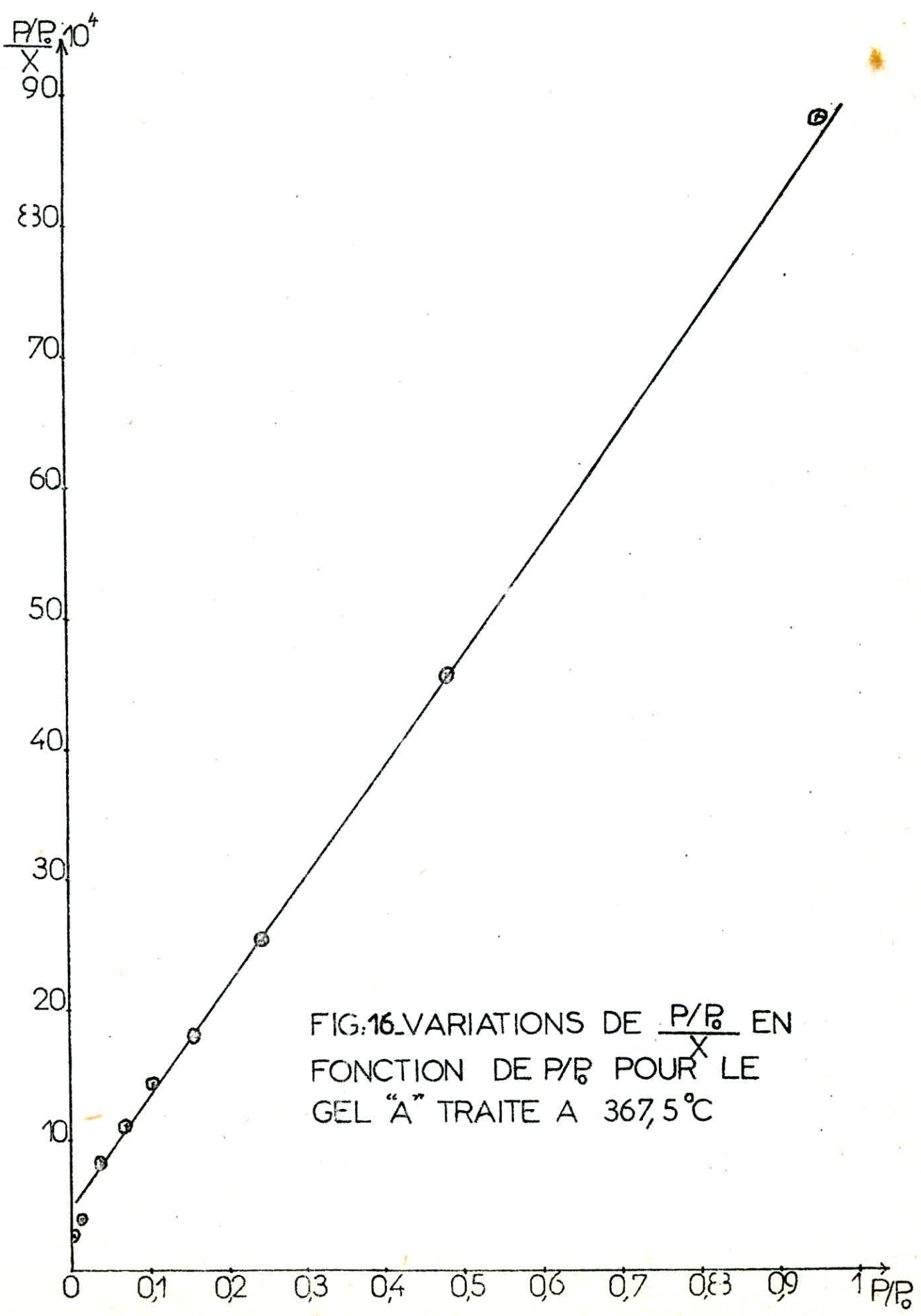


FIG:16\_VARIATIONS DE  $\frac{P/P_0}{X}$  EN FONCTION DE  $P/P_0$  POUR LE GEL "A" TRAITÉ A 367,5°C



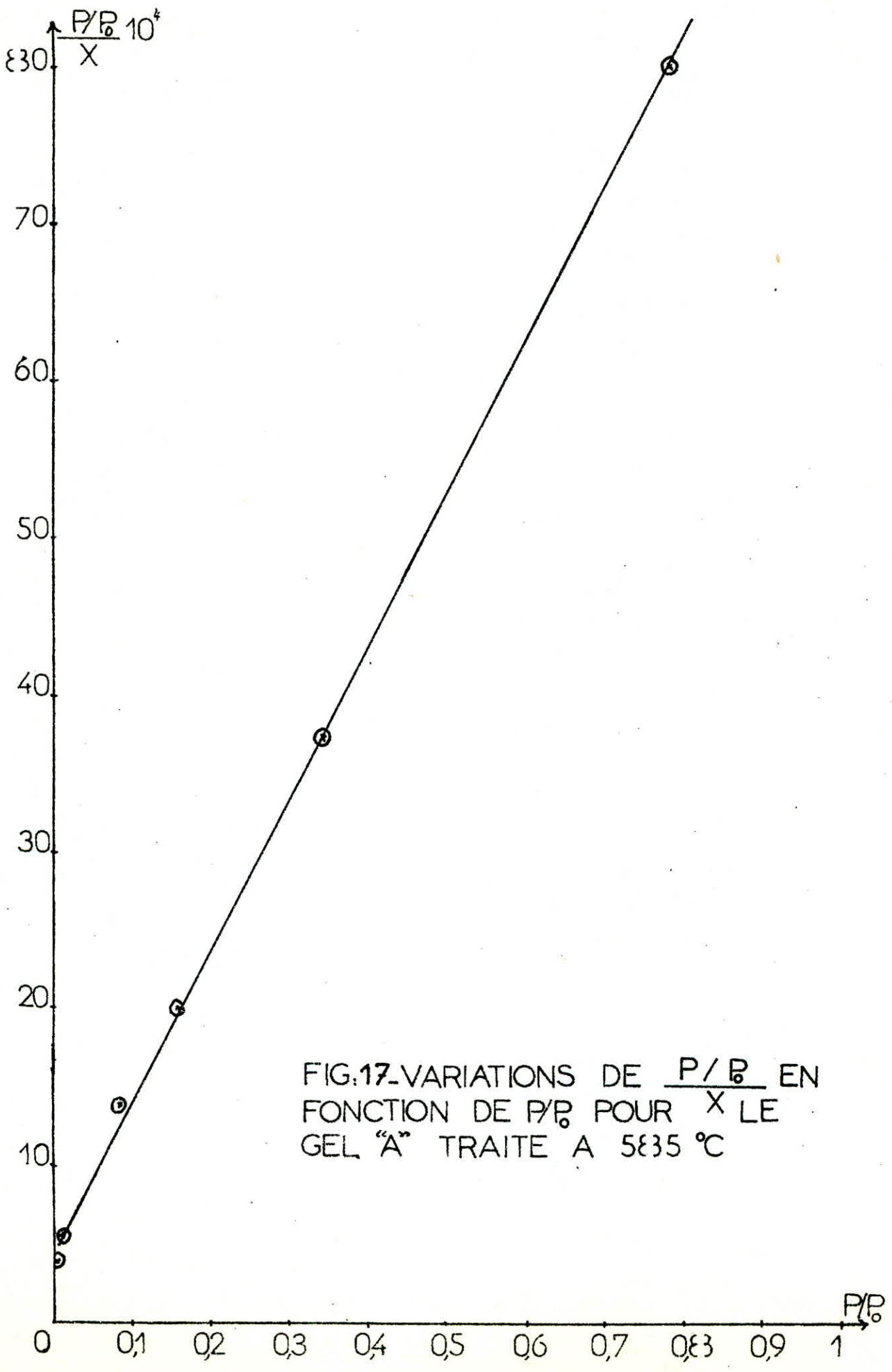


FIG:17-VARIATIONS DE  $\frac{P}{P_0}$  EN FONCTION DE  $\frac{P}{P_0}$  POUR X LE GEL "A" TRAITE A 535 °C

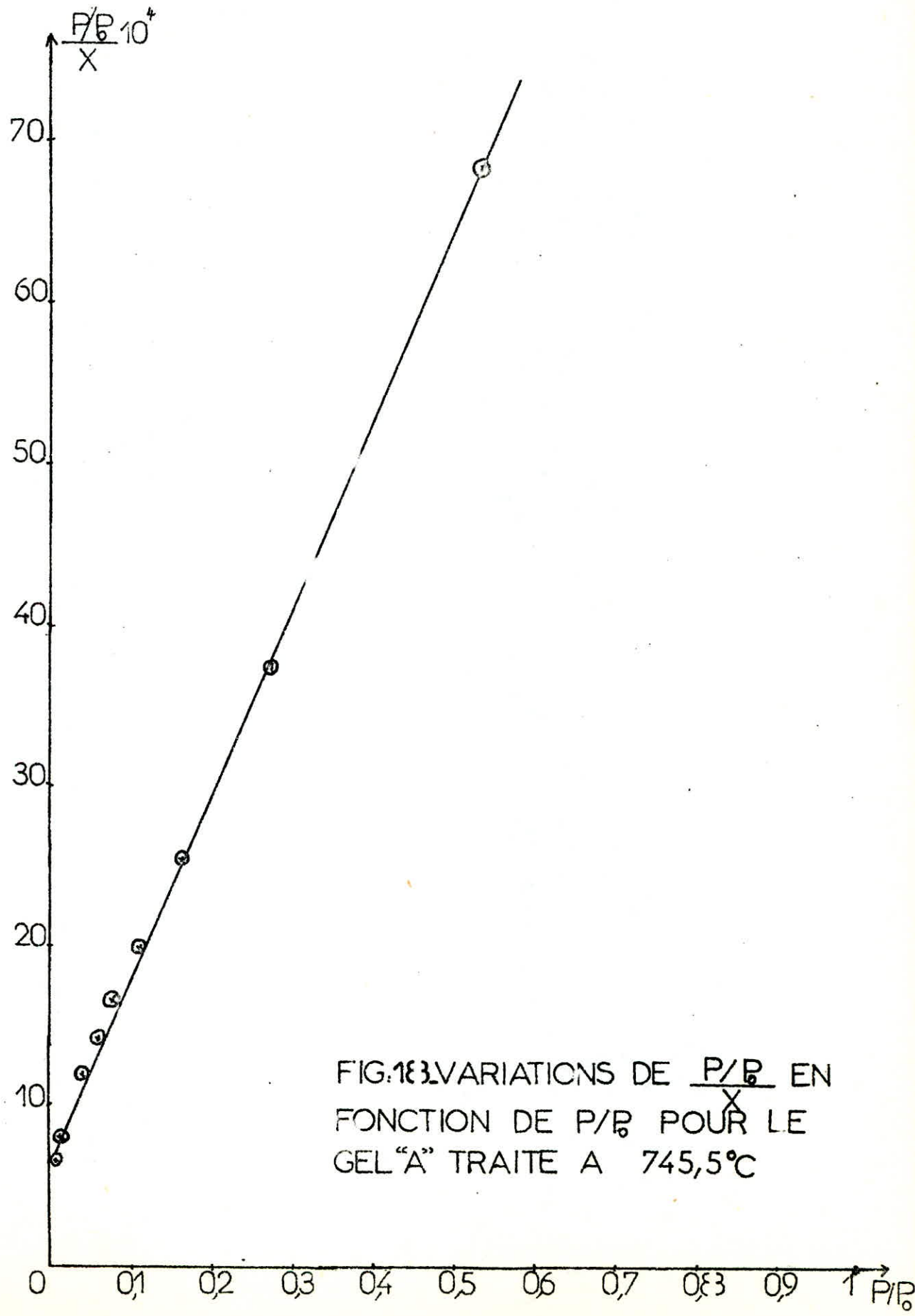


FIG.183. VARIATIONS DE  $\frac{P}{P_0}$  EN FONCTION DE  $\frac{P}{P_0}$  POUR LE GEL "A" TRAITE A 745,5°C

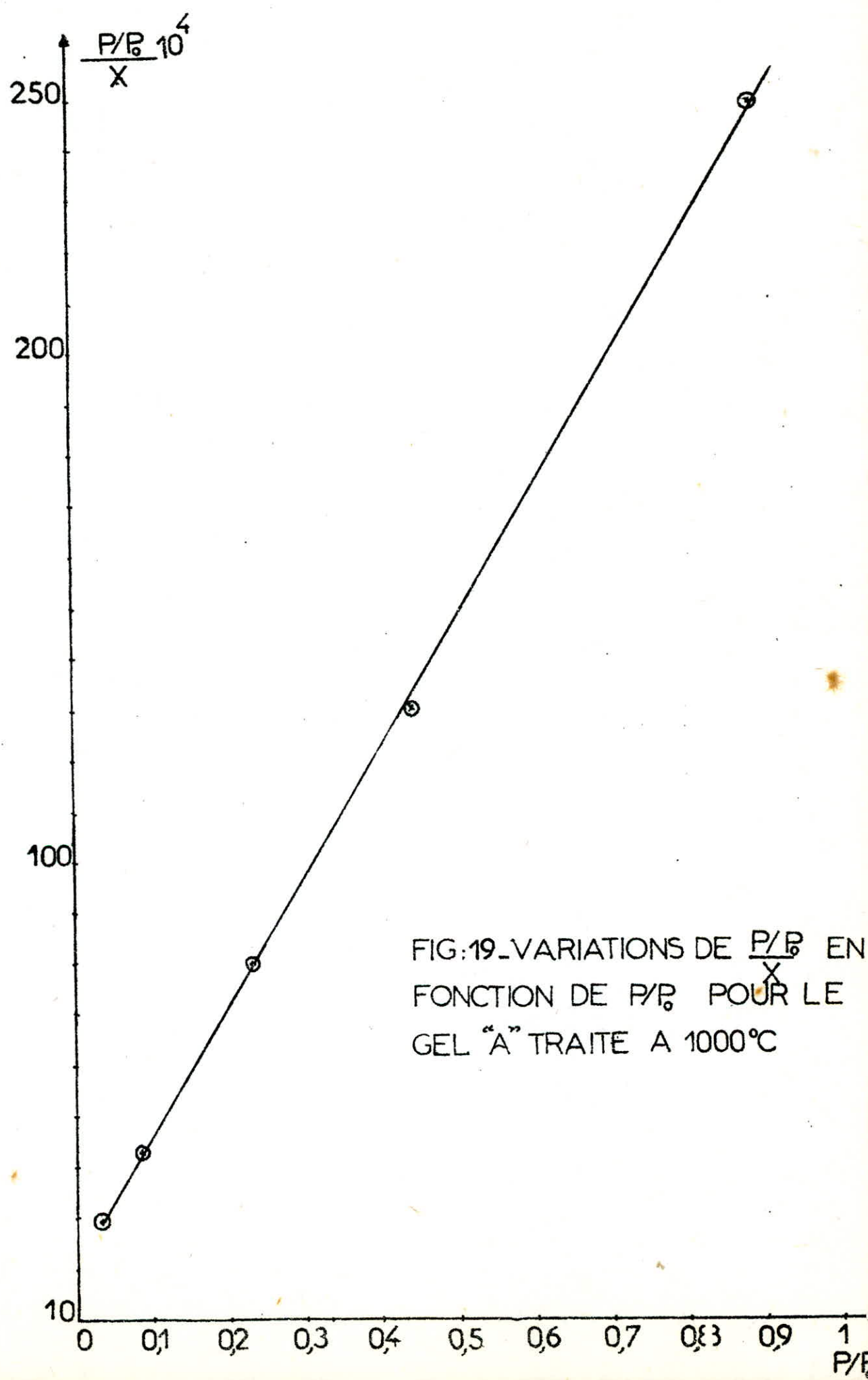


FIG:19-VARIATIONS DE  $\frac{P/P_0}{X}$  EN FONCTION DE  $\frac{P}{P_0}$  POUR LE GEL "A" TRAITÉ A 1000°C



La figure n° 20 : variations de la surface spécifique en fonction de la température, montre que la surface spécifique est en fonction de la température ther. Les grandes valeurs de la surface spécifique mesurées, montrent que la surface poreuse reste continue jusqu'à la température plus au delà de 500°C. Cette contiunté de la structure poreuse était confirmée par mesure de la perméabilité de l'Hélium. (21)

A partir de la température 500°C, on voit une nette diminution de la surface spécifique en fonction de la température.

B - Gel type "B" traité avec l'eau distillée chaude et ayant subi un traitement thermique à 1000°C, nous avons obtenu les résultats regroupés dans le tableau n°4.

L'isotherme obtenue pour ce type de gel, est du 2ème type (voir figure n°21) impliquant la formation de couches polymoléculaires. L'adsorption de la première couche peut être physique ou chimique, mais les autres couches sont adsorbées physiquement. Les couches polymoléculaires n'apparaissent que lorsque la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Ce type d'isotherme est donné par des solides peu poreux. (19p 125).

L'isotherme du type II peut être décrite par l'équation de BET suivantes :

$$(19p 148) \quad V = \frac{V_m \quad C \quad P}{(P - P) \left(1 + (C - 1) \frac{P}{P_o}\right)}$$

V = volume de gaz adsorbé à la pression P sur le solide  
où

$V_m$  = volume du gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire

Cette dernière équation peut s'écrire :

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_o}$$

$P_o$  = pression de saturation de l'adsorbat

P = pression d'équilibre  
= constante

Les valeurs de  $\frac{P/P_o}{V(1 - \frac{P}{P_o})}$  en fonction de  $\frac{P}{P_o}$  sont regroupés dans le tableau n°5.

En traçant  $\frac{P/P_o}{V(1 - \frac{P}{P_o})}$  en fonction de  $\frac{P}{P_o}$ , on a obtenu une droite (voir figure n°22) de pente  $\frac{C-1}{C V_m}$  et d'ordonnée  $\frac{1}{V_m C}$ .

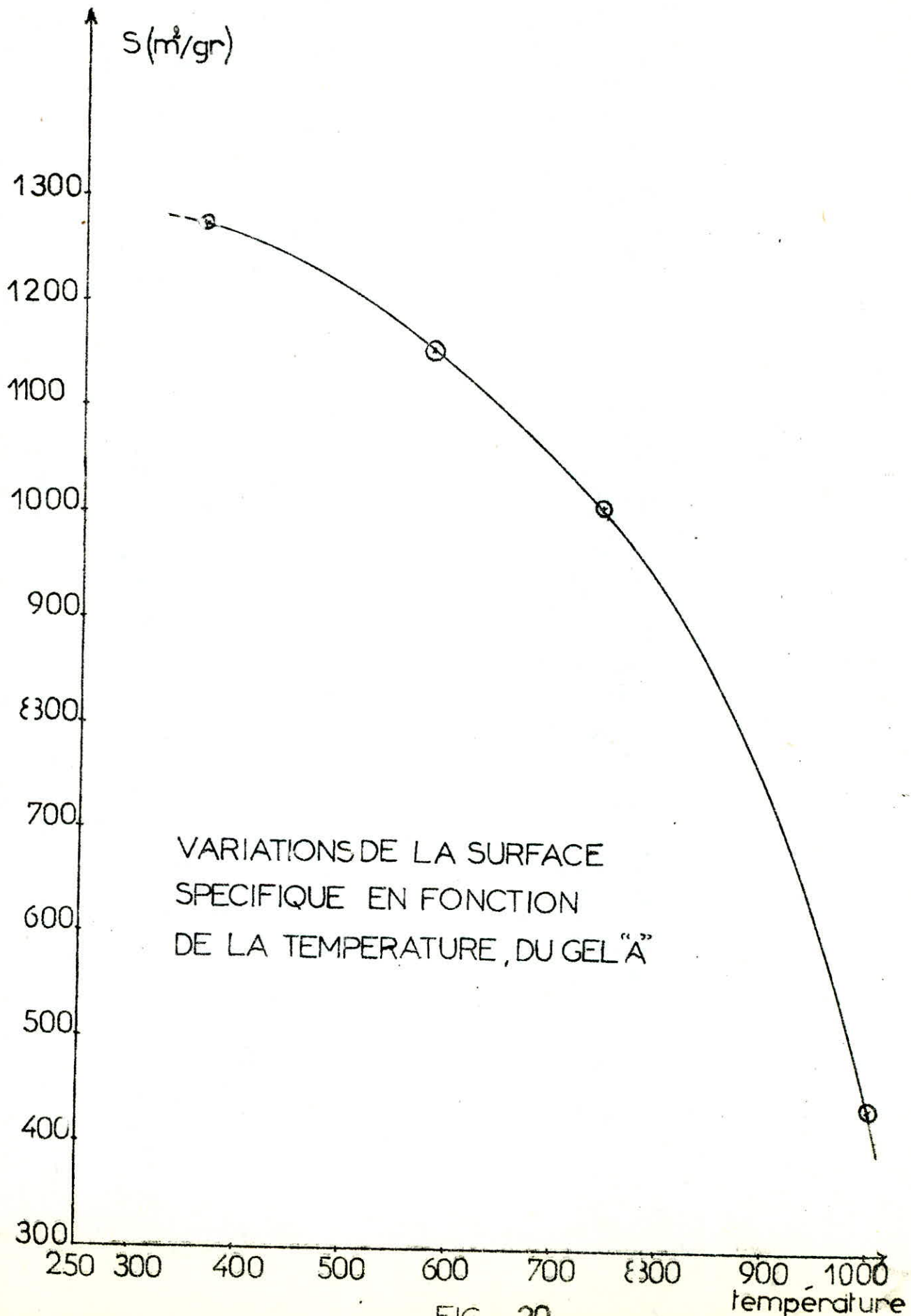


FIG: 20 -

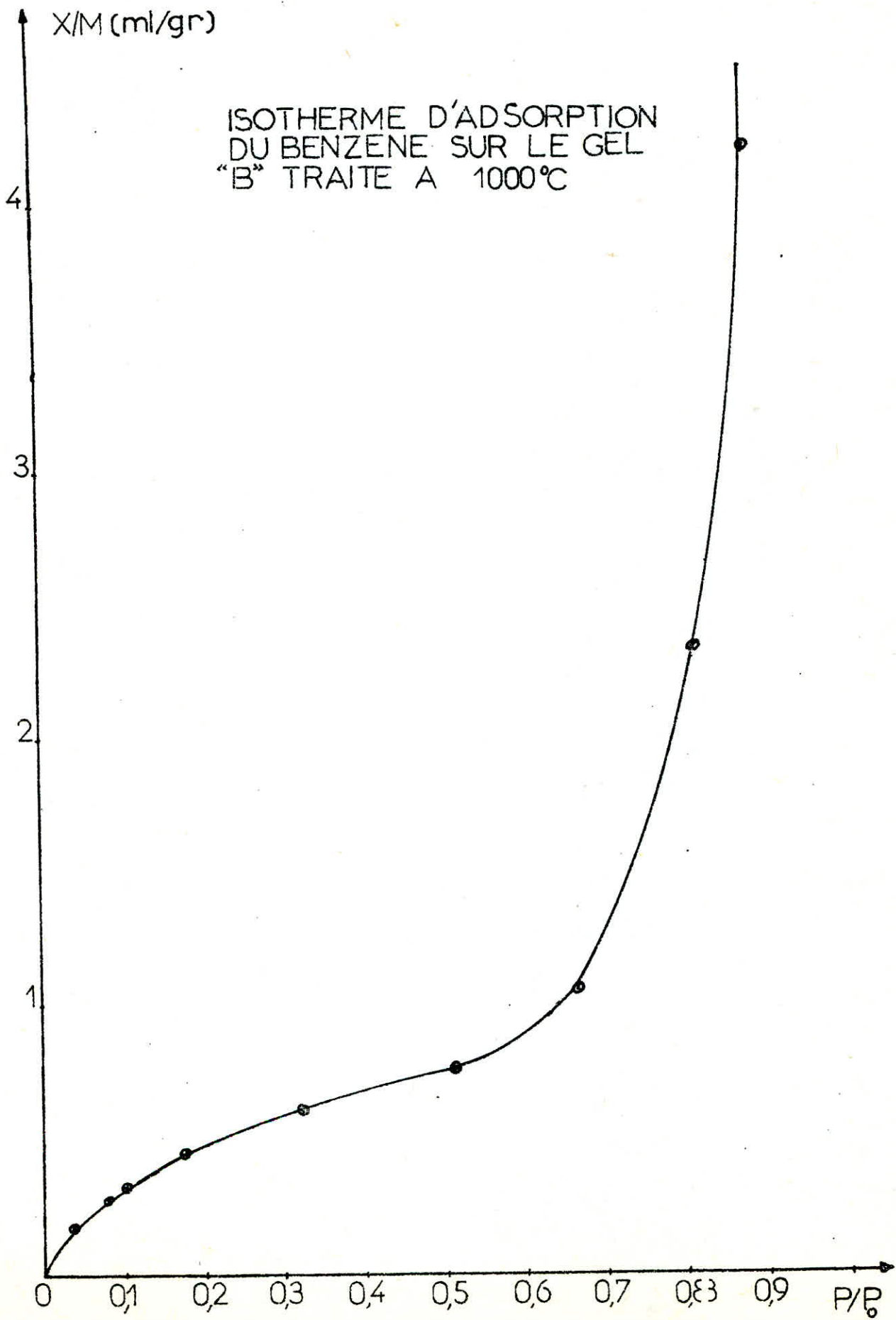


FIG: 21 -



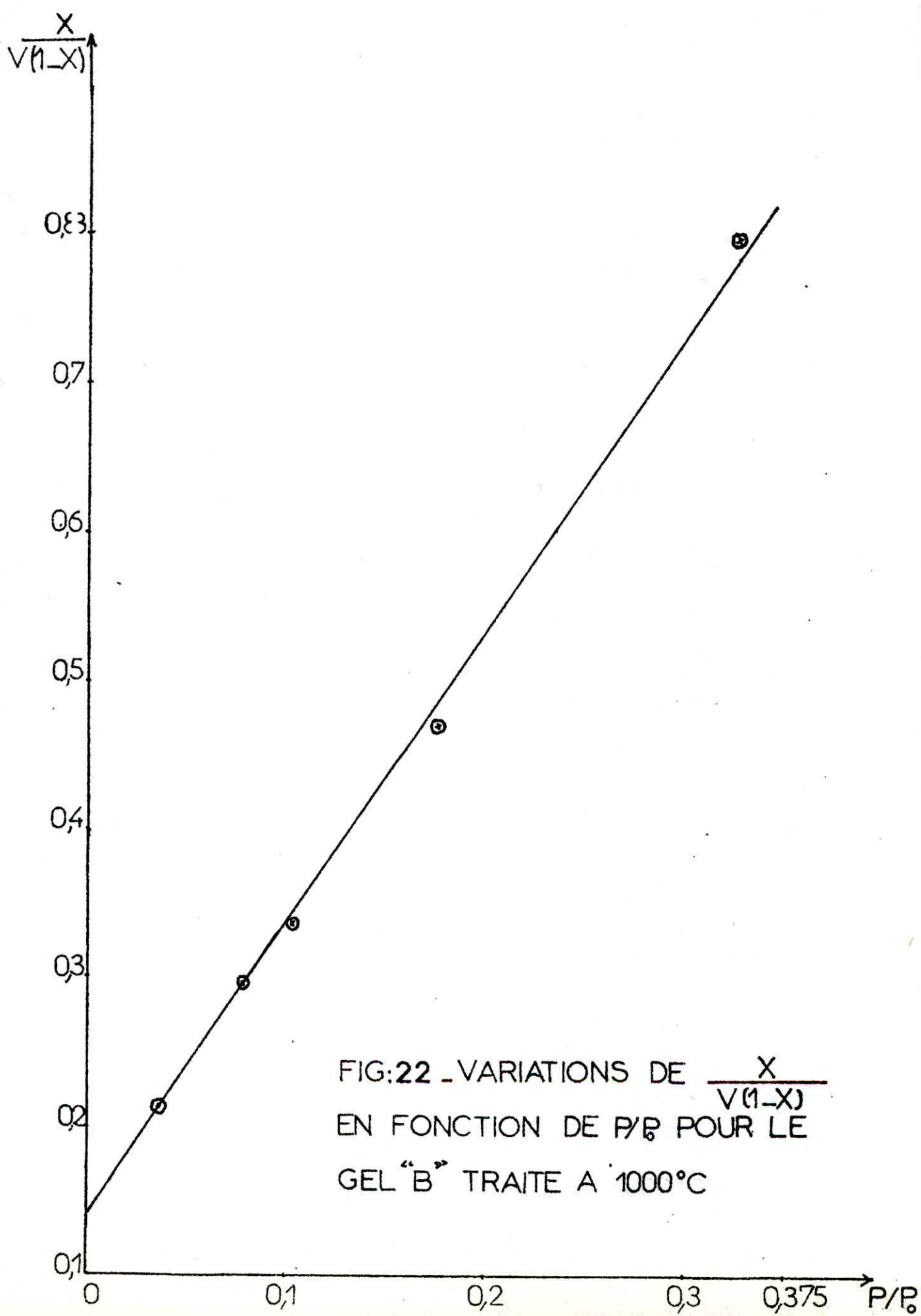


FIG:22 - VARIATIONS DE  $\frac{X}{V(1-X)}$   
EN FONCTION DE  $\frac{P}{P_0}$  POUR LE  
GEL "B" TRAITE A 1000°C

La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer les valeurs de  $V_m$  et  $C$  et par suite la surface spécifique du solide considéré.

Après calcul, on a trouvé la surface spécifique pour la gel "B" égale à

$$S = 33,872 \frac{m^2}{gr.}$$

#### II. 4. 5 - Interprétation et conclusion :

Pour le gel de silice lavé avec l'acide et traité à différentes températures, on remarque que la surface spécifique est fonction de la température thermique. Les grandes valeurs de la surface spécifique mesurées montrent que la surface poreuse reste continue jusqu'à la température 500°C.

Cette continuité de la structure poreuse était confirmée par mesure de la perméabilité de l'Hélium.

On remarque que plus la température de traitement thermique augmente, plus la surface spécifique diminue : cela peut être expliqué par le fait qu'aux

températures faibles, notre gel possédait des pores assez volumineux, donc la quantité adsorbée est aussi plus grande. Et au fur et à mesure qu'on s'approche de la température de frittage (1000°C), l'adsorption diminue de même que la surface spécifique. Tout cela peut être expliqué par le fait que plus on s'approche de la température de frittage, on tend à avoir une fusion superficielle du notre gel, ce qui aura pour conséquence la fermeture des pores : la quantité adsorbée diminue fortement de même que que la surface spécifique.

En comparant la surface spécifique du gel "A" traité à la température 1000°C et levé avec l'acide, avec celle du gel "B" lavé avec l'eau distillées chaude, on remarque une nette différence entre leurs valeurs. Cela peut être interprété par le fait que le lavage acide préserve dans une certaine mesure, la structure de notre gel, et que l'accroissement de surface est dû à la formation de "trous" dans le réseau.

Par contre pour le gel lavé avec l'eau distillée chaude, cette dernière n'influe pas tellement sur la structure de notre gel.

Globalement, on voit bien l'influence de traitements chimiques variés sur la surface d'un solide cristallisé ou Amorphe.

Il faut distinguer les traitements qui affectent la composition et l'organisation du solide, de ceux qui ne les modifient pas.

Les structures poreuses peuvent se réduire sous l'action d'un traitement thermique par suite d'un réarrangement spécial des éléments constitutifs du réseau solide.

Ce phénomène, qui s'accompagne toujours d'une baisse sensible de la surface spécifique, porte le nom générique de frittage.

Il ressort d'après les travaux d'André et Fripiat clairement que même de très faibles quantités d'ions  $Na^+$  provoquent une diminution rapide de la surface spécifique pour une température déterminée. En général la présence d'impuretés influence notablement l'évolution de la surface spécifique.

La raison généralement admise pour expliquer cet effet, est que l'impureté agit sur la mobilité des éléments du réseau et déplace le début du phénomène de frittage dans un large domaine de température.



## II. 5. - Analyse par Infra - rouge

On sait l'outil puissant que représente la spectromètre infra-rouge dans les recherches sur les structures moléculaires.

Nous allons examiner brièvement sur quelles bases théoriques, elle repose et comment il est possible d'obtenir des renseignements d'ordre structural à partir des spectres infra-rouge, puis nous exposerons les techniques expérimentales.

### II. 5. 1 - Bases théoriques :

L'énergie d'un état moléculaire peut s'écrire sous la forme :

$E = E_e + E_v + E_r$ , où  $E_e$ ,  $E_v$  et  $E_r$  représentent respectivement les énergies : électronique de vibration et de rotation de la molécule. Chacun de ces trois termes, dépend de la valeur d'un nombre quantique et varie de façon discontinue lorsque la molécule absorbe ou libère de l'énergie. Une radiation électromagnétique de fréquence  $\nu$  traversant la substance, ne pourra être absorbée que lorsque son énergie  $h\nu$  sera exactement égale à la différence entre deux niveaux  $E$ . Les fréquences absorbées constituent donc un spectre caractéristique de la substance considérée. L'aspect général du spectre apporte tout d'abord des renseignements sur les propriétés de symétrie de la molécule.

La position des bandes, permet ensuite d'identifier différents motifs structuraux. (2p 13).

### II. 5. 2 - Principe :

Il se base sur un faisceau de lumière infra-rouge, qui traverse un échantillon à étudier. La lumière transmise par l'échantillon est dispersée par un prisme ou un réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Un détecteur, qui est un thermocouple, transforme le rayonnement en un signal électrique proportionnel à l'intensité du rayonnement. 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. La figure n° 23, représente la diagramme schématisé d'un spectrophotomètre.

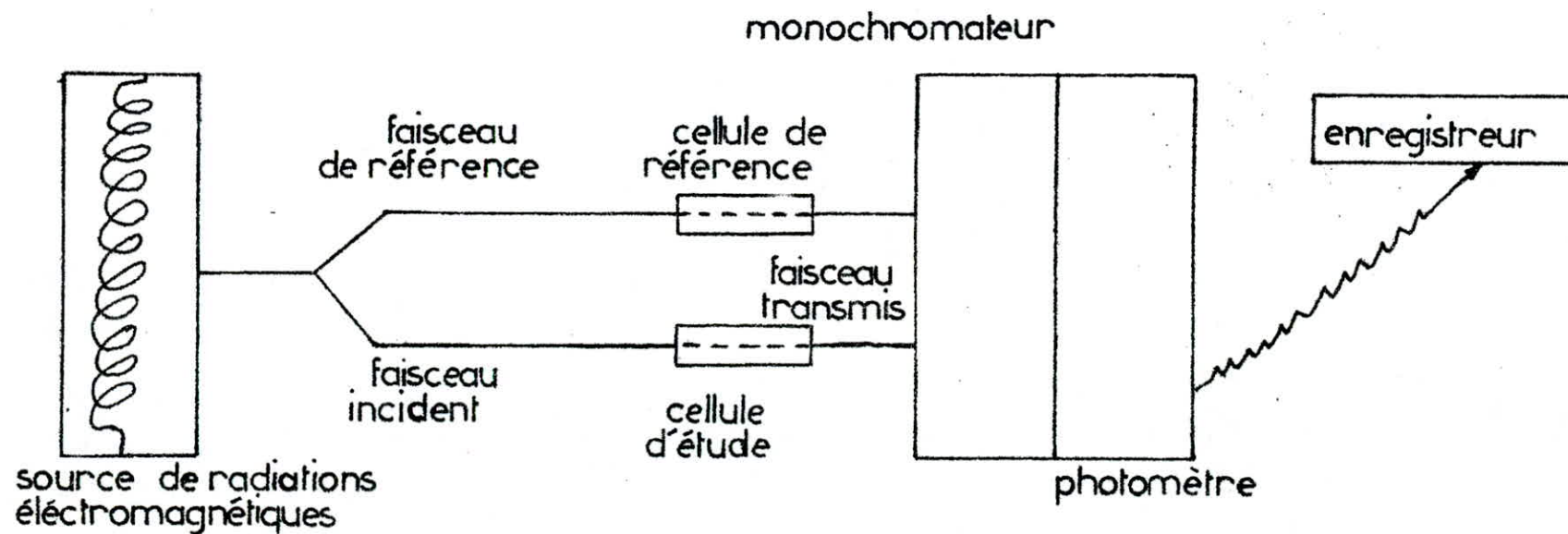


FIG.23. Diagramme Schématique D'un Spectrophotomètre.

### II. 5. 3 - Modes opératoire :

On a utilisé un appareil de fabrication Perking Elmer, dont la marque est SP3 - 300 infrared spectrophotomer Fuy Unicam.

On broie intimement un halogénure alcalin pur et sec, qui est dans notre cas du bromure de potassium dont le spectre est représenté sur la figure n°24, avec l'échantillon solides comme pour la préparation d'une suspension. On utilise en général 1mg de solide pour 100mg d'halogénure alcalins pour des substances de poids moléculaire voisin de 200. On augmente la concentration avec le poids moléculaire. (21) Le mélange obtenu est préalablement séché à 100°C. A l'aide d'une presse hydraulique reliée à une pompe à vide, on comprime le mélange dans un dispositif approprié sous vide et à température ordinaire. La pression utilisée est de 10 tonnes/cm<sup>2</sup> pendant trois minutes. On obtient une pastille solide généralement transparente. La pastille est fixée ensuite sur un support, et placée sur le faisceau échantillon.

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

Temps du déroulement du papier : 7 min

Réponse 3 Slow

BEAM - AUTO S'OTHE

BACK OFF 000

### II. 5. 4 - Etude des conditions optimales opératoires de l'appareil infra-rouge pour le gel.

Avant d'entreprendre une étude sur la structure du gel par spectromètre infra-rouge, pour tenter de caractériser les diverses catégories de groupements éventuellement présents, on a cherché les conditions optimales opératoires d'utilisation de l'appareil infra-rouge dans le cas du gel. Pour cela, on a varié certains paramètres, tout en gardant d'autres constants.

Pour une pression fixée à 10t/cm<sup>2</sup> et un temps de pressage égal à 3 mn, on a étudié l'influence de l'épaisseur de la pastille, le volume de dilution et la sensibilité sur la qualité du spectre.



### II. 5. 4. 1 - Etude du spectre de KBr pure :

Pour avoir une idée sur l'influence des bandes d'absorption du KBr pur , diluant du gel dans la pastille, on a enregistré son spectre tout seul (voir figure n°24). Le spectre présente des bandes d'absorption d'eau sous formes diverses bien connues : massif centré autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$  et massif centré autour de  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Les autres bandes d'absorption à 400, 600 et  $1440\text{ cm}^{-1}$  sont des bandes caractéristiques des liaisons présentes dans le KBr.

En examinant le spectre du KBr pure, on voit que dans la région  $800 \div 1100\text{ cm}^{-1}$ , il ne présente aucune bande d'absorption. Dans cette région, seront représentés les bandes d'absorption caractéristique du gel, donc le KBr ne peut pas influencer sur l'étude infra-rouge du gel sauf au niveau des bandes de déshydratation.

### II. 5. 4. 2 - Variations du rapport KBr/échantillon :

Au début, on avait fait varier le volume de KBr nécessaire à la dilution de notre échantillon (voir tableau n°7) qui est dans notre cas de la silice traitée à  $900^{\circ}\text{C}$  pendant 2heures, tout en gardant constants les paramètres : sensibilité, temps de pressage, épaisseur de la pastille, et pression de pressage.

Tableau n° 7 : Variation du rapport KBr/échantillon

sensibilité = 150	
durée de pressage = 2 mn	
pression utilisée = $10\text{t}/\text{cm}^2$	
Epaisseur de pastille constante	
nombre de volume de l'échantillon	nombre de volume de KBr
1	5
1	10
1	15
1	20

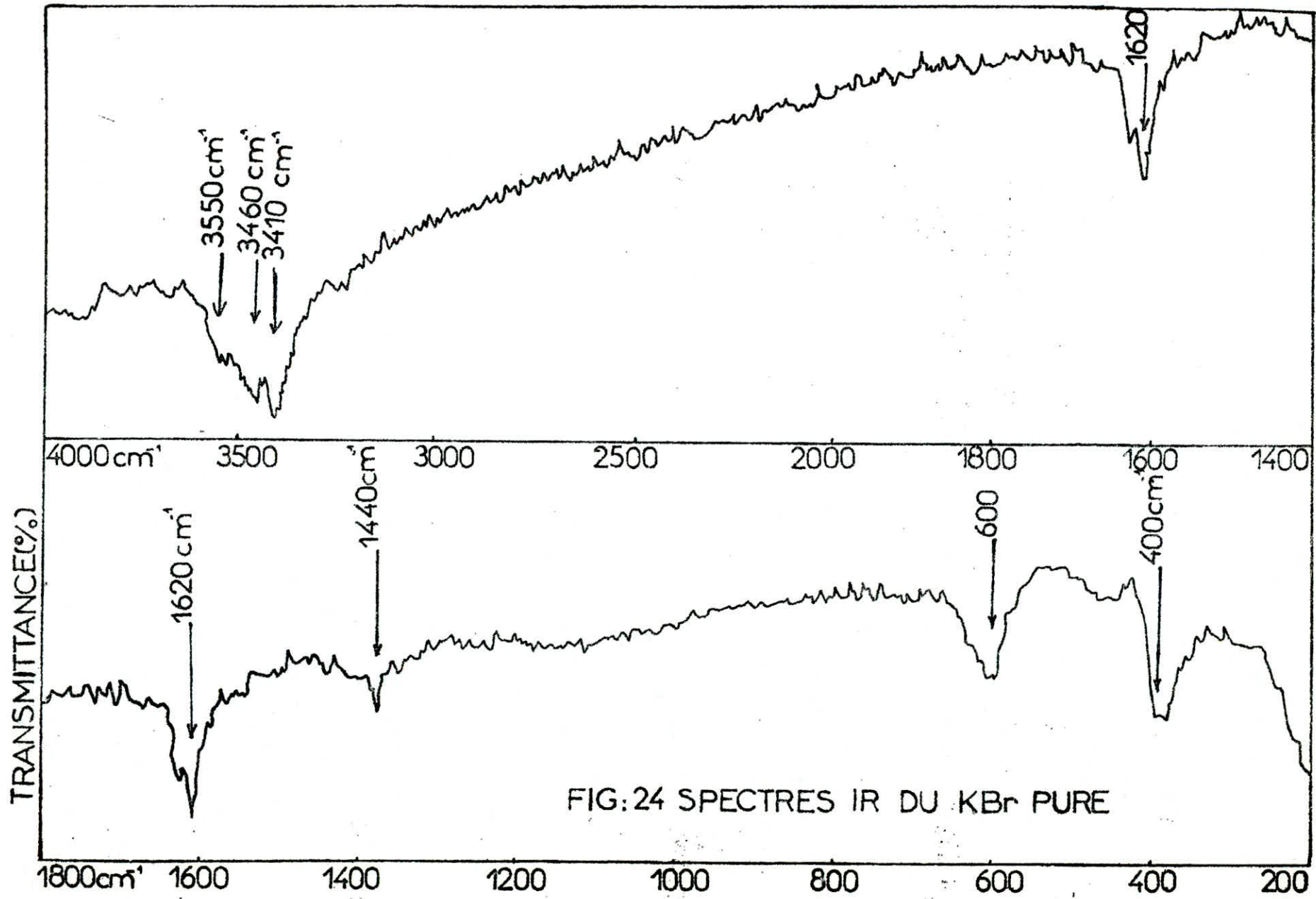


FIG: 24 SPECTRES IR DU KBr PURE

D'après les spectres obtenus voir figure n°25, on a déduit que la condition suivante :

1 volume de notre échantillon dilué par 10 volumes de KBr, donnait des résultats acceptables de point de vue qualitatifs et quantitatif.

### II. 5.4. 3 - Variations de la sensibilité d'enregistrement :

Cette fois ci, on a fait varier la sensibilité d'enregistrement tout en gardant les autres paramètres constants.

Paramètres constants : 1 volume d'échantillon dilué avec 10 volumes de KBr				
- Epaisseur de la pastille				
- pression 10t/cm <sup>2</sup>				
- durée de pressage 2 mn				
Sensibilités	100	200	300	400

Tableau N°8 : Variation de la sensibilité

D'après la figure n°26 représentant les spectres, on a pris une sensibilité de 125 pour notre travail car celle ci est acceptable par rapport aux autres.

### II.5.4.4 - Variations de l'épaisseur de la pastille :

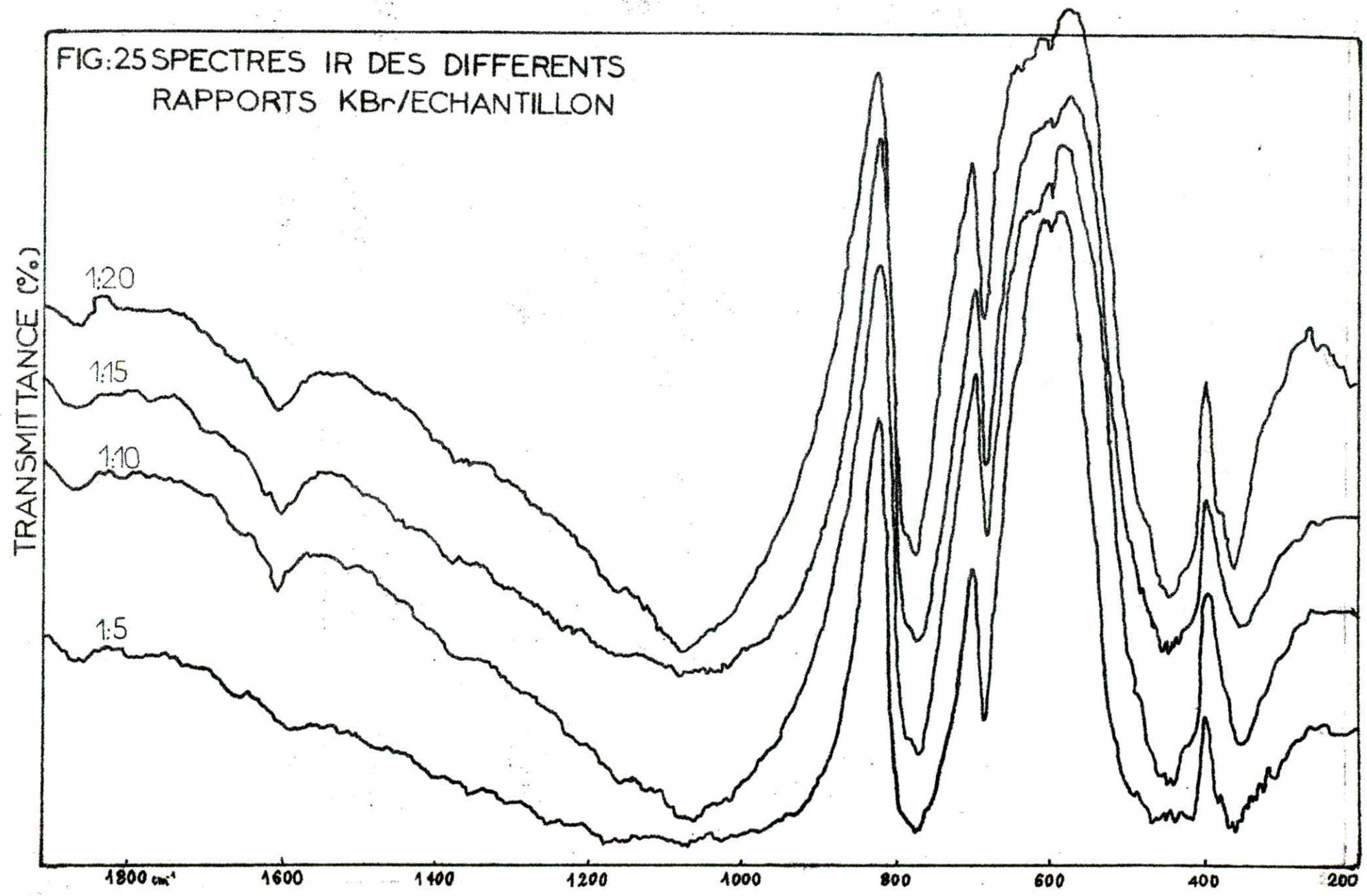
Paramètres maintenus constants : 1 volume d'échantillon pour 10 volumes de KBr

- sensibilité : 150
- durée de pressage : 2 mn
- Pression : 10t/cm<sup>2</sup>

Appelons "H" la quantité de mélange (1 volume d'échantillon pour 10 volumes de KBr), qui fixe une épaisseur donnée qui on a appelée 1 G pour la première pastille.



FIG:25 SPECTRES IR DES DIFFERENTS  
RAPPORTS KBr/ECHANTILLON



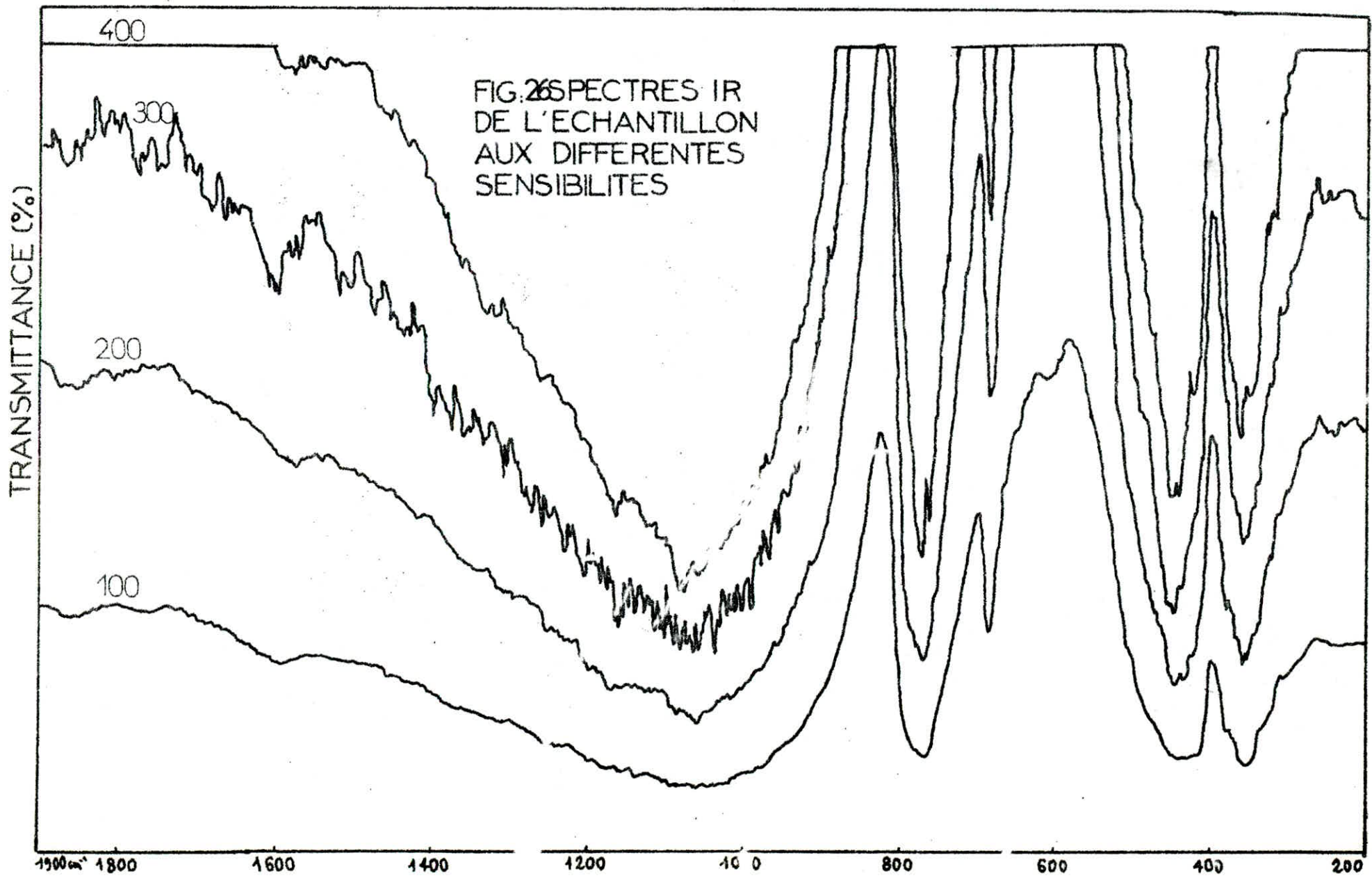


FIG. 26 SPECTRES IR  
DE L'ECHANTILLON  
AUX DIFFERENTES  
SENSIBILITES

Après, on a fait augmenter cette quantité pour les différentes épaisseurs appelées respectivement 2G, 3G, 4G.

Les spectres représentés dans la figure n°27, montrent que pour l'épaisseur la plus faible possible, on obtient de bons résultats en examinant la netteté des bandes caractéristiques du produit à examiner?

#### II.5.4.5 - Conditions optimales choisies :

On a choisi pour la suite de nos analyses par infra-rouge, les conditions suivantes jugées optimales :

- rapport de volume = 1 volume d'échantillon pour 10 volumes de KBr
- Sensibilité = 125
- Epaisseur la plus faible possible
- Pression constante =  $10\text{t/cm}^2$
- Durée de pressage = 2 mn

avec

- temps du déroulement du papier : 7 minutes
- Réponse 3 Slow
- BEAM - AUTO - SLOW
- BACK OFF 000

#### II.5.5-Résultats et interprétations des spectres I.R

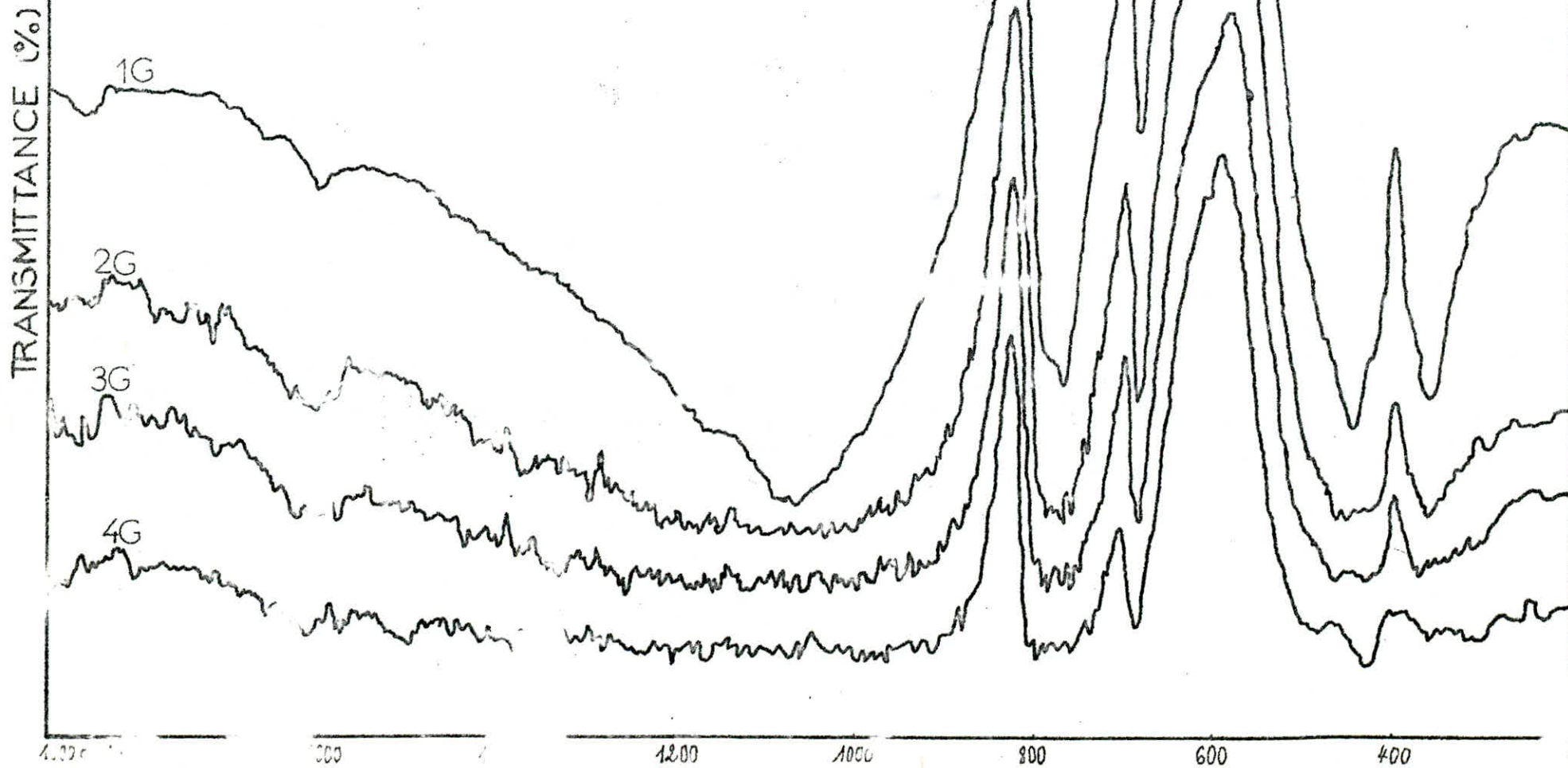
L'étude du gel par la méthode d'infra-rouge, donne des informations importantes sur l'évolution de sa structure, au cours des traitements thermiques. Pour cette raison on a étudié les spectres I.R du gel "A" traité à différentes températures : de la température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ) jusqu'à  $1300^\circ\text{C}$ .

Les spectres ont été enregistré dans la région  $4000 - 200\text{cm}^{-1}$ , où sont localisées les bandes principales d'absorption fondamentales caractérisant la structure du gel. Ce sont les bandes dues au squelette silicique du gel plus ou moins hydraté, et représentent les liaisons Si - O, Si-O-Si, Si-OH. Pour des raisons de commodité, les spectres enregistrés sont représentés en trois parties : l'une représentant la région  $4000 - 2000\text{cm}^{-1}$  (voir figure n°28 a), la deuxième représentant la région  $2000 - 1000\text{cm}^{-1}$  (figure 28 b) enfin la troisième représentant la région  $1300 - 200\text{cm}^{-1}$  (figure n°28 c).



FIG:27 SPECTRES IR

variation de l'épaisseur de la pastille



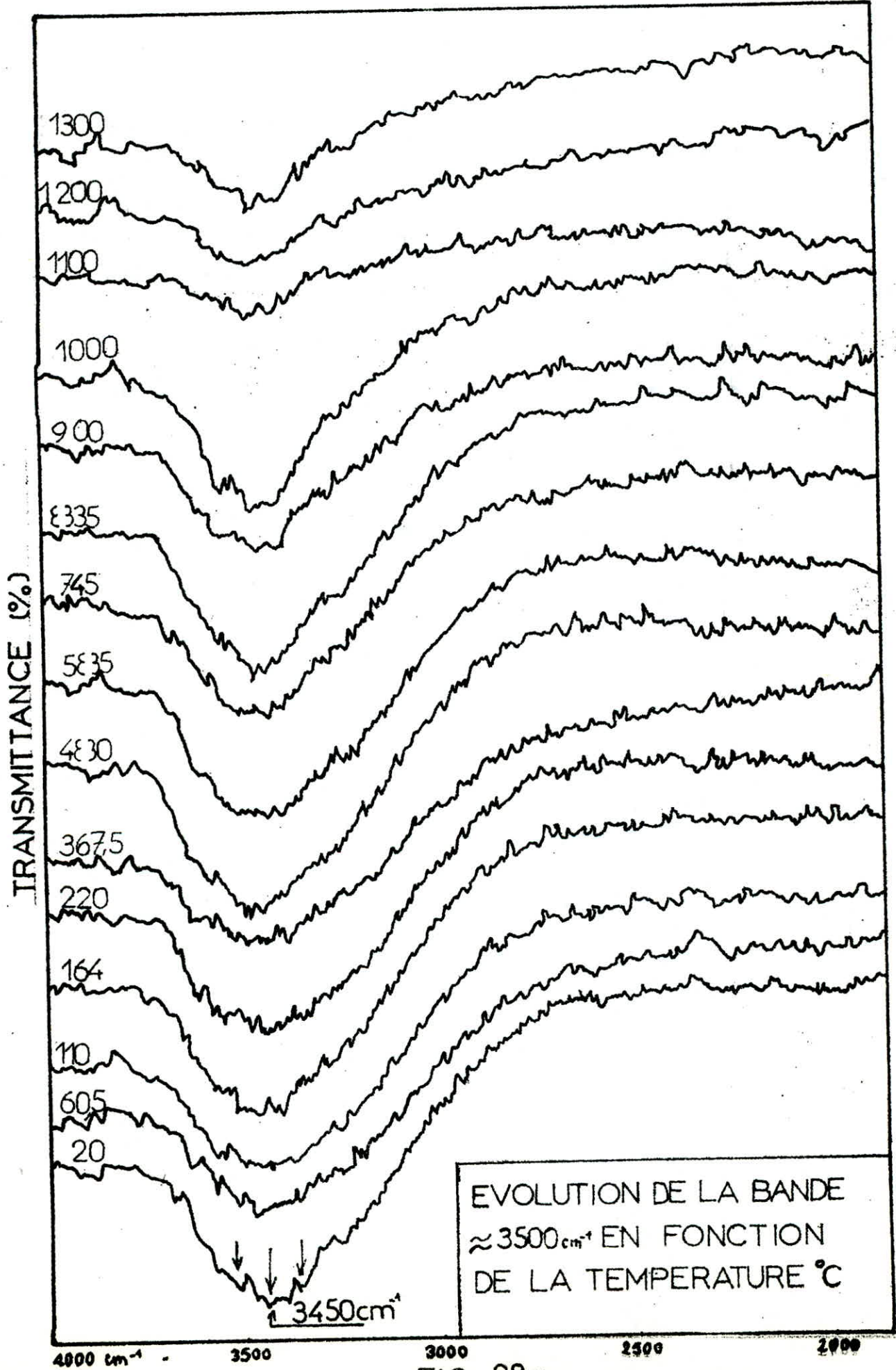


FIG: 28a -

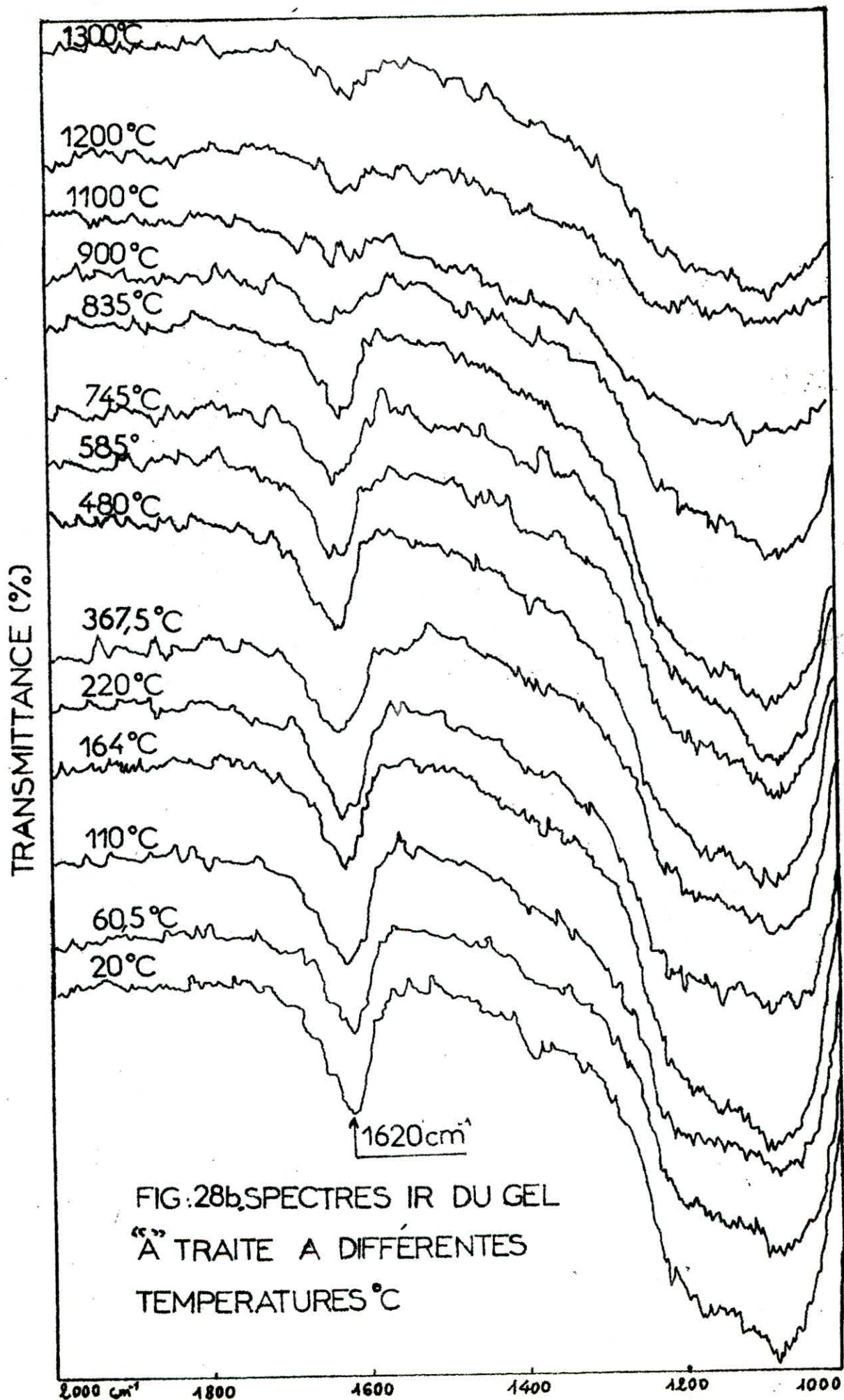


FIG. 28b, SPECTRES IR DU GEL  
"A" TRAITÉ A DIFFÉRENTES  
TEMPERATURES °C

2000 cm⁻¹    1800    1600    1400    1200    1000



TRANSMITTANCE (%)

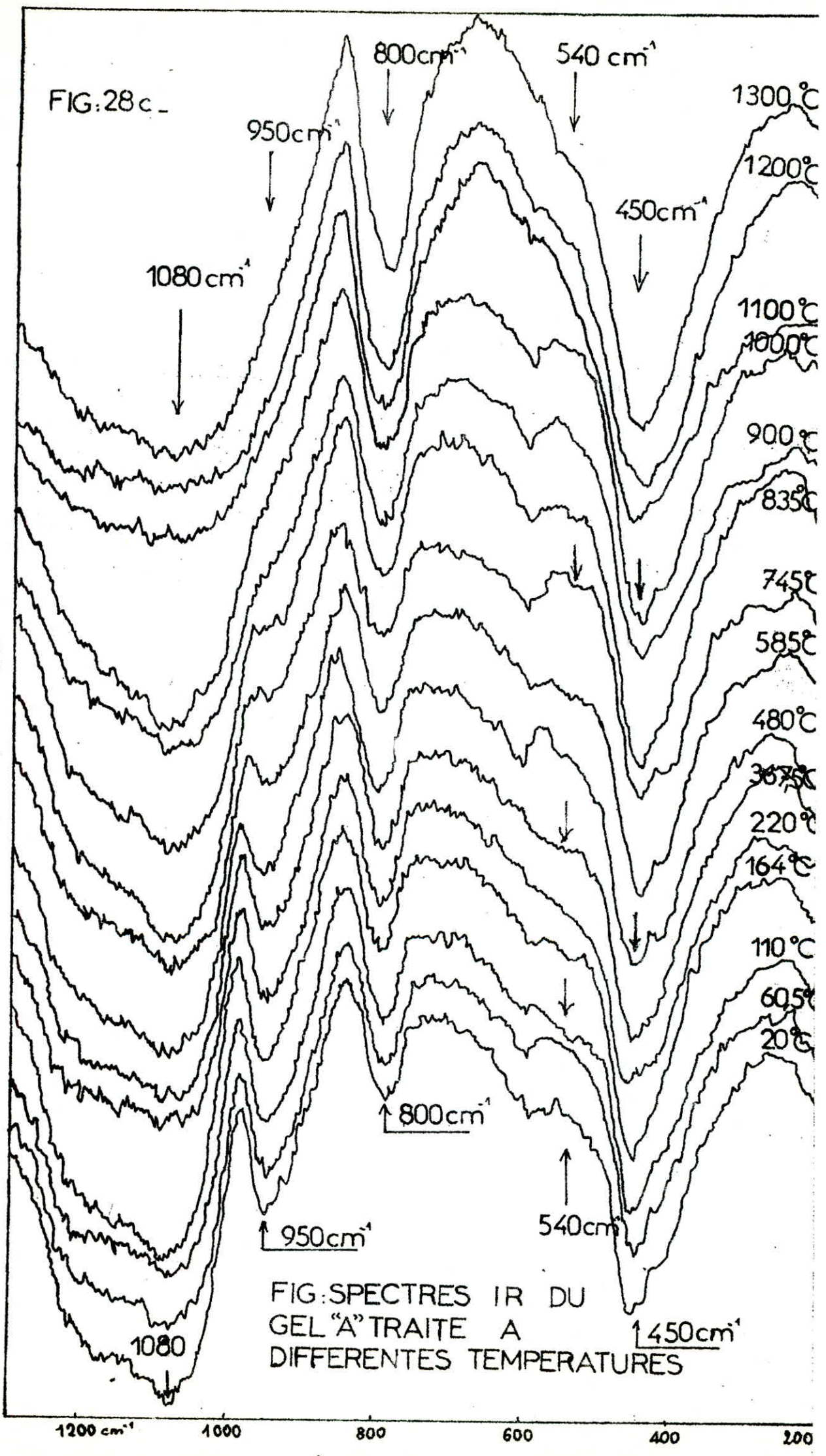


FIG: SPECTRES IR DU GEL "A" TRAITÉ A DIFFERENTES TEMPERATURES

### II.5.5.1 - Spectres I.R : 4000 - 2000 $\text{cm}^{-1}$

Cette région est caractérisée par la présence d'un massif de plusieurs bandes d'absorption, centré autour de  $3450\text{cm}^{-1}$ . Pour tous les spectres du gel nommé gel "A" lavé avec HCl 15% puis avec l'eau distillée chaude, on remarque qu'au fur et à mesure que la température augmente, ce massif s'aplatit en subissant certaines déformations (voir figure n°28a) jusqu'à devenir faiblement visible à partir de la température  $1100^\circ\text{C}$ . Les bandes d'absorption composant ce massif, ont du maximum d'absorption : le premier à  $3738\text{cm}^{-1}$  dû à la vibration d'allongement des groupes Si-OH libres non reliés entre eux par des liaisons hydrogène; les deux autres bandes situées à  $3640$  et  $3520\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'allongement respectivement des molécules d'eau et des groupes Si - OH liés par pont hydrogène (22). Cette très large bande d'absorption autour de  $3450\text{cm}^{-1}$  est le résultat de superposition des bandes de vibration des groupements hydroxyles et aux bandes de vibration d'allongement des molécules d'eau absorbées sur le gel (23). La diminution d'intensité des bandes centrées autour de  $3450\text{cm}^{-1}$  avec l'augmentation de la températures montre une élimination d'eau sous différentes formes confirmée par les recherches d'autres auteurs (23,24).

Malheureusement l'interprétation des spectres en détail pour chaque bande d'absorption présentée, est gênée par la présence du KBr (voir figure n°24) qui a les mêmes bandes d'absorption de l'eau sous différentes formes, malgré qu'il était préalablement séché ( $100^\circ\text{C}$ ).

Cela aurait dû être évité avec des précautions spéciales nécessaires, qui sont assez compliquées.

### II.5.5.2 - Spectres I.R : 2000- 1000 $\text{cm}^{-1}$

Dans cette région, apparaît la bande d'absorption située à  $1620\text{cm}^{-1}$  (voir figure 28b). Elle est attribuable à la vibration de déformation des liaisons H - O - H de l'eau (23), ou simplement à la vibration de déformation des molécules d'eau (22). Cette bande diminue progressivement quand on passe de la température  $20^\circ\text{C}$  à  $900^\circ\text{C}$ . A la température  $900^\circ\text{C}$ , le pic apparaît faible; et au delà de cette température, il commence à s'aplatir jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$  où il devient aplati.



### II.5.5.3 Spectres IR 1300 - 200cm<sup>-1</sup>

Dans cette région (voir figure n°28 c) sont situées les bandes d'absorption caractéristiques du verre de silice, ce sont : 1080, 800 et 455 cm<sup>-1</sup> (7,23), qui existent même dans le cas du gel de silice. L'attribution de ces bandes pour le gel, se fait de la même façon que celle du verre de silice.

En plus, dans la même région, sont situées les bandes d'absorption caractérisant l'évolution de la structure du gel au cours de ses transformations.

#### II.5.5.3.1- Bande 1080 cm<sup>-1</sup>

Cette bande est liée à la structure en anneau du tétraèdre SiO<sub>4</sub> (9,14).

En suivant l'évolution de cette bande au cours des traitements thermiques, on constate que celle ci attribuée à la vibration de liaison Si - O dans la tétraèdre Si - O<sub>4</sub>, s'élargit vers les plus hautes fréquences avec l'augmentation de la température (voir figure n°28 c).

Ce fait suggère que les liaisons Si-O dans le tétraèdre, sont renforcées (20)?

#### II.5.5.3.2- Bande 950 cm<sup>-1</sup>

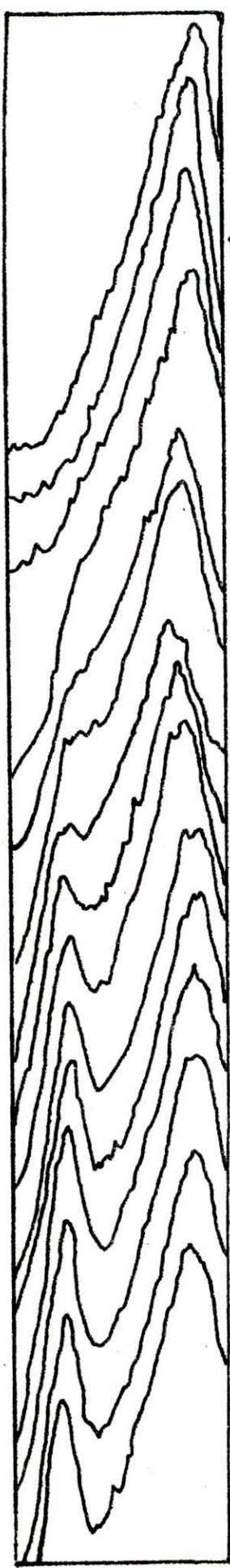
La bande 950cm<sup>-1</sup> dans le cas de silicate alcalin, est généralement attribuée à la vibration de liaison Si-Ō, c'est à dire à la présence des oxygènes non portant dans le tétraèdre de silice (23). Ces oxygènes sont supposés être liés avec les ions H<sup>+</sup> (25). Voyons l'évolution de cette bande en fonction de la température, (figure 29 a ) l'intensité de cette bande diminue de façon linéaire avec la température (voir figure n°30).

Elle diminue quand on passe successivement de la température ambiante (20°C) à 1000°C, puis elle disparaît complètement pour des températures supérieures à 1000°C (voir figure 28 c et 29 a).

#### II.5.5.3.3- Bande 540 cm<sup>-1</sup>

La bande 540 cm<sup>-1</sup> apparaît associée avec la bande 950cm<sup>-1</sup>; cette bande est due à la vibration de déformation des liaisons du groupe Si-Ō .





◀ FIG: a. EVOLUTION DE LA BANDE 950 cm<sup>-1</sup> EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

FIG: b. EVOLUTION DE LA BANDE 830 cm<sup>-1</sup> EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ▶

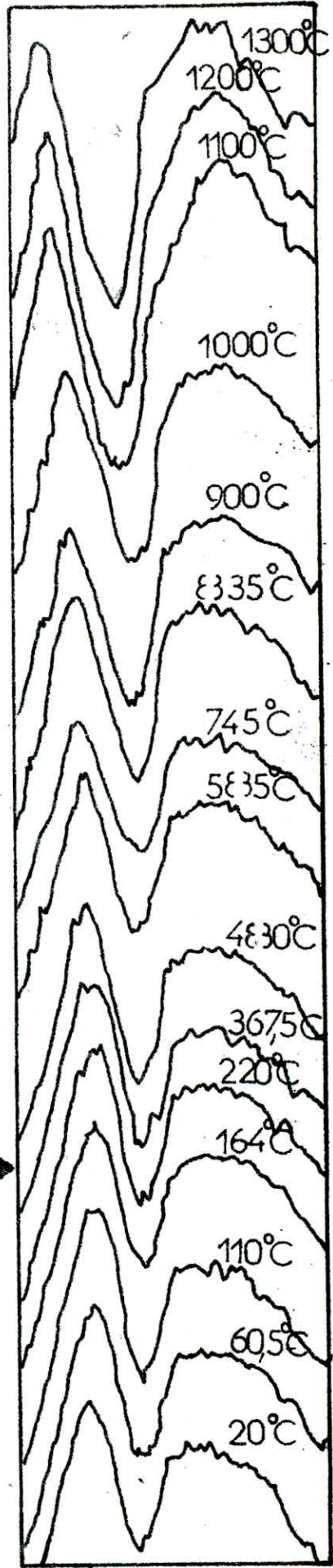
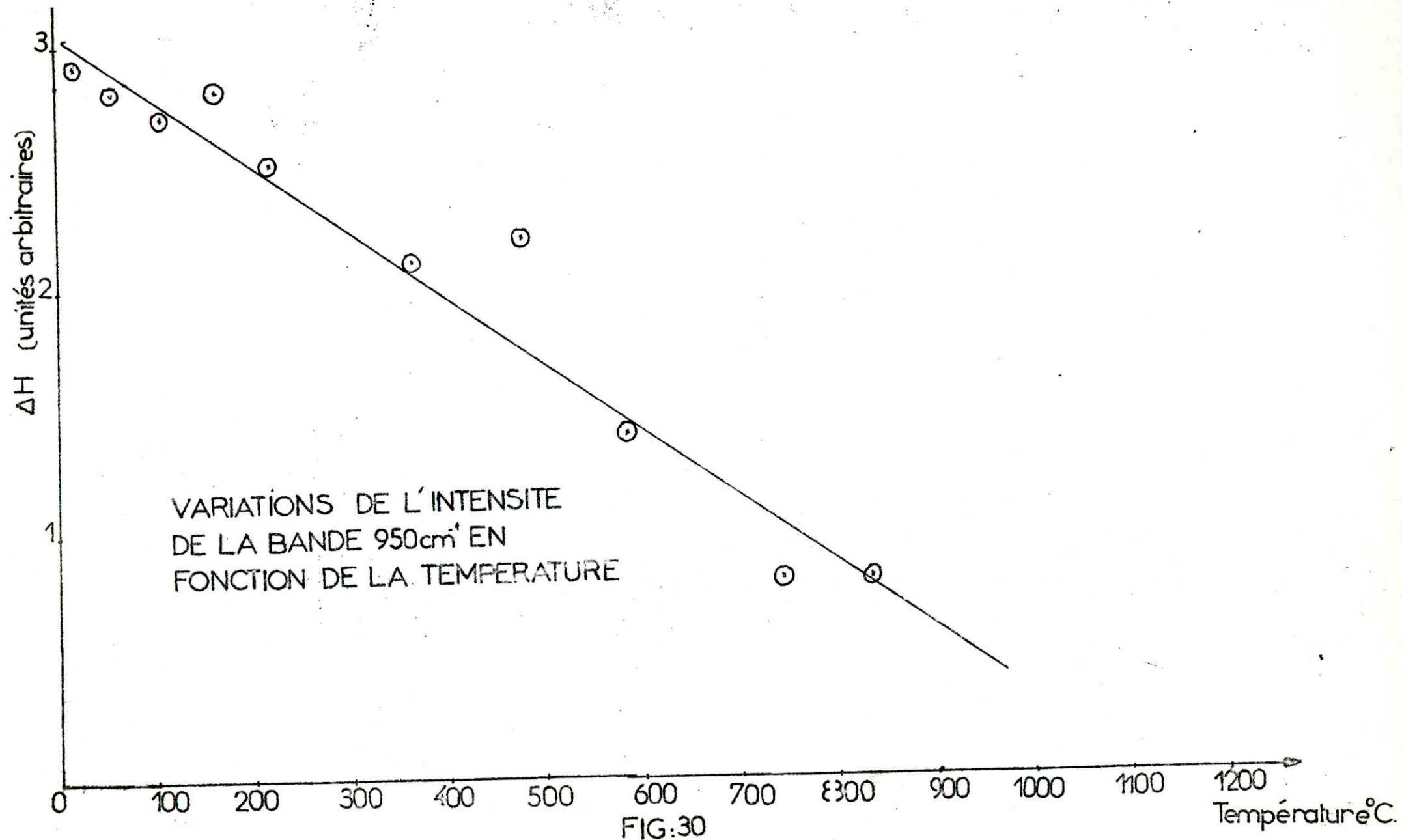


FIG: 29



Il est peut probablement possible que dans le cas du gel, les bandes à 540 et 950  $\text{cm}^{-1}$  sont associées et liées à la présence de l'oxygène non pontant. Voyons l'évolution de ces 2 bandes en fonction de la température, on constate que ces dernières disparaissent à 1000°C (voir figure n°28 c). Ces bandes disparaissent totalement à haute température puisqu'il se produit une polycondensation des groupements OH, qui créent de nouveaux ponts siloxanes Si - O - Si ou des tétraèdres isolés responsables de la bande 800  $\text{cm}^{-1}$ , qui pour des hautes températures, son intensité augmente.

#### II.5.5.3.4 - Bande 450 $\text{cm}^{-1}$

La bande à 450  $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration de déformation de liaison Si-O-Si (9,23) se déplace vers les hautes fréquences quand la température augmente (voir figure n°28 c). Elle montre la même tendance que celle de 1080  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'allongement asymétrique de la liaison Si-O-Si. En fait, il semble bien que chacune des liaisons vibrateurs citées, ne doit pas être prise isolément, mais faisant partie d'un édifice tridimensionnel. Le couplage entre ces liaisons vibrateurs, serait dû au fait que les vibrations de valence ne sont pas pures (25).

#### II.5.5.3.5 - Bande 800 $\text{cm}^{-1}$

La bande 800  $\text{cm}^{-1}$  est liée à la structure en anneau du tétraèdre Si O<sub>4</sub> (9,23). Plus récemment, certains auteurs préfèrent l'attribuer : soit à un mode de déformation des liaisons Si-O-Si, soit à un mode de déformation (torsion) des liaisons O-Si-O (25).

La bande 800  $\text{cm}^{-1}$  évolue avec l'augmentation de la température (voir figures n°28 c et 29 b). Son intensité augmente au fur et à mesure que la température augmente. Pour bien voir ce phénomène, on a représenté les variations d'intensité de cette bande ( $\Delta H$ ) en fonction de la température (voir figure n°31) :



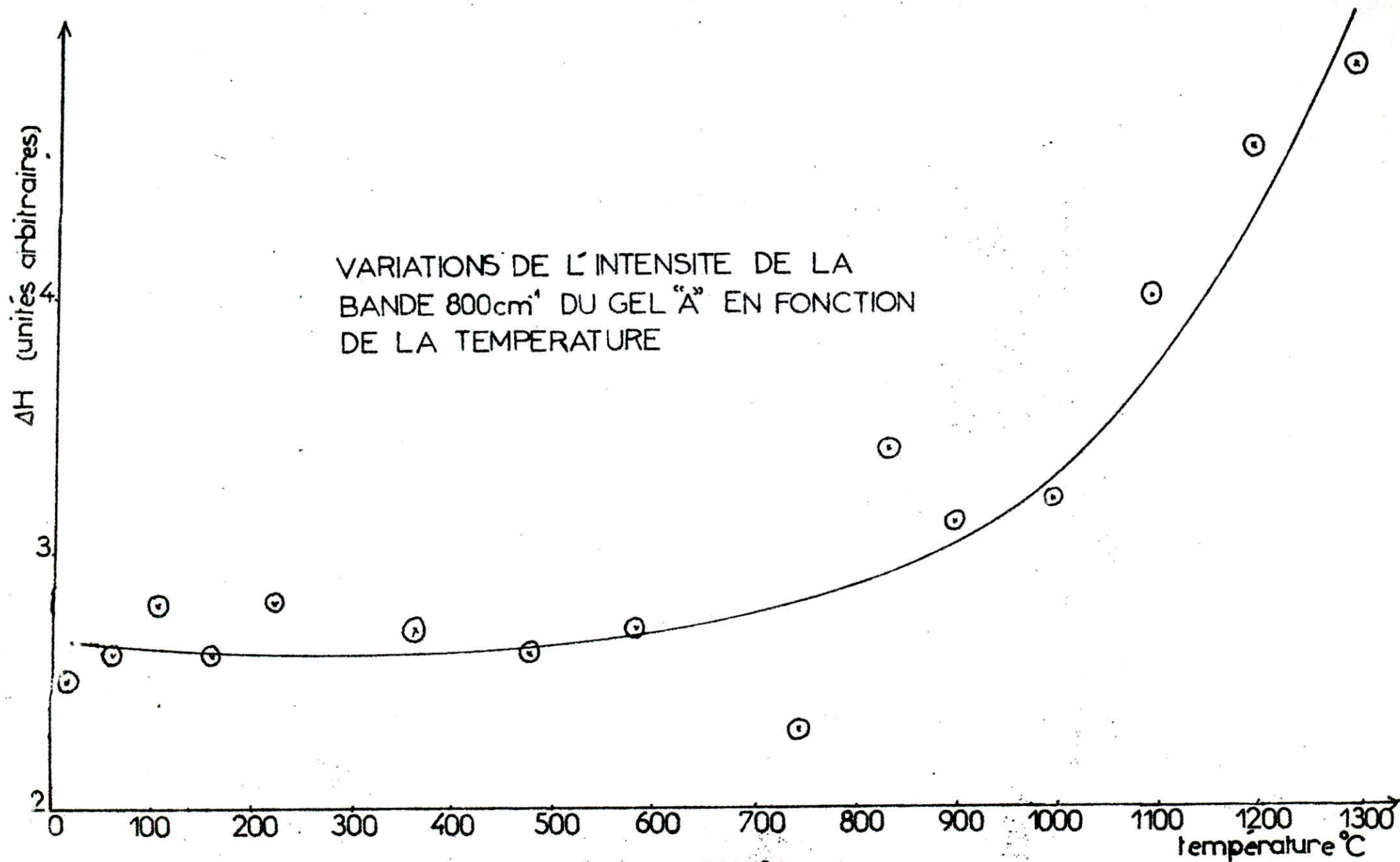


FIG. 31

Cette bande attribuée à la structure anneau du tétraèdre  $\text{SiO}_4$  évolue faiblement avec la température jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ , puis son intensité change brusquement. Donc la déshydratation ou densification au cours d'un traitement thermique, favorise la formation de sites ayant une structure à base d'anneaux de  $\text{SiO}_4$  isolés. On peut dire qu'à la température  $1000^\circ\text{C}$ , il est bien possible le début d'une cristallisation du gel, favorisée par la présence de ces sites.

Tableau n°9 : Evolution de la bande  $800\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température du traitement.

Température( $^\circ\text{C}$ )	20 $^\circ\text{C}$	60,5	110	164	220	367,5	480	585	745	835	900	1000
H(unités arbitraires.)	2,15	2,20	2,35	2,25	2,40	2,35	2,60	2,50	2,10	3,25	3,10	3,20

1100	1200	1300
4,30	4,75	4,90

En conclusion, on dira que l'intensité de la bande 800 dépend des conditions de traitement thermique .

II.5.5.3.6 - Evolution des bandes  $800, 1620,$  et  $3500\text{cm}^{-1}$  en fonction du temps :

On a fait une étude sur l'évolution de certaines bandes d'absorption :  $800, 1620\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{cm}^{-1}$  en fonction du temps, aux températures importantes liées avec l'évolution structurale. Pour la bande  $800\text{cm}^{-1}$ , du fait qu'à partir de la température  $1000^\circ\text{C}$ , l'intensité de cette bande présente une augmentation brusque (voir figure n°30) on a choisi la température  $1300^\circ\text{C}$ . Pour les autres bandes, dues à la présence des groupements OH, on a choisi la température  $406^\circ\text{C}$  à laquelle on voit un très fort changement dans la courbe

de D T G (voir figure n°13) liée avec le dégagement de l'eau constituant. Les résultats obtenus sont résumés dans (voir figure n°32).

L'observation des spectres en fonction du temps, montre que l'intensité de la bande  $800\text{cm}^{-1}$  augmente continuellement avec le temps. En ce qui concerne les autres bandes, leurs intensités diminuent. Pour le temps choisi maximal (8h), la bande  $1620\text{ cm}^{-1}$  est presque aplatie, et la bande  $3500\text{ cm}^{-1}$  est fortement élargie et apparaît comme un épaulement sur le spectre.

#### II.5.5.3.7 -Bandes étrangères :

L'examen des spectres (voir figure n°28 c), montre que des bandes étrangères sont situées principalement aux environs de  $600\text{cm}^{-1}$ . Cette même bande existe dans le spectre du KBr pur (voir figure n°24) : donc elle peut être attribuée à sa présence. Mais on a aperçu qu'elle existe aussi dans le gel lavé avec uniquement de l'eau distillée chaude, et surtout traité à haute température (voir figure n°33). C'est pourquoi on a effectué une étude comparative de trois types de gel :

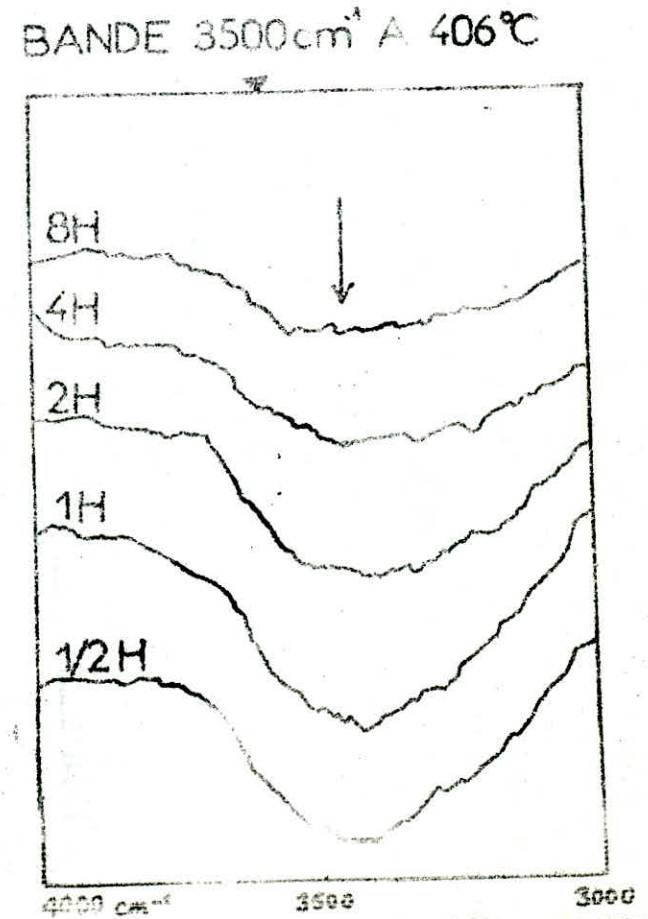
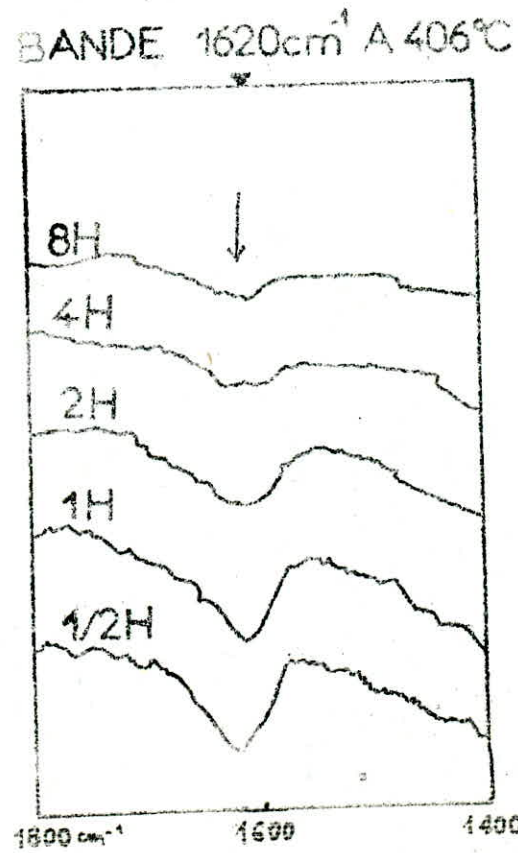
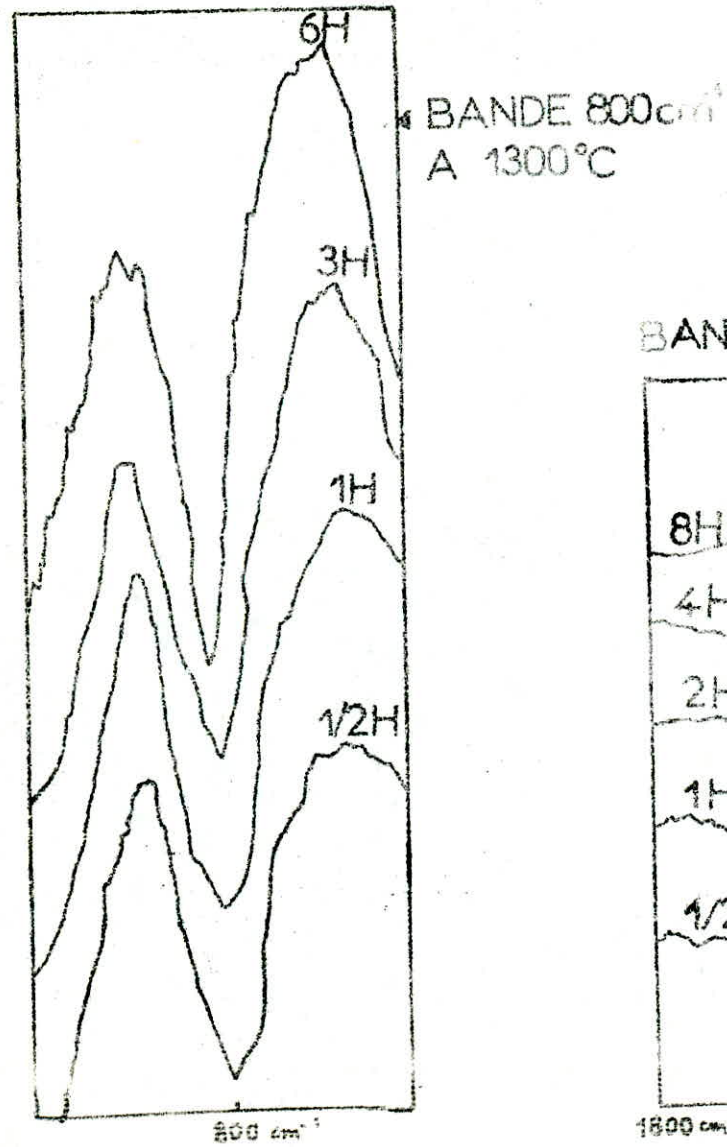
- "A" : gel lavé avec Hcl 15% massique puis avec l'eau distillée chaude.
- "B" : gel lavé avec uniquement par l'eau distillée chaude.
- "C" : gel de silicate de sodium.

#### II. 5.6 - Conclusion :

La spectrométrie infra-rouge permet donc une étude directe de l'eau de constitution sous formes diverses des solides, ainsi que le mode de fixation de ces molécules et les associations qu'elles mettent en oeuvre. En ce qui concerne les vibrations Si-O dans les composés siliciques, le problème consiste à envisager les différentes variétés de cette liaison, comme résultat d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .



FIG.32. EVOLUTION DES DIFFERENTES BANDES EN FONCTION DU TEMPS



SPECTRES IR  
DU GEL "B"

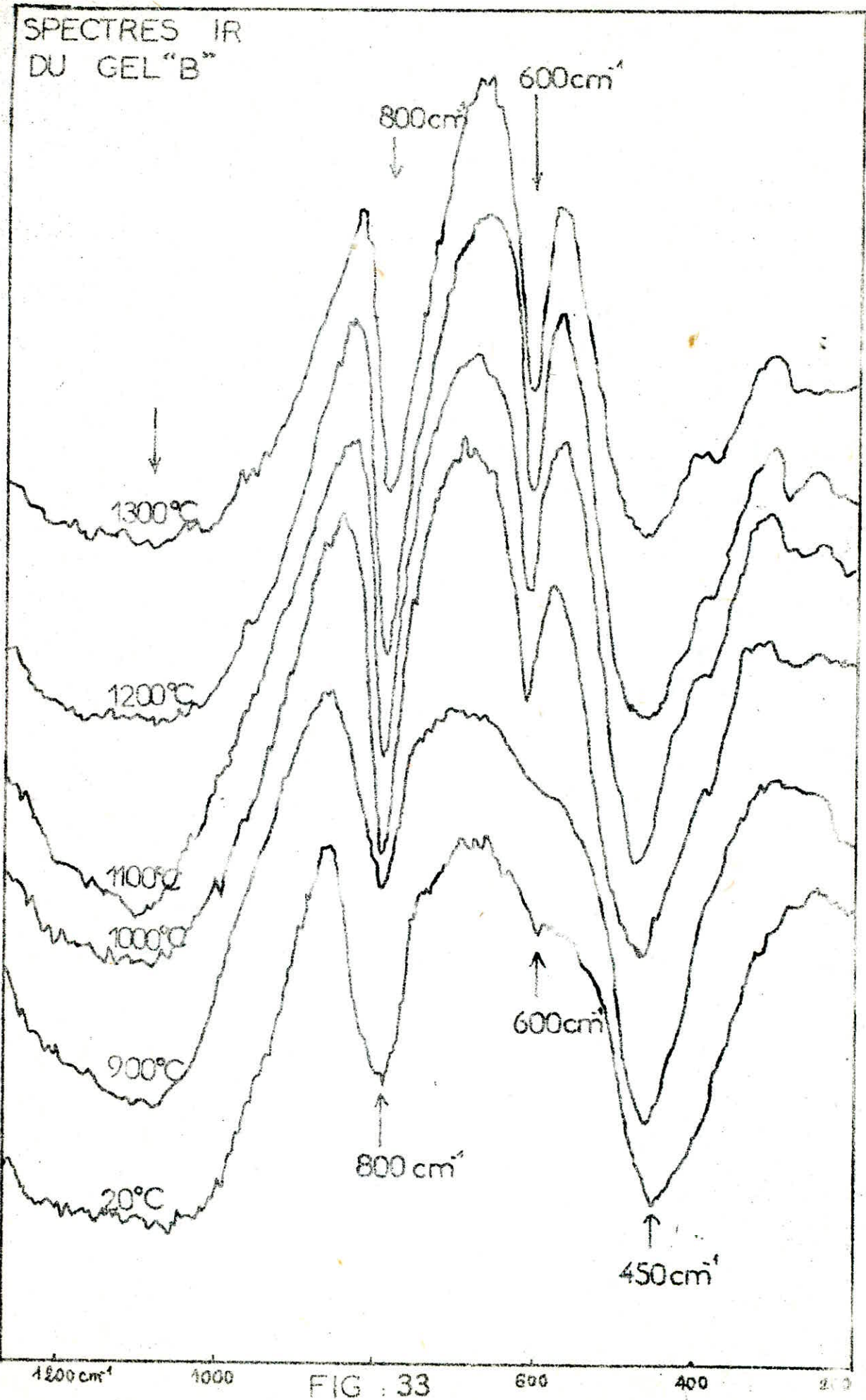


FIG : 33

L'interprétation des spectres, revient alors à rechercher en premier lieu les bandes d'absorption relevant de  $\text{Si O}_4$ , et commune à toutes les variétés et ensuite les caractéristiques variant d'un échantillon à un autre, et provenant des différents types d'enchainements des tétraèdres. D'après nos spectres, on a remarqué que l'augmentation de la température favorise l'extension de la bande  $800 \text{ cm}^{-1}$ , qu'on a attribuée à la présence d'enchainements en anneau du tétraèdre  $\text{Si O}_4$ . On a pensé à subir à notre gel des traitements thermiques dans l'espoir de pouvoir les détecter, du fait que la température provoque un grossissement des agglomérats primaires, et apporte sans doute une plus grande homogénéité dans leur constitution : il en résulte une extension des zones organisées qui peuvent ainsi donner lieu, à une température suffisamment élevée, à un phénomène de cristallisation observable dans les diagrammes R.X. (voir chapitre suivant) .



### II.5.7 - Etude de l'efficacité des sortes de lavage par infra-rouge.

L'examen des spectres d'un gel "B" lavé avec l'eau distillée uniquement (voir figure n°33), nous a montré que la bande étrangère est située principalement aux environs de  $600\text{cm}^{-1}$ , et son intensité augmente avec la température.

La figure n° 34, nous montre la différence entre les spectres d'un gel "A" lavé avec Hcl (15%) puis à l'eau distillée chaude, et ceux d'un gel "B" lavé avec l'eau distillée chaude uniquement.

Tous les deux gels étaient séchés à l'air ambiant pendant 04 jours à la température ambiante ( $20^{\circ}\text{C}$ ).

Afin de voir clairement la différence et l'évolution de la bande étrangère dans les gels "A" et "B", nous avons établi le tableau suivant n°10 représentant les variations d'intensité d'absorption  $H$  de la bande  $600\text{cm}^{-1}$  en fonction de la température d'après les figures n°28 c et 33.

température ( $^{\circ}\text{C}$ )	20 $^{\circ}\text{C}$	900	1000	1100	1200	1300
A : $\bar{H}$ (unité arbitraire)	5	5	5	3	3	4
B : $\bar{H}$ (unité arbitraire)	3	1	21	23	27	28

Tableau n°10 : Variation de l'intensité d'absorption  $H$  de la bande  $600\text{cm}^{-1}$  en fonction de la température.

D'après ce tableau, nous constatons qu'à  $20^{\circ}\text{C}$  et même à  $90^{\circ}\text{C}$ , le lavage par l'eau distillée chaude uniquement semblerait être de même effet que celui par Hcl (15%) puis avec l'eau distillée chaude. Mais à partir de la température

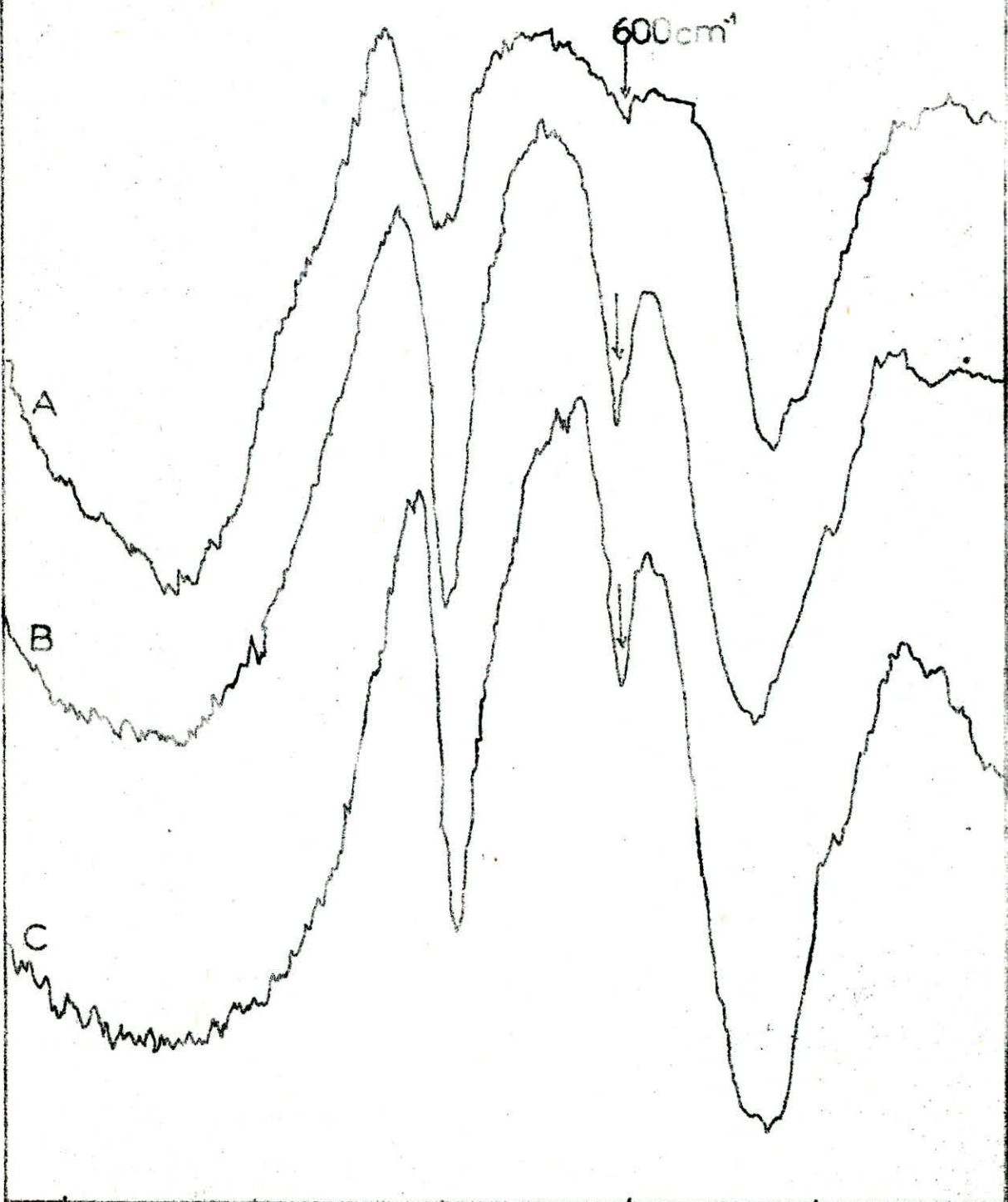
FIG. 34 SPECTRES IR

- A. GEL LAVE AVEC HCl
- B. GEL LAVE AVEC L'EAU DISTILLEE CHAUDE
- C. GEL DE SILICATE DE SODIUM

1000 °C, 2H

600 cm<sup>-1</sup>

TRANSMITTANCE (%)



1200 cm<sup>-1</sup> 1000 800 600 400 200

1000°C, on voit bien la différence entre les intensités de la bande  $600\text{cm}^{-1}$  pour les deux lavages (voir figure n°34). Les intensités d'absorption de la bande  $600\text{cm}^{-1}$  obtenues par un lavage avec l'eau distillée chaude uniquement, sont très grandes devant celles obtenues pour un lavage acide (15%) puis par l'eau distillée chaude.

Il ne faut pas oublier que pour le spectre de  $\text{KBr}$ , il existe une bande située dans la région de fréquence  $600\text{cm}^{-1}$ , qui influera sur l'intensité de cette bande dans le gel "A" ne change pas. Par contre dans le cas du gel "B", On remarque qu'à partir de 1000°C, il y a une assez forte augmentation de cette intensité : ça ne peut pas être dû au  $\text{KBr}$  uniquement, ça peut être expliqué avec la présence de sodium restant inclu dans le gel sous certaine forme, qui apparait bien à température élevée au cours de la déshydratation du gel. Cette conclusion est confirmée par le spectre du gel "C" de silicate de sodium (voir figure n°34), où cette bande  $600\text{cm}^{-1}$  est bien représentée.

#### En Conclusion :

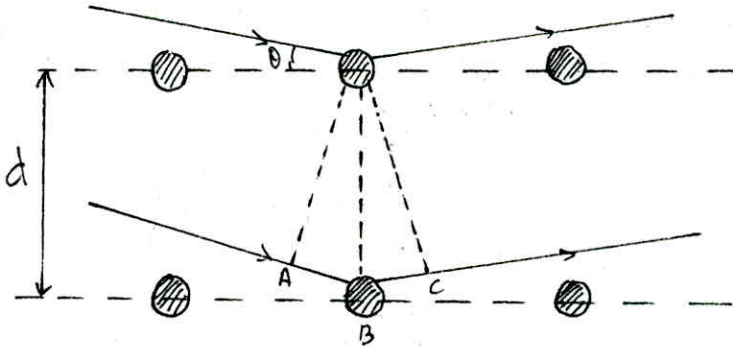
On peut dire que le lavage avec  $\text{HCl}$  15% puis avec l'eau distillée chaude, est plus efficace que celui avec l'eau distillée chaude uniquement. Après le lavage avec l'eau distillée chaude uniquement (Gel "B" il reste toujours les impuretés de sodium, comme résidus du produit de départ (silicate de sodium). Ces impuretés de sodium peuvent être incluses dans le gel sous forme de  $\text{NaCl}$ , obtenues après la neutralisation de silicate de sodium par  $\text{HCl}$  au cours de gélification.



## II.6 Analyse par diffraction au rayon X :

### II.6.1 - Bases théoriques :

Les ondes électromagnétiques ont toutes la propriété de donner des interférences. Considérons un faisceau monochromatique qui frappe obliquement une suite de plans d'atomes, parallèles et équidistants. Chaque atome est capable de diffuser dans toutes directions les ondes incidentes. Si, dans une direction quelconque, les ondes émises par tous les atomes sont en phase il se produira un renforcement mutuel d'intensité. Dans le cas contraire, à cause d'une interférence, on obtiendra une extinction du faisceau. Les faisceaux de diffraction, ne se produisent que pour certains angles. Ces angles de "réflexion sélective" sont obtenus comme l'indique la figure suivante:



La différence entre les chemins optiques des rayons sortant, est égale à  $(AB + BC)$ , ce qui équivaut à  $2d \sin \theta$ ,  $\theta$  étant l'angle d'incidence. Or pour obtenir un renforcement, il faut que cette différence soit égale à un nombre entier de longueurs d'onde :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Cette équation s'appelle la loi de Bragg (1913)

Pour utiliser la méthode de Bragg, on doit disposer d'un cristal bien formé et suffisamment gros. A cause de cette difficulté, on préfère de nos jours, utiliser d'autres méthodes moins exigeantes.

L'une des plus répandues est la méthode des poudres de Debye et Scherrer (1916). La substance en forme de poudre fine, est mise dans un support, et placée sur la trajectoire d'un pinceau étroit de rayons X monochromatiques. Puisque l'échantillon est composé d'un très grand nombre de cristaux minuscules, il y en aura toujours quelques uns dont l'orientation obéit à la loi de Bragg, et qui sont donc capables d'émettre des rayons diffractés. A chaque plan du cristal, correspond un cône de rayons diffractés, ayant pour axe la rayon incident, qui est enregistré. (27p 101, 102)

### II.6.2 - Technique utilisée :

Nous avons utilisé un diffractomètre dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Marque T.U.R
- Rayonnement Cu K

échantillon en poudre très fine

les résultats de rayons X, nous ont été communiqués.

### II.6.3 - Résultats et interprétation :

On a examiné la cristallisation et respectivement l'évolution des phases cristallines au cours d'un traitement thermique, de 900°C à 1300°C, pendant 2 heures, du gel de silice type "A" lavé avec HCl (15%) puis avec l'eau distillée chaude, du gel de silicate de sodium dont lequel le rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  est 3,2 identique à celui de la solution de silicate de sodium du départ, et de la silice pure en poudre.

D'après les diffractogrammes (voir figure n°35) du gel type "A", on remarque à 900°C, une image diffusée d'un motif de cristallisation. Avec l'augmentation de la température, cet motif donne naissance à une idée d'un pic de cristallisation, qui devient bien visible à partir de 1000°C. Ce fait est lié avec un début de cristallisation, qui jusqu'à 1300°C, n'apparaît pas être bien achevée, pour le temps de traitement choisi.

Au contraire dans le cas du gel de silice, type "B", la cristallisation apparaît bien visible, même à la température de 900°C (voir figure n°36)

La phase unique à cette température est la cristobalite C, avec ses pics ( $d = 4,06$ ;  $\theta = 10,92$ ) et ( $d = 2,47$ ;  $\theta = 19,12$ ). A 1000°C, c'est le début de cristallisation des tridimites, qui augmente avec la température de traitement confirmé par l'évolution du pic dont les valeurs sont  $d = 4,29$  et  $\theta = 3,13$  environ. Dans ce cas le gel subit une tridimisation partielle au cours du traitement thermique, et les phases finales sont la cristobalite et la tridimite.

D'après les spectres II (voir fig 33), une bande étrangère due à la présence des impuretés dans le gel "A" a été distinguée. Ces impuretés ne peuvent être alcalins du au sodium restant inclus dans le gel à partir de la solution initiale de silicate de sodium.

On peut conclure que la présence de sodium comme impureté dans le gel de silice, provoque une cristallisation et en même temps une diminution de la

FIG. 35. DIFFRACTOGRAMME Rayon X  
DU GEL "A" POUR DIFFERENTES  
TEMPERATURES .

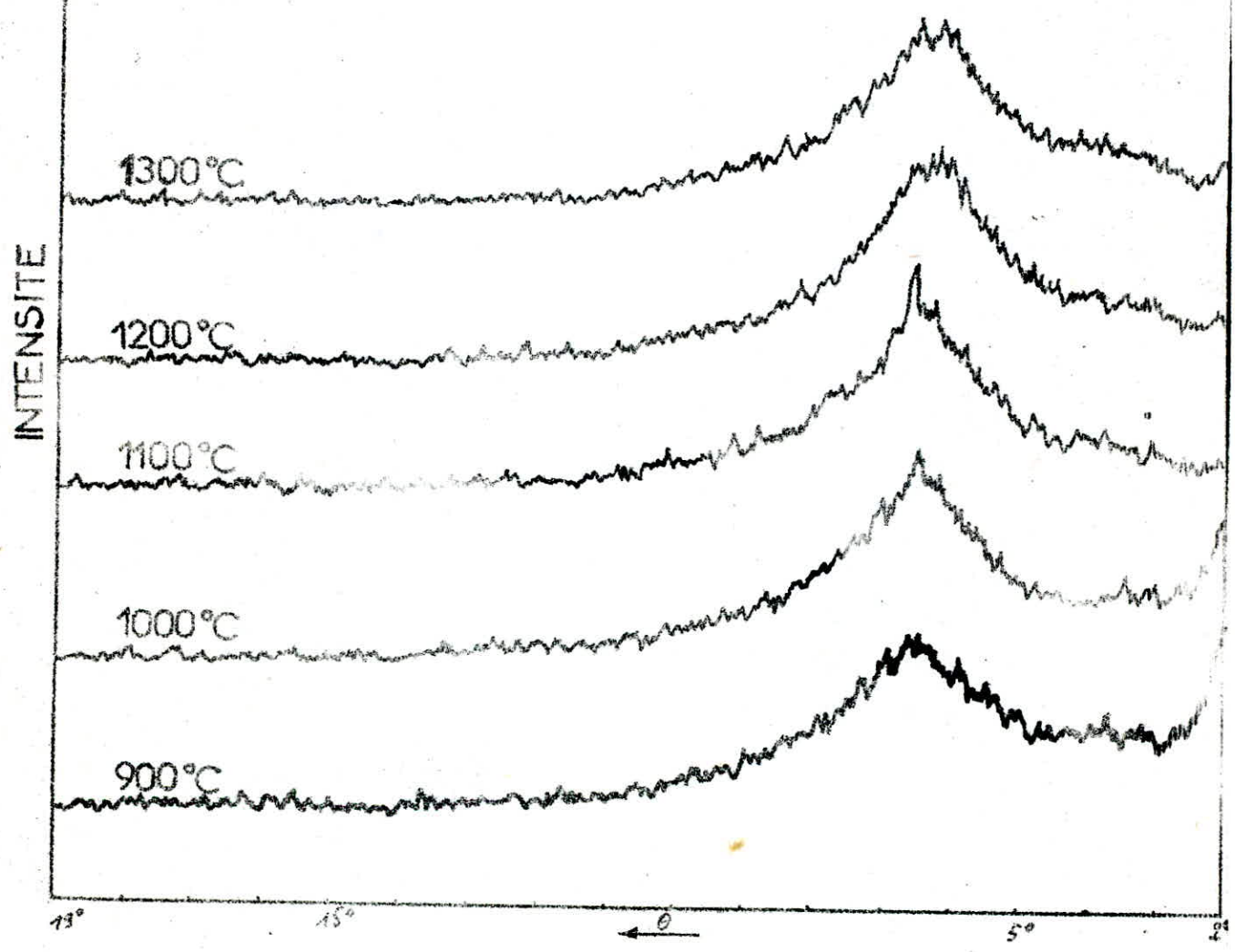
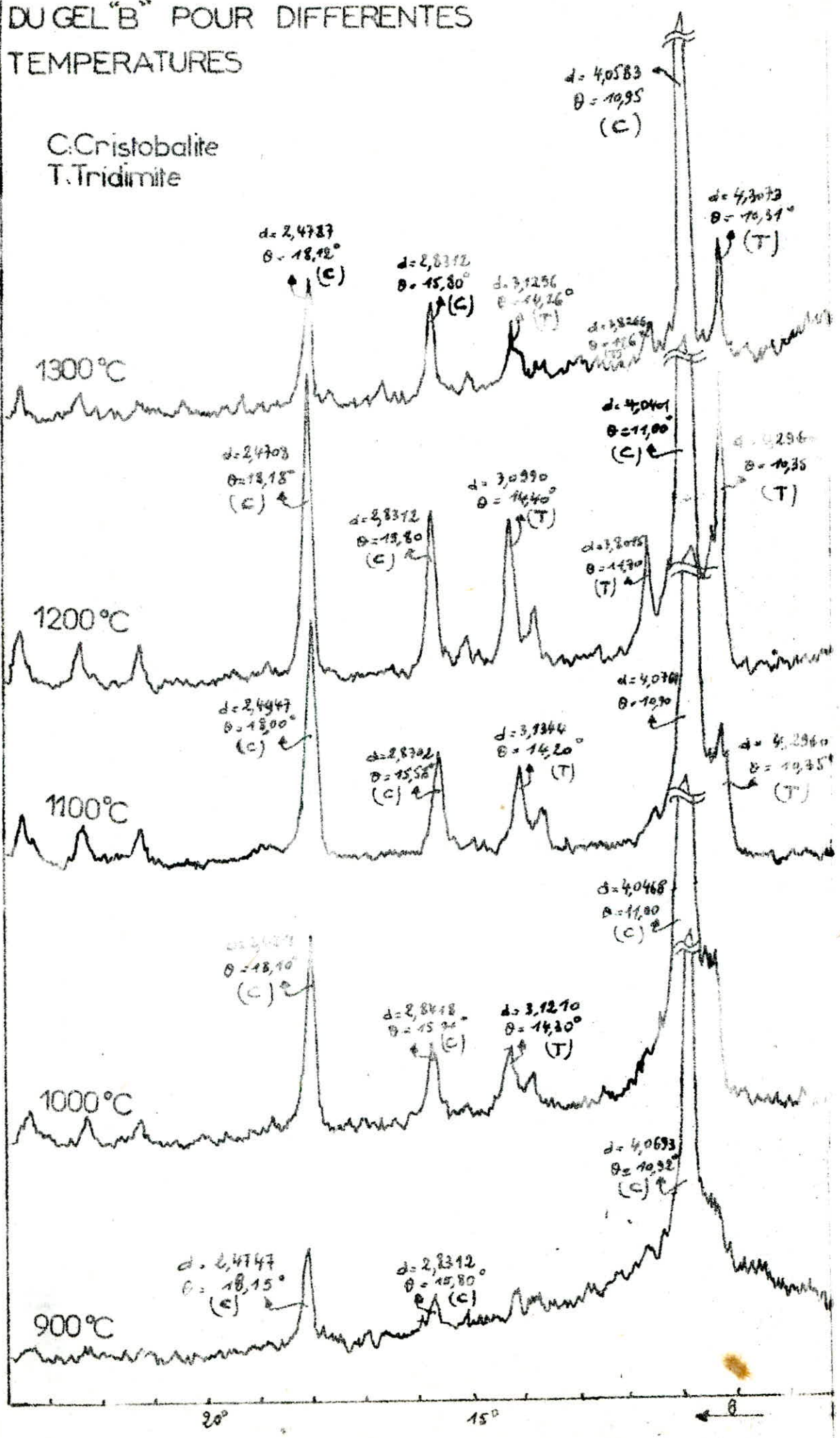




FIG. 36. DIFFRACTOGRAMMES Rayon X  
DU GEL "B" POUR DIFFERENTES  
TEMPERATURES

C. Cristobalite  
T. Tridimite

INTENSITE



température du début de cristallisation.

Dans le cas du gel de silicate de sodium (voir figure n°37), où le sodium est un composant (environ 25%) de ce dernier : Il change l'ordre d'apparition des phases du fait qu'à la température 900°C, les phases cristallines présentées sont  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  et tridimite; mais avec l'augmentation de la température

la tridimite commence à disparaître en donnant lieu à  $\text{SiO}_2$  monocline à la température 1100°C. A cette même dernière température, la cristobalite commence à apparaître. En montant la température jusqu'à 1200 et 1300°C, la phase cristobalite est la phase principale avec des traces de la tridimite.

Dans ce cas, l'ordre de cristallisation des phases, est assez différent par rapport à celui du gel de silice "B" où le sodium est présenté comme dérivé

Donc la présence du sodium comme composant, change complètement le mode de cristallisation.

En ce qui concerne la silice pure en poudre (voir figure n° celle-ci ne change pas les phases de cristallisation avec la température du traitement

La phase ionique c'est le quartz qui est présent à toutes les températures. Les résultats de R.X sont résumés dans le tableau n° 11.

Récapitulation :

Produits	Temps	Température (°C)	Distance inter-rétroscopique.	angle de diffraction	forme cristalline
silice en poudre	2H	1000	4,2462	10,44°	Q
			3,3442	13,30°	
			2,4551	18,30°	
			2,2791	19,78	
		1300°C	4,2542	10,46	Q
			3,3510	13,35	
			2,4551	18,30	
			2,2780	19,77	
gel de silice type A	2H	900-1300°C	-	-	-



FIG. 3Z DIFFRACTOGRAMMES Rayon X  
DU GEL DE SILICATE DE SODIUM  
POUR DIFFERENTES TEMPERATURES

T: Tridimite  
C: Cristobalite

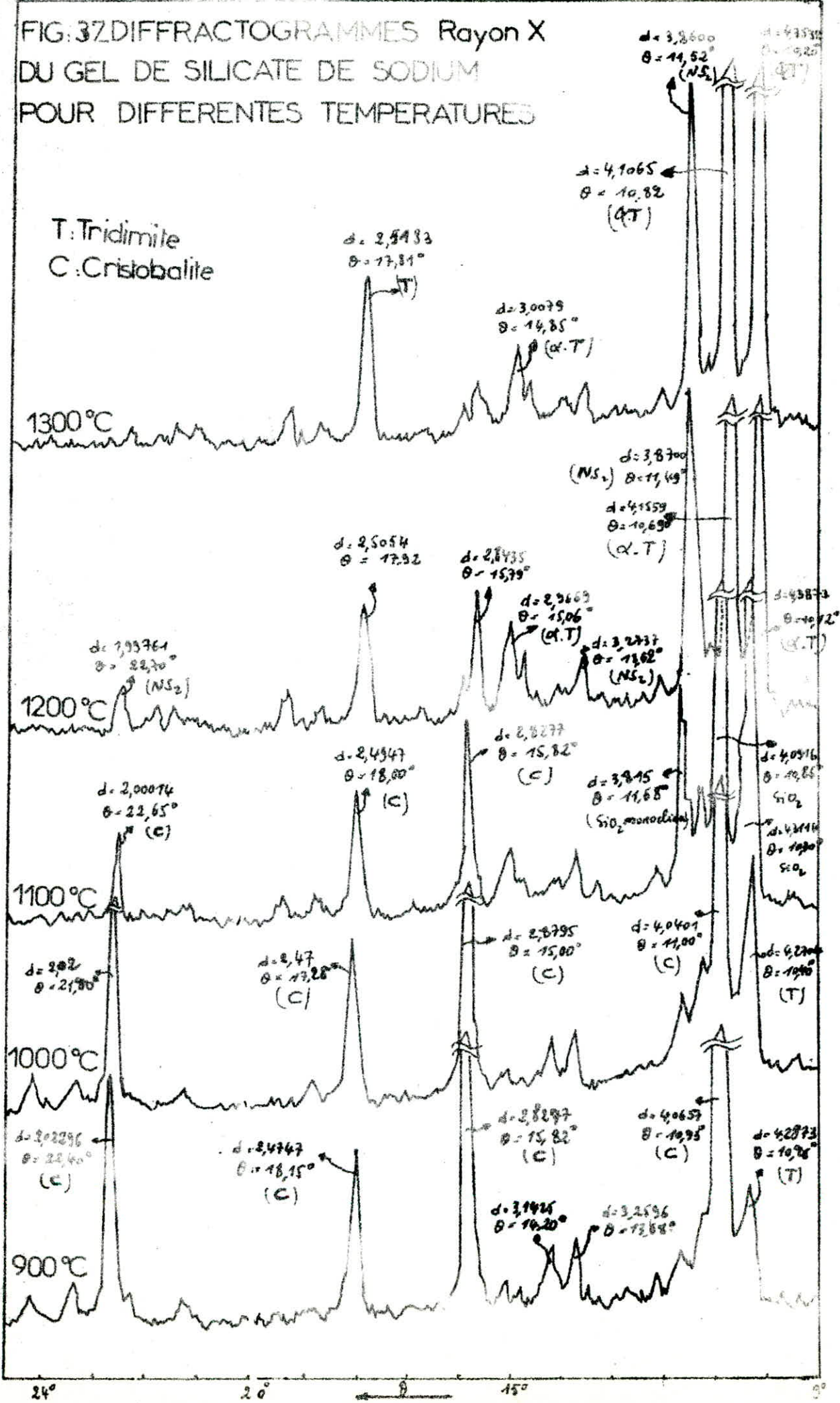
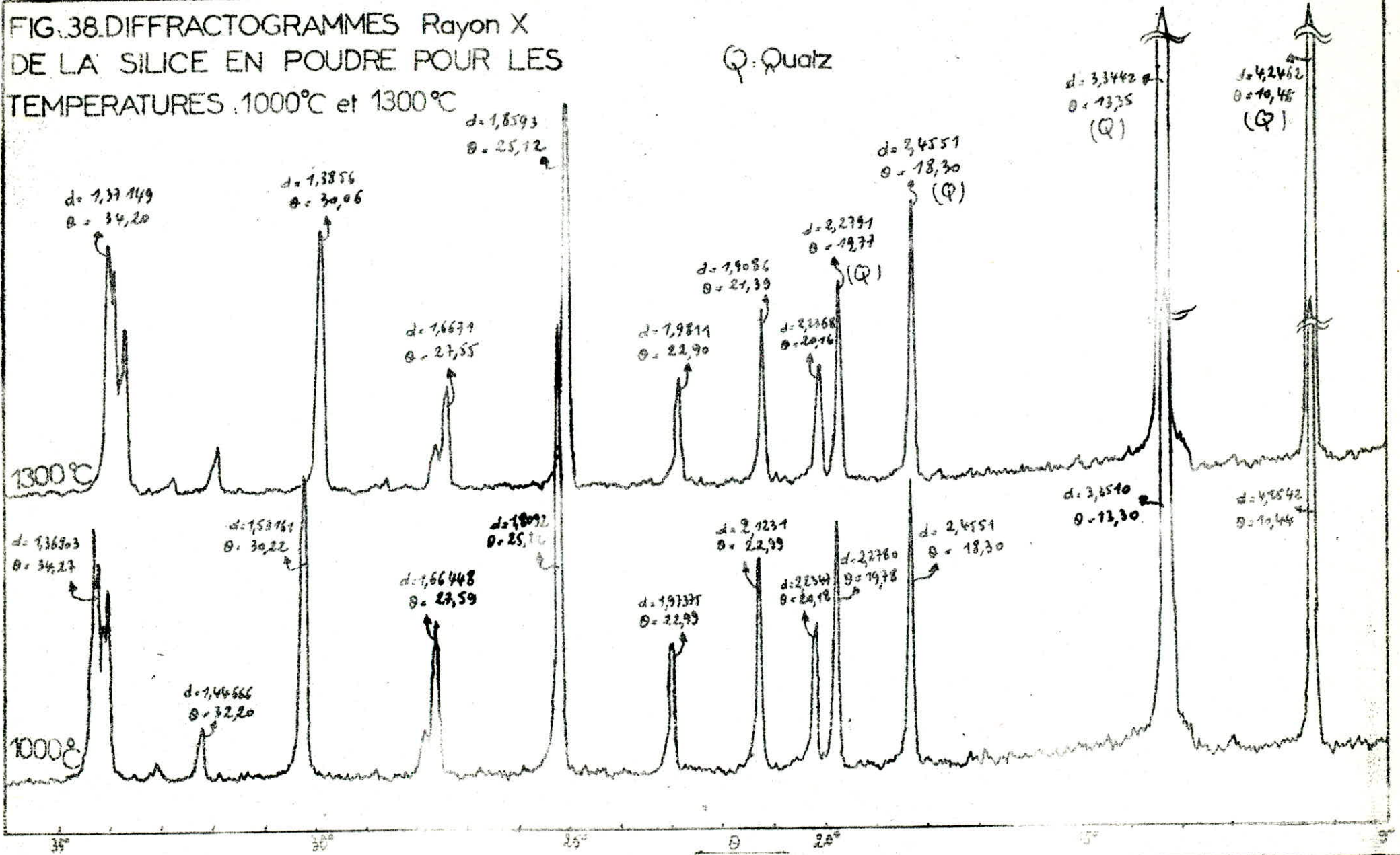




FIG. 38. DIFFRACTOGRAMMES Rayon X  
DE LA SILICE EN POUDRE POUR LES  
TEMPERATURES 1000°C et 1300°C

Q: Quartz

INTENSITE



gel de silice type B		900°C	4,0693	10,92	C
			2,8312	15,80	
			2,4747	18,15	
		1000	4,0468	11,00	C
			3,1210	14,30	T
			2,8418	15,74	C
			2,4813	18,10	C
2H	1100	4,2960	10,35	T	
		4,0767	10,90	C	
		3,1344	14,20	T	
		2,8702	15,58	C	
		2,4947	18,00	C	
		1200	4,2960	10,35	T
			4,0401	11,00	C
			3,8015	11,70	T
			3,0990	14,40	T
			2,8312	15,80	C
			2,4708	18,18	C
2H	1300°C	4,3073	10,31	T	
		4,0583	10,95	C	
		3,8266	11,60	T	
		3,1296	14,26	T	
		2,8312	15,80	C	
		2,4787	18,12	C	
gel de silicate de sodium		900°C	4,2873	10,25	T
			4,0657	10,93	C
			2,8277	15,82	C
			2,4747	18,15	C
			2,02296	22,40	C
		1000°C	4,2704	10,40	T
			4,0401	11,00	C
			2,8795	15,00	C
			2,47	17,28	C

1100°C	4,3114	10,30	SiO <sub>2</sub>
	4,0916	10,86	SiO <sub>2</sub>
	3,815	11,68	SiO <sub>2</sub>
	2,8277	15,82	C
	2,4947	18,00	C
	2,00014	22,65	C
1200°C	4,3873	10,12	X.T
	4,1559	10,69	X.T
	3,8700	11,49	NS <sub>2</sub>
	3,2737	13,62	NS <sub>2</sub>
	2,9669	15,06	XT
	1,99761	22,70	NS <sub>2</sub>
1300°C	4,3532	10,20°	.T
	4,1065	10,82	.T
	3,8600	11,52	NS <sub>2</sub>
	3,0079	14,85	.T
	2,5183	17,81	(T)

#### II.6.4 - Conclusion :

L'étude de cristallisation du gel en fonction de la température par la diffraction de rayon X, a mis en évidence que la cristallisation est fortement influencée par la présence des alcalis dans le gel.

Une certaine concentration des alcalis (sodium) dans le gel même comme impuretés provoque une devitrification et en même temps diminue la température de cristallisation d'un gel de silice. Quand la concentration en alcalis est plus importante comme dans le cas du gel de silicate de sodium où H<sub>2</sub>O est un composant, elle change complètement l'ordre de cristallisation des phases.

Dans le cas du gel "A" traité jusqu'à 1300°C, la cristallisation n'apparaît pas bien et elle est à l'état du début d'ordre et la structure du gel reste amorphe.

Au contraire dans le cas du gel "B" où les alcalis sont présentés comme impuretés même à la basse température (900°C) la cristallisation apparaît bien, et avec l'augmentation de la température, cette dernière évolue fortement. Donc pour transformer un gel de silice en verre de silice, il faut éviter la présence d'impureté de sodium.



II.7 - Conversion du gel mixte du système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  en verre

II.7.1- Préparation du gel monolithique :

Le gel a été élaboré par destabilisation d'une solution de 15% massique de silicate de sodium, dans laquelle on a introduit une solution d'acide borique 5% dans le but d'avoir un gel monolithique de composition suivante % massique =  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

20%      20%      60%

Pour cela, on a pris une quantité donnée de silicate de sodium que nous avons diluée de manière à obtenir une concentration qui favorise une bonne gélification. On a ajouté à cette dernière, une solution d'acide borique 5%, tout en agitant magnétiquement.

Le gel partiellement formé est resté pendant deux semaines auxquelles il s'est durci et séché.

II.7.2-Etude de la conversion d'un gel et d'un mélange vitrifiable en verre

II.7.2.1 - Par la méthode ATD :

Dans le but de comparer les préparations du verre : par voie du gel et par voie classique (fusion d'un mélange vitrifiable en poudre de même composition que le gel), on a procédé à une analyse thermique différentielle des produits de départ : Gel et mélange en poudre. Les résultats de l'ATD et en même temps de la DTG, sont représentés sur les figures n°      et      . En étudiant le thermogramme du gel (voir figure n°      ), on remarque un immense effet endothermique sur la bande d'ATD dont le maximum est à 140°C, qu'on peut attribuer au dégagement de l'eau absorbée physiquement. Respectivement, on voit en même temps un très fort changement dans le poids de l'échantillon, présenté par la DTG. La pointe sur la courbe ATD aux environs de 400°C, est liée avec le dégagement des groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$ ; le dernier effet de dégagement de l'eau est situé à 615°C. L'effet endothermique ayant pour

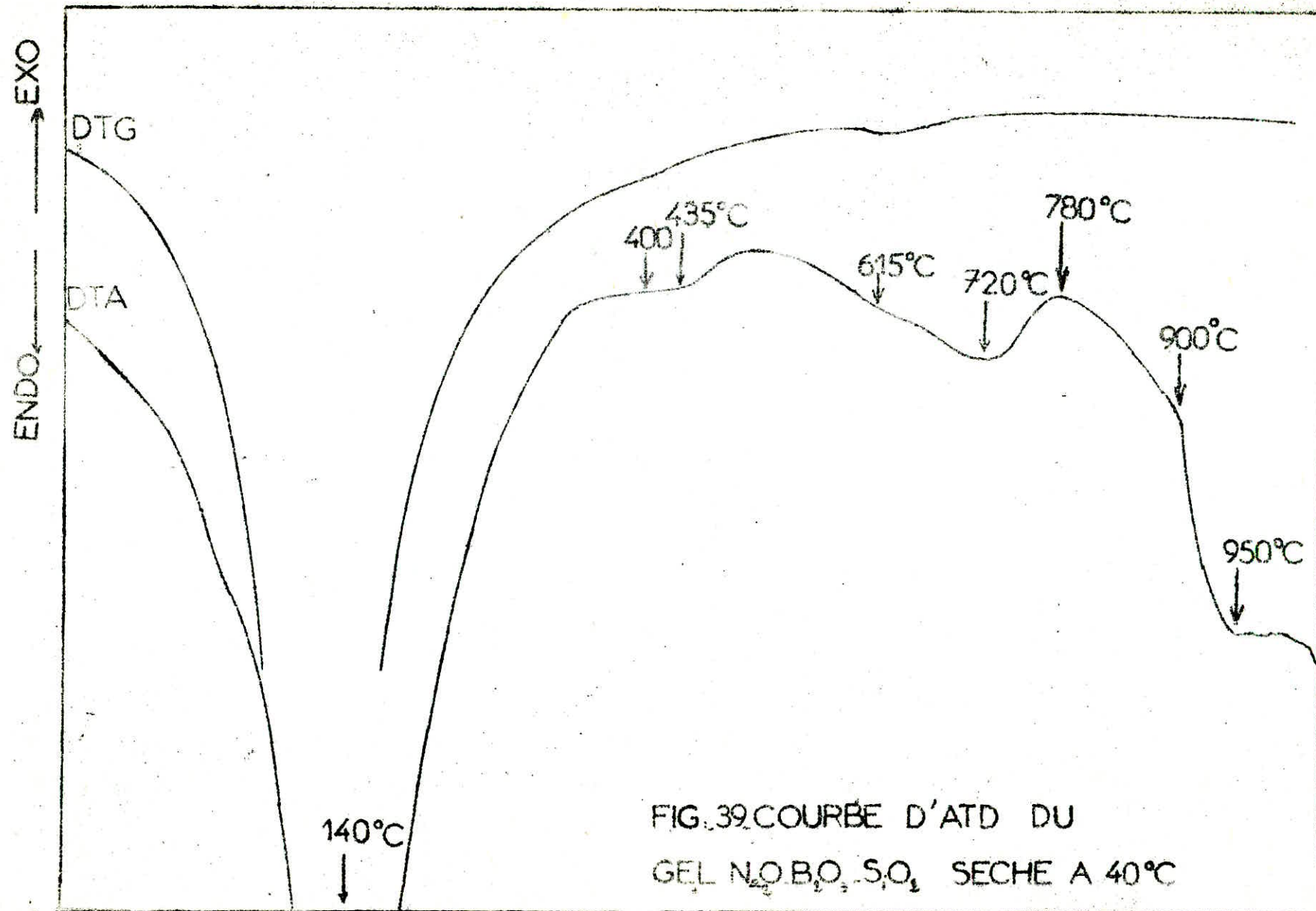


FIG. 39. COURBE D'ATD DU  
 GEL  $N_2O.B_2O_3.S_2O_8$  SECHE A  $40^\circ C$

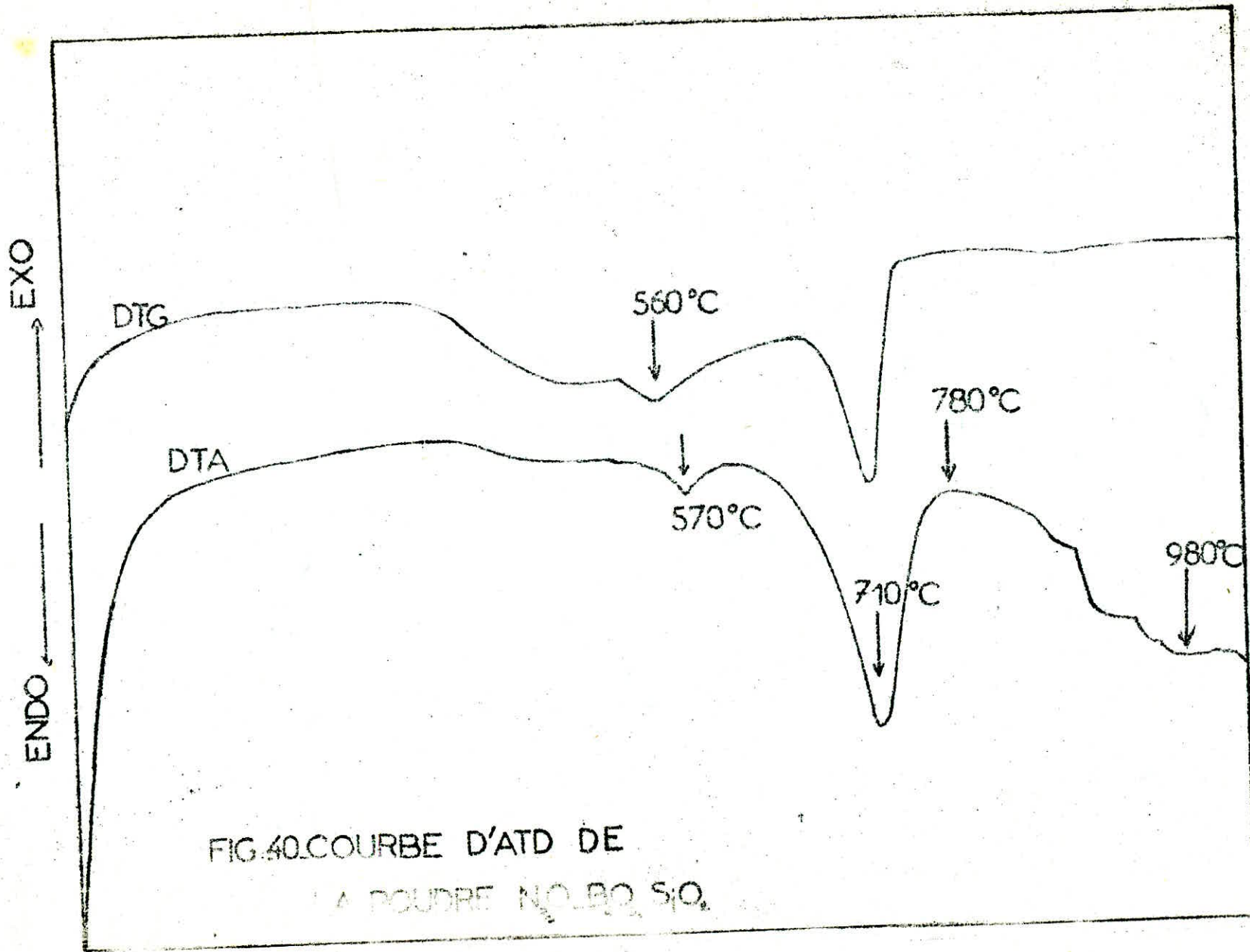


FIG.40.COURBE D'ATD DE  
LA POUDRE NO. 60, SiO<sub>2</sub>



maximum à 720°C, est lié avec le début de fusion qui précède la cristallisation dont le maximum est à 780°C. Jusqu'à 900°C, on a fusion et cristallisation. A partir de 900°C, la courbe ATD représente un effet endothermique fort lié à la fusion du gel dont sa conversion en verre est terminée à 950°C.

Pour la courbe ATD et DTG dans le cas du mélange en poudre de même composition que le gel (voir figure n° ), à par l'effet endothermique de dégagement de l'eau absorbée, on voit deux pics dont les maximums sont situés à 570°C et 710°C, liés avec la décomposition des composants du mélange ( carbonate de sodium, acide borique) auxquels correspondent des pertes de masse sur la courbe DTG. Pour l'effet endothermique à 710°C, on ne peut pas le lier à la fusion du mélange uniquement parcequ'il est accompagné d'un fort pic de perte de masse sur la courbe DTG, dans ce cas la fusion du mélange commence à 780°C. Donc la température de début de fusion du mélange en poudre est plus grande par rapport à celle du début de fusion de gel (moins de 720°C).

II.7.2.2 - Par la méthode visuelle à différentes températures :

On a fait subir au gel des traitements thermiques pour le transformer en verre. Les températures choisies de traitement sont : 700°C, 750°C, 800°C, et 900°C.

A 700°C, on a fait une évolution de traitement du gel en fonction du temps 5, 10, 25 min. A 5 min, le gel traité montre une transformation en verre reliée en même temps avec une cristallisation superficielle des grains d'échantillon. Avec le temps, cette cristallisation évolue, et l'épaisseur des couches cristallisées augmente. Pour un temps de traitement constant 10min, l'évolution du traitement du gel pour des températures croissantes : 700, 750, 800 et 900°C, montre que plus la température augmente, plus la cristallisation s'accélère. A 800°C, la surface du gel est complètement cristallisée, et à 900°C le gel transformée en verre est fondu .

II.7.2.3 - Par la fusion :

Pour comparer la fusion, on a fait simultanément une transformation en verre d'un gel et d'un mélange vitrifiable de composition identique à celle du gel.

La température était 900°C pendant 15mn. On a remarqué que la phase de fusion du gel est plus accélérée par rapport à celle de la poudre vitrifiable: ça veut dire que le gel est plus fondu à cette température et la vitesse de fusion est plus grande.

II.7.3 - Conclusion :

Les courbes AFD confirment bien l'un des avantages de préparation du verre par voie du gel : c'est à dire diminution de la température de fusion. En même temps, cette conclusion est confirmée par les essais de fusion du gel et de poudre de même composition que ce dernier, pour un temps de traitement identique.



## -oOo- Conclusion générale -oOo-

Les recherches effectuées dans le cadre de ce projet de fin d'études étaient consacrées à l'étude de la structure et de la texture des gels monolithiques à base de silice, en fonction de la température de tarissement.

Les gels monolithiques ont été préparés par la méthode de destabilisation d'une solution colloïdale de silicate de sodium à l'aide d'un acide (acide chlorhydrique et acide borique).

L'évolution de la structure du gel de silice, a été suivie au moyen de la spectroscopie infra-rouge de transmission sur pastille de KBr, et de la diffraction de rayons X.

L'étude par la spectroscopie infra-rouge, a montré une évolution on de de la structure du gel de silice aux températures plus élevées, qui tend vers celle d'un verre de silice avec les bandes identiques: la bande à  $1080\text{cm}^{-1}$  due à la vibration d'allongement assymétrique de la liaison Si - O - Si; la bande à  $880\text{cm}^{-1}$  reliée à la structure en anneaux des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ; la bande à  $450\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de déformation des liaison Si-O-Si; la bande située à  $950\text{cm}^{-1}$  dont l'intensité diminue lorsque la température augmente: Cette bande est due à la vibration de la liaison Si-O, et elle associée avec la bande à  $540\text{cm}^{-1}$  liée avec la déformation de la liaison Si-O. Il est probablement possible que dans le cas du gel de silice obtenu à la base de silicate de sodium, les bandes à  $950\text{cm}^{-1}$  et  $540\text{cm}^{-1}$  sont associées à l'existence de l'oxygène non portant, et dues à la présence du sodium. Après le lavage du gel, les oxygènes non portants sont liés aux groupements hydroxyles. L'intensité de la bande  $950\text{cm}^{-1}$  diminue parcequ' au cours de la déshydratation, les groupes hydroxyles s'éliminent, et elle disparaît totalement à  $1000^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$  puisqu'il se produit alors la polycondensation de ces groupements qui crée de nouveaux ponts silozanes Si-O-Si ou des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  isolés responsables de la bande  $800\text{cm}^{-1}$  dont l'intensité augmente brusquement à partir de  $1000^\circ\text{C}$ . Donc la déshydratation favorise la formation des sites ayant une structure en anneau de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  isolés. On peut conclure qu'à la température de  $1000^\circ\text{C}$ , il est bien possible le début d'une cristallisation du gel due à la présence de ces sites et confirmées sur les clichets de R.X. (gel type "A").

La présence de sodium comme impureté inclu dans la structure du gel (gel type "B"), favorise la cristallisation, et en même temps il diminue la température du commencement de la cristallisation qui 'est au dessous de  $900^\circ\text{C}$ . La phase principale au cours de dévitrification est la cristobalite. Donc la sorte du



lavage influe fortement sur la cristallisation du gel.

La déshydratation du gel de silice a été suivie par les méthodes d'ATD et thermogravimétrie à l'atmosphère ambiante. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence les phénomènes d'élimination de l'eau sous formes diverses au cours de traitement thermique déjà décelés par la spectroscopie infra-rouge. La première perte pondérale entre 25° et 200°C, correspond au départ de l'eau moléculaire absorbée physiquement à la surface du gel. Entre 200° et 500-600°C, on a noté une déshydroxylation. Au delà de 600°C, la déshydroxylation se poursuit faiblement jusqu'à des températures plus élevées.

L'évolution texturale du gel de silice a été suivie en fonction de la température. Les techniques utilisées ont été : la surface spécifique par adsorption de benzène sur le gel, et la masse volumique par la méthode d'Archimède .

On a remarqué que plus la température de traitement augmentait, plus la surface spécifique diminuait : cela peut être expliqué par le fait que plus on s'approche de la température de frittage, on tend à avoir une fusion superficielle de notre gel : ce qui aura pour conséquence la fermeture des pores: Si on compare les surfaces spécifiques à 1000°C du gel "A" ( $430,4 \text{ m}^2 / \text{gr}$ ) et du gel 5B" ( $33,9 \text{ m}^2 / \text{gr}$ ), on constate une grande différence. La raison admise pour expliquer cet effet est que l'impureté (dans ce cas le sodium, agit sur la mobilité des éléments du réseau, et elle déplace le début de frittage. Tout en influant sur son évolution.

La courbe de variations de la masse volumique en fonction de la température présente une analogie avec celle de déshydratation en présentant les mêmes zones de changement. A partir de 600°C, la masse volumique varie faiblement avec la température, et atteint la valeur  $2,25 - 2,30 \text{ gr/cm}^3$ .

Au cours de traitement thermique, la structure des gels tend progressivement vers structure du verre.

L'eau et d'autres produits instables sont éliminés, et les oxygènes non pontants sont disparus. Pendant la conversion des gels en verre, il faudrait prendre des précautions pour éviter la dévitrification.

Les essais sur la fusion comparative d'un gel et d'un mélange en poudre de même composition dans le système  $\text{Na}_2 \text{O}-\text{B}_2 \text{O}_3-\text{SiO}_2$ , ont montré l'un des plus grands avantages de la méthode de préparation du verre par voie de gel, c'est à dire une diminution de la température de conversion du gel en verre.

- 1) R.K. ILLER  
the chemistry of silica, John Willey et 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. PHALIPPOU -  
" Synthesis of glasses from gels : the probleme 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. PRASSAS, J. PHALIPPOU et J. J. ZARZYCKI  
" Glastechnische Berichte, 55K (1983) Bd 1  
XIII Internationaler Glaskongre B  
4 - Bis. 9 Juillet 1983 Hamburg, P 542 - 547
- 8) F. PANCAZZI, J. PHALIPPOU, F. SONNENTINO, and J. ZARZYCKI -  
"Journal of non - crystalline solids, volume 63, 1984  
page : 81 - 92.
- 9) R. JADRA, J. PHALIPPOU, M. PRASSAS, J. ZARZYCKI -  
"Journal de chimie physique 78, 1981, n°10,  
page : 777 - 780
- 10) H. TONGE, G.S. MOORE, J.D. MACKENZIE -  
"Structurale developments during the gel to glass  
transition  
"Journal of non-crystalline solids, 63,(1984),95-103

- 11) ZHU CONGSHEEN, HOU LISONG, GAN FUXI, Jiang ZHONGHONG  
 "Low temperature synthesis of  $ZrO_2 - TiO_2 - SiO_2$  glasses  
 by the sol-gel méthode, 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,  
 105-115.
- 12) B.YOLDAS - Modification of glass by non-compositional variation  
 in the ultrastructure,  
 Glass technische Berichte, 55K (1983), Bd 1,  
 XIII internationaler glaskongres, 9 juillet 1983,  
 Hambourg, 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),  
 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), 1980-1988
- 16) P. WHITTIER - "Raffinage et génie chimique, tome I  
 Edition technip (1972).
- 17) G. LUIDEN - "Principes des techniques d'analyse, volume 2
- 18) J.L. GINOUX - Méthode de calcul des quantités adsorbées dans  
 un appareil manométrique.
- 19) S.E. CHITOUR - "Chimie des surfaces et introduction à la  
 catalyse, 2ème édition 1981.
- 20) S.J. GREGG and K.S.W. SING,  
 " Adsorption surface area and porosity, 1967  
 Academic press LONDON.



- 21) A.D. GROSS - Introduction à la pratique de la spectroscopie infra-rouge  
Edition Aroulay, Paris, 1967.
- 22) D.K. WOOD, E.M. Rabinovich, D.W JOHNSON, J.R, J.B MAC CHESNEY, and  
E.H VOGEL - "préparation of high silica glasses from colloidal  
gels, III, Infrared spectrophotometric studies,  
Journal of the American ceramic society, volume  
66n°10 (1983), 693 - 699
- 23) M. DECOMPTIGNES; J. PEALIEPOU, J. ZARZYCKI  
"Synthésis of glasses by hot - pressing of gels,  
Journal of materials sciences, 13 (1978), 2605-  
2618.
- 24) MASAYUKI HOGANI and YOSHIRO HORIYA - glass formation through hydrolysis of  
 $Si(O\frac{1}{2}C_2H_5)_4$  with  $Me_4OH$  and  $HCl$  solution, journal of non - crystalline solids)  
37 (1980), 191 - 201
- 25) MASAYUKI YAMENE and TAKUO KOJI - LOW  
"température synthésis of non crystalline solids of  
the système  $SrO - SiO_2$  .  
Journal of non crystalline solids, 44(1981), 181-191
- 26) TAKASHI HAYASHI, HAJIMA SAITO -  
"préparation of  $CaO - SiO_2$  glasses by the gel  
Method, journal of materials science, 15(1980),  
1971 - 1977.
- 27) W.J POPIEL : Propriétés de la matière. (1981).

