

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

# PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

INFLUENCE DES MODES DE  
PREPARATION ET TRAITEMENT  
THERMIQUE SUR LA TEXTURE ET  
LA STRUCTURE DU GEL DE SILICE

Proposé par :  
Liakov D.

Etudié par :  
Mezerreg Y.

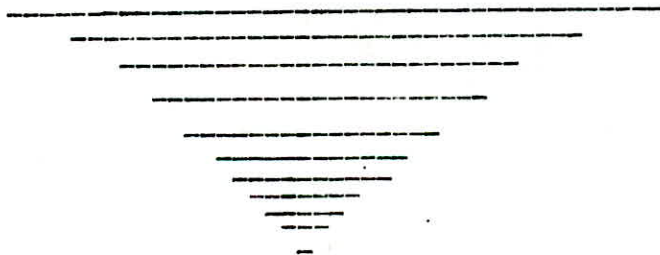
Dirigé par :  
Liakov D.



PROMOTION: Janvier 84

-oOo-   ) E D I C A C E S -oOo-

Je dedie ce modeste travail,  
a mes très chers parents.  
A ma soeur FATIMA, a mes freres,  
et mes belles soeurs.  
Et a tous ce qui me sont chers (es).



- // )) E M E R C I E M E N T S -  
// (( -----

Que tous les professeurs qui ont participé à ma formation et qui m'ont toujours prodigués leurs conseils avec générosité et bienveillance veuillent bien trouver ici, l'expression déférentes de ma profonde gratitude.

Ma reconnaissance va surtout à mon Promoteur, Monsieur LIAKOV Maître de Conférence à l'E.N.P.A pour m'avoir proposé ce sujet et des conseils qui m'a donné.

Ma reconnaissance va également à Madame IGUERSIRA, Responsable du Laboratoire de Recherche et du Développement de la P.C.A. Lavigérie et à Monsieur CHERIF ABDELWAHAB de la (Ex SONAREM) de BOUMERDES ainsi que pour Monsieur BOUALEM ~~MA~~ du C.N.E.

Je remercie vivement Monsieur BENDJAMA, Madame KAGOUB et Monsieur TYCHOWSKI d'avoir bien voulu honorer de leur présence dans jury d'examen.

Je prie Monsieur le Professeur BELABBES, Directeur de la Post-graduation et de la Recherche Scientifique à l'E.N.P.A. d'agréer mes remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury.

Je remercie enfin Melle ALIA, Notre Chef de Département et tout le Personnel Technique et Administratif de l'Ecole pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Membres de Jury.

---

Mr	BELABBES	Président.	Professeur a l'E.N.P.A.
Mr	TCHCOWSKI	Examineur.	Maître de Conférence. à l'ENPA.
Mr	BENDJAMA	"	Maître Assistant a l'E.N.P.A.
Mme	YAGOUB	"	Maître Assistante a l'E.N.P.A.
Mr	LIAKOV	"	Maître de Conférence a l'ENPA.



## // INTRODUCTION.

On désigne sous le nom de gel de silice, l'ensemble des solides que l'en obtient par gelification puis deshydratation d'un sol de silice, ces corps sont donc essentiellement composés de silice ou moins hydratée qui présente un système très développé de telles propriétés ont eu rapidement fait un matériau de choix pour l'étude des phénomènes de surface et des interactions liquide-solide et gaz-solide(2). Actuellement, en plus de ces emplois classiques et en se basant sur la haute réactivité du gel sa haute pureté et homogénéité même à température ambiante on a trouvé d'autres applications plus importantes du gel de silice en tant que produit pour la stabilisation des phases; préparation de matériaux à haute densité pour les techniques électronique et nucléaire ainsi que pour la synthèse du verre et les produits céramique à plus basse température, ce qui représente un grand avantage sur les procédés traditionnels(3).

Actuellement il existe deux voies classiques pour l'obtention du gel de silice(4):

-(1)-Destabilisation des sols de silice purs 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.

Le gel de silice a une structure amorphe, sa texture poreuse dépend beaucoup des méthodes de préparation et des sortes de lavage(1). L'analyse par l'infrarouge des bandes  $S_i-O$  laisse supposer l'existence d'une structure cristalline non détectable sur les clichés  $R_x$ (2). L'augmentation de la température favorise l'extension des zones organisées qu'on peut peut-être détecter par la suite.

## // PRESENTATION DU SUJET.

Le but de ce projet de fin d'étude a été donc d'effectuer une étude sur le gel de silice.

La destabilisation d'une solution colloïdale aqueuse de silicate de sodium a été choisie comme méthode de préparation du gel.

On s'est intéressé à certains facteurs de gélification, à savoir la concentration de silicate de sodium, la concentration de l'acide sulfurique, la température et le pH, dans le but de déterminer les conditions opératoires optimums en proposant une méthode nouvelle qui consiste à observer l'évolution en fonction du temps du tourbillon créé par une agitation constante.

Pour voir l'évolution, dans la structure, du gel en fonction de la température et la durée de traitement thermique, nous avons opté pour les deux méthodes d'analyses suivantes:

- Spectroscopie infra-rouge,
- Diffraction des rayons X.

L'influence du mode de lavage sur la texture du gel a été étudié par la spectroscopie infra-rouge.

La surface spécifique en fonction de la température de déshydratation et les conditions de préparation et de lavage du gel a été déterminé par la méthode "BLAINE".

## RESUME.

Gels monolithiques de silice ont par  $H_2SO_4$  été préparés par la méthode de destabilisation des solutions colloïdales aqueuses à la base de silicate de sodium.

On a examiné les paramètres de conversion Sol --- gel. Le temps de gelification varie de sodium et  $H_2SO_4$ , température et PH.

L'évolution structurale des gels en fonction de la température et du temps à été étudiée par la méthode de spectroscopie I.R. et R.X.

La deshydratation, la variation de la densité et la surface spécifique (méthode BLAINE) au cours de traitement thermique ont été étudiées.

## SUMMARY.

Monolithic silica gels have been prepared by destabiliation of colloidal aqueous solutions based of sodium silicate with  $H_2SO_4$ .

The parameters of sol --- gel conversion were examined. The gelling time vary with the concentration of sodium silicate and  $H_2SO_4$ , temperature and PH.

The structural evolution of gels as a fonction of temperature and time has been studied by infra-red spectroscopy and X-ray diffraction. The dehydration and the variation of density and specific surface area (BLAINE methode) during heat traitement are shown.

## تلاصة .

إن الهلام المتراص «أحادي البنية» قد تم تحضيره بطريقة لاسوتية  
المعاليل الشبغرية المائية التي أساسها سيليكات الصوديوم بواسطة  
حمض الكبريتيك .

لقد فحصنا عوامل التحويل صول - هلام ؛ زمن التخثر يتعلق بكل  
من تركيز السيليكات ، حمض الكبريتيك ، درجة الحرارة والأساس  
«ك - ه» أي كمون الهيدروجين .

وإن التطور البنيوي للهلام تبعاً لدرجة الحرارة والزمن، قد تم  
دراسته بطريقة مطيافية ت . ح «تحت الحمراء» وانشعاع «أ.س»  
كما أن الزمومعه ، تغير الكثافة والمساحة الحصومية للهلام  
«طريقة بلان» قد تم دراستهم .



- // A B L E // ) E // ) // A T I E R S -

Chapitre I.- Généralité sur le gel de silice.....	1
-----	
I.1.- Aperçu <del>thé</del> orique.....	1
I.2.- Types de gels de silice.....	1
I.3.- Méthodes de préparation.....	2
I.4.- Facteurs de gélification.....	3
I.4.1.- Concentration des silicates.....	3
I.4.2.- Force de l'acide.....	3
I.4.3.- Viscosité.....	3
I.4.4.- Soude.....	3
I.4.5.- Impuretés.....	
I.4.5.1.- Composés organiques.....	6
I.4.5.2.- Composés ioniques.....	6
I.5.- Mécanisme de gélification.....	7
<u>Chapitre II.- Deshydratation du gel.....</u>	<u>8</u>
II.1.- Mécanismes de deshydratation.....	8
II.2.- Evaporation d'un film de sol de silice au cours de sa transformation.....	10
II.3.- Etapes de vieillissement du gel.....	11
Chapitre III.- Structure du gel.....	12
III.1.- Transformations pollymorphiques de la silice.....	13
III.2.- Facteurs influançant la structure du gel.....	13

III.3.- Etude de la structure du gel par la spectroscopie infra-rouge.....	14
A- Généralités.....	14
a/- Eau de cristallisation.....	
a <sub>1</sub> - Etat solide.....	14
a <sub>2</sub> - Etat liquide.....	14
a <sub>3</sub> - Etat condensé.....	14
b/- Silice hydraté.....	16
B- Spectre infra-rouge d'un gel de silice.....	16
a - bandes S <sub>i</sub> -O.....	16
b - bandes OH.....	20
<u>Chapitre IV.- Propriétés <b>phy</b>siques et chimiques du verre             liquide.....</u>	21
VI.1.- Détermination de la viscosité.....	21
VI.2.- Détermination du pH.....	21
VI.3.- Analyse chimique de silice de sodium.....	21
VI.3.1.- Modes opératoires.....	21
VI.3.2.- Valeur moyenne du rapport SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O.....	22
Chapitre V.- Conversion des colloïdes en gel de silice.....	23
V.1.- Préparation du gel.....	23
V.1.1.- Préparation des solutions.....	23



V.-1.1.1.- Solution de chlorure de sodium.....	23
V.1.1. 2.- Solution de chlorure d'ammonium.....	23
V.1. 1.3.- Solution de chlorure d'hydrogène.....	23
V.1. 1.4.- Les chlorures.....	24
V.1. 1.5.- Nitrate.....	24
V.1. 1.6.- Acétate.....	24
V.1.2.- Mode Opératoire.....	24
V.2.- Etude des facteurs de.....	25
V.2.1.- Principe de mesure.....	25
V.2.2.- Concentration de chlorure de sodium.....	25
V.2.3.- Concentration de.....	26
V.2.4.- Température.....	27
V.2.5.- pH.....	27
V.3.- Conditions opératoires.....	28
V.4.- Séchage.....	34
V.4.1.- Séchage à l'air.....	34
V.4.2.- Séchage à l'étuve.....	34
V.5.- Lavage.....	34
Chapitre VI.- Evolution de..... propriétés du gel au cours du traitement.....	35
VI.- Etude par spectrométrie infrarouge.....	35
VI.1.1.- Description du spectrophotomètre infrarouge.....	35
VI.1.2.- Principe de mesure.....	36
VI.1.3.- Mode Opératoire.....	36
VI.1.4.- Résultats.....	38

VI.1.4.1.- Bandes Si-O.

VI.1.4.1.1.- Bandes  $1200-1080\text{cm}^{-1}$  et  $430-460\text{cm}^{-1}$  .....38  
VI.1.4.1.2.- Bande  $1620\text{cm}^{-1}$  .....38  
VI.1.4.1.3.- Bande  $150\text{cm}^{-1}$  .....38  
VI.1.4.1.4.- Bande  $800\text{cm}^{-1}$  .....38

V.- 1.4.1.4.1.- Evolution en fonction de la température...42  
V.- 1.4.1.4.2.- Evolution en fonction du temps.....45

VI.- 1.4.1.4.3.- Discussion/ .....48

VI.1.4.2.- Bande OH.....49

VI.1.4.2.1.- Bande  $3700-3400\text{cm}^{-1}$  .....49

VI.1.4.2.1.1.- Evolution en fonction de la température...49

VI.1.4.2.1.2.- Evolution en fonction du temps.....49

VI.- 1.4.2.2.- Conclusion.....53

VI.- 1.4.2.3.- Interprétation.....53

VI.- 1.4.2.3.1.- Bande  $3900\text{cm}^{-1}$ ; .....53.

VI.- 1.4.2.3.2.- Bande  $3400-5300\text{cm}^{-1}$  .....54

VI.- 1.4.2.3.3.- Bande  $3500-3700\text{cm}^{-1}$  .....54

VI.- 1.4.2.3.4.- Conclusion.....54

IV.-1.4.2.4.- Bande  $1620\text{cm}^{-1}$  .....54

IV.- 1.4.2.4.1.- Interprétation.....54

VI.- 1.4.3.- Bandes étrangères.....57.

VI.- 1.4.3.1.- Efficacité du lavage.....57

VI.- 1.4.3.2.- Conclusion.....62.

VI.- Récapitulation.....63.

VI.2.- 2.- Etude par la méthode de diffraction des rayons X...	64
VI.2.1.- Technique utilisée.....	64
VI.2.2.- Résultats obtenus.....	64
VI.2.2.1.- Interprétation des spectres.....	68
VI.2.2.2.- Récapitulation.....	
VI.3.- Deshydratation du gel.....	69
VI.- 3.1.- Thermogravimétrie à la pression atmosphérique.	69
VI.- 3.2.- Interprétation.....	71
VI.- 4.- Densité du gel;.....	72
VI.4.1.- Préparation du gel.....	72
VI.4.2.- Principe.....	72
VI.4.3.- Résultats expérimentaux.....	72
VI.4.4.- Interprétation.....	74
VI.- 5;- Détermination des surfaces spécifiques. <i>autre</i> .....	75
VI.5.1/- Méthodes utilisées.....	75
VI.5.2.- Schéma de principe et de fonctionnement de l'appareil.....	75
VI.5.3.- Mode opératoire.....	75
VI.5.4.- Comparaison entre les textures du gel M et M Bentonite Naturelle.....	76
VI.5.5.- Influence du mode de lavage sur la texture du gel de silice.....	76
VI.5.6.- Conclusion.....	77
Conclusion générale.....	78

- S O M M A I R E - ( Figures ).

Figures: 1,2,3,4,5 et 6	- Facteurs de gélification.....4 et 5
Figure : 7	- Mécanisme de gélification.....7
Figure : 8	- Evaporation d'un film de sol de silice au cours de sa deshydratation....10
Figure : 11	- Etape de vieillissement du gel.....11
Figure : 11a	- Vibrations normales de la molécule d'eau.....17
Figure : 11b	- Modes de vibration d'un tétraédre isolé( $S_i O_4$ ).....17
Figure : 12	- Spectre I.R. d'un gel de silice...18
Figure : 13	- Spectre I.R. d'un gel de silice...19
Figure : 14	- Spectre I.R. de l'eau dans un verre de silice.....20
Figure : 15	- Principe de mesure.
Figure : 16	- Temps de gélification en fonction de la concentration de silicate de sodium..
Figure : 17	- Temps de gélification en fonction de la concentration de $H_2SO_4$ .
Figure : 18	- Temps de gélification en fonction de la température.....32
Figure : 19	- Temps de gélification en fonction du pH.....33
Figure : 20	- Description d'un spectrophotomètre infrarouge.....35
Figure: 21a	- Spectre I.R. du gel M.....39
Figure: 22b	- Spectre T.R. du gel Y.....40



Figure 22	- Evolution de la bande $950\text{cm}^{-1}$ en fonction de la température.....41
Figure 23 et 24	- Evolution de la bande $800\text{cm}^{-1}$ en fonction de la températures.....43. et44.
Figure 24 et 26	- Evolution de la bande $800\text{cm}^{-1}$ en fonction du temps.....46
Figures 28	- Evolution de la bande $3700-3400$ en fonction de la température.....50
Figures 29 et 30	- Evolution de la bande $3700-3400$ en fonction du la temps.....51 et52
Figures 31	- Evolution de la bande $1620\text{cm}^{-1}$ en fonction de la température.....55
Figures 32.	- Evolution de la bande $1620\text{cm}^{-1}$ en fonction du temps.....56
Figures 33,34,35 et 36-	Influence du mode de lavage sur la bande $600\text{cm}^{-1}$ .....58,59,60 et61.
Figures 37	- Evolution de la structure du gel en fonction de la température.....65
Figures 38	- Comparaison entre les structures de gel M, de silice gel et de la silice en poudre pure.....66
Figures 39	- Comparaison entre les structure du gel M et celle de la silice en poudre.
Figures 40	- Perte en eau en fonction de la température...
Figures 41	- Densité du gel en fonction de la température...73
Figures 42	- Perméabilimètre BLAINE.



- S O M M A I R E - ( Tableaux ).

Tableau n° 1	- Détermination du rapport $S_iO_2/Na_2O$ .....22
Tableau n° 2	- Calculs des concentration de silicate de sodium.....23
Tableau n° 3	- Temps de gélification en fonction de la concentration de silicate de sodium.....26
Tableau n° 4	- Temps de gélification en fonction de la concentration de $H_2SO_4$ .....26
Tableau n° 5	- Temps de gélification en fonction de la température.....27
Tableau n° 6	- Temps de gélification en fonction du pH....28
Tableau n° 7,8 et 9	- Evolution de la bande $800cm^{-1}$ en fonction de la température.....42
Tableau n° 10	- Récapitulation.
Tableau n° 11	- Perte en poids en fonction de la température..69.
Tableau n° 12	- Densité du gel M en fonction de la Température.72.
Tableau n° 13	- Comparaison entre les surfaces spécifiques du gel Y ,M et la Bentonite Naturelle . . . . .
Tableau n° 14	- Influence du mode de lavage sur la texture du gel de silice.

II ) II - II ) II ) II - II H E O R I Q U E

- // HAPITRE PREMIER -  
-----

GENERALITE SUR LE GEL DE SILICE.

I.1.- Aperçu historique/

La silice colloïdale qui possède des propriétés émulsionnantes connues depuis longtemps, a permis de nombreuses applications, tant dans la dispersion des hydrocarbures et des graisses, que dans l'industrie des textiles et de la tannerie(6).

Les nombreux usages des gels de silice semblaient principalement découler de leurs caractéristiques physiques, leurs propriétés absorbantes qui ont permis depuis longtemps de les utiliser comme agents deshydratant, paraissaient directement liées à la grande étendue de leur surface.(1) leur emploi comme charges dans les elastomères et les plastiques, comme liants dans des 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 très divisé de certains échantillons, à l'existence d'un réseau poreux, et à la faible conductivité calorifique de la silice ont fait de très bon isolants thermique. Ils constituent en fin, d'excellents supports de catalyse grâce à leur résistance mécanique, leur stabilité thermique et leur grande surface(1,2).

Les premiers auteurs qui ont étudié le gel de silice furent GRAHAM(1861) et VAN BEMMEN(1897), on obtient rapidement un gel ferme par la méthode de DAVIS, PATRICK et MC GARACK(1897) mélange à 50°C HCl à 10% de poids de gaz et du  $S_iO_3 Na_2$   $d = 1,185$ . Un autre procédé plus intéressant consiste à verser dans une solution d'HCl à 8° B,  $S_iO_3 Na$   $d = 1,185$ , en agitant avant la fin du titrage(6).

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 deux gels dans lesquels les pores sont occupés par le liquide correspondant tel que l'alcool ou l'eau.

Le xerogel 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'aerogel est un type spécial de xérogel à partir du quel le liquide a été déplacé tellement qu'il empêche tout effondrement dans la structure.

Spécifiquement l'alco-gel est chauffé dans une 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 forme spécial de gel de silice (5, P.462).

### I.3.- Méthodes de préparation du gel de silice.

Les gels de silice peuvent être obtenus avec divers sels. Il existe en particulier, les gels "au cuivre" obtenus par action du  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2$  sur le chlorure de cuivre et les gels "au fer" préparés en remplaçant le chlorure de cuivre par le chlorure de fer(6).

Une autre matière première d'une grande importance industrielle dans notre cas étant donné son prix de revient avantageux: le laitier pulvérisé traité par Hcl concentré. Il est ainsi facile d'obtenir un abondant précipité de silice gélatineuse qui filtre bien(6). En fin, l'action des acides sulfuriques et chlorhydriques sur les silicates alcalins nous donne directement un gel pur après des lavages répétés avec de l'eau, le gel est ensuite séché à l'air puis à la température voulue.

En réalité, la préparation consiste en principe à hydrolyser des silicates alcalins à l'aide d'acides minéraux principalement d'acide sulfurique pour obtenir un produit de comportement uniforme, il faut observer des données précises sur la concentration et les rapports de quantités des solutions utilisées, la succession et la vitesse des additions, la vitesse d'agitation et la température de précipitation.

La gelée obtenue lors de la précipitation ne peut-être lavée que de façon fastidieuse et de longue durée. Les procédés améliorés d'aujourd'hui consistant à comprimer le gel sous haute pression, ce qui en exprime la plus grande partie de l'eau (jusqu'à 95%) et donne un produit solide ressemblant à l'opale. Ce produit comprimé est beaucoup plus facilement lavable. Après le lavage, il est séché vers  $200^\circ\text{C}$ . C'est moins le pH de l'hydrolyse que plutôt les conditions du lavage et du séchage qui influent sur la formation des différentes structures. Les lavages acides, neutres ou alcalins donnent des gels à pores étroits, moyens ou larges. Ces trois sortes diffèrent par leurs propriétés, leur poids en vrac et leur application (1).

3

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

Au cours des dernières années, on a mis sur le marché un acide silicique  $K_3$  très dispersé, produit technique intéressant. On l'obtient par l'hydrolyse thermique de tétrachlorure de silicium qui brûle dans une flamme d'hydrogène contre un rouleau tournant, depuis des années, on fabrique des gels de silice en perles sovabeads, on pulvérise à cet effet un hydrosol d'acide silicique par une tuyère dans un liquide non miscible avec le sol, les particules formées sont sphériques (1).

#### I.4.- Facteur de gélification.

##### LES FACTEURS DE GÉLIFICATION LES PLUS IMPORTANTS SONT (7).

##### I.4.1. - Concentration des silicates:

L'aspect et la consistance d'un gel dépendent de la concentration initiale du système en acide silicique exprimée en pourcentage de silice combinée directement à l'eau.

##### I.4.2. - Force acide.

La force d'un acide influence considérablement sur le temps de gélification (fig 4).

##### I.4.3. - Viscosité:

En partant d'une solution de silicate de pH 3,2 contenant 0,5 molaire d'acide orthosilicique en évolution, TREADWELL et WIELAND trouvent les poids moléculaires apparents suivant M tandis que la viscosité relative par rapport à l'eau prenait de grandes valeurs, la prise s'amorçait donc à peine au bout de 110 heures (Fig 6) le liquide devient épais 50 minutes plus tard et le gel est obtenu alors en 5 minutes.

##### I.4.4. - Soude:

FLEMMING avait mis en évidence un minimum de stabilité conduisant à une gélification rapide. Il avait montré le rôle accélérateur de la concentration de soude et de l'élévation de la température (Fig 7) qui représente la durée de prise pour deux solutions de silicate (du type métasilicate de commerce) auxquelles on ajoute des doses croissantes de soude (4).



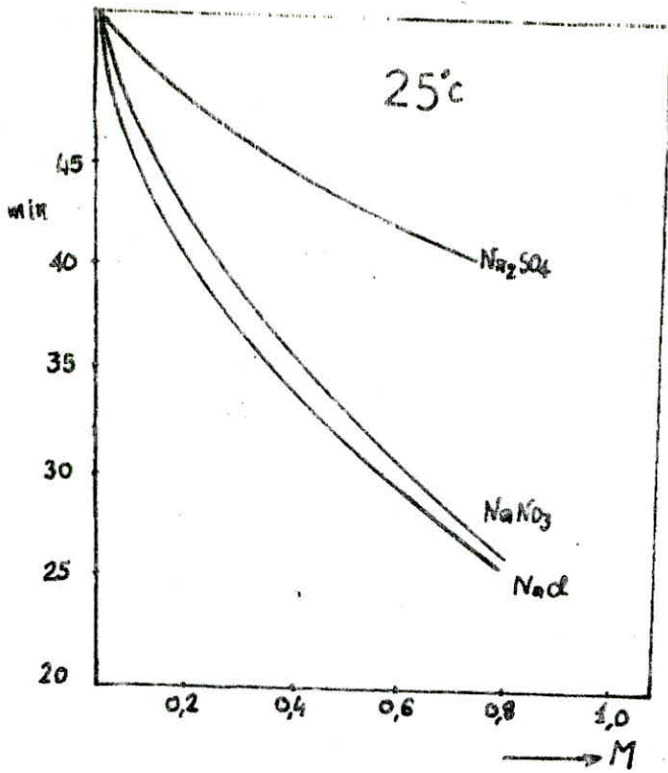


FIGURE-1-

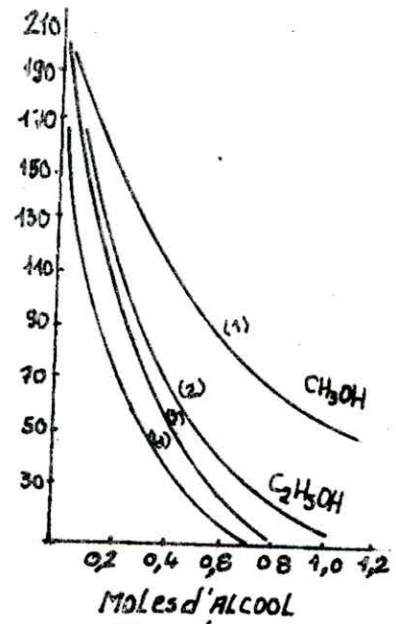


FIGURE-2-

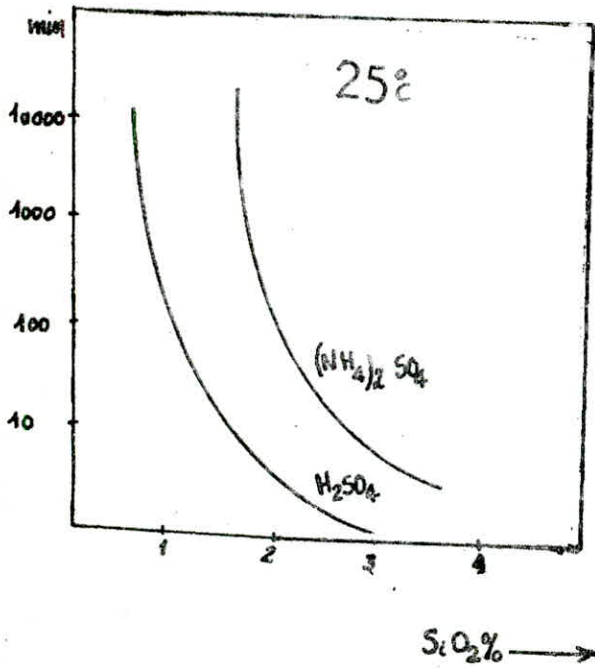


FIGURE-3-

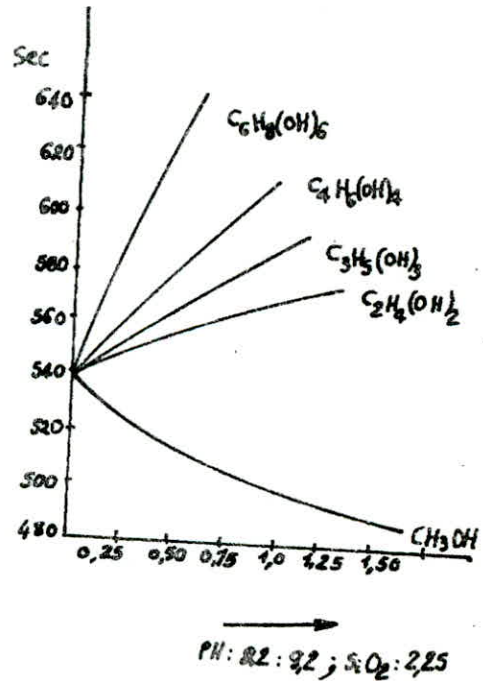


FIGURE-4-

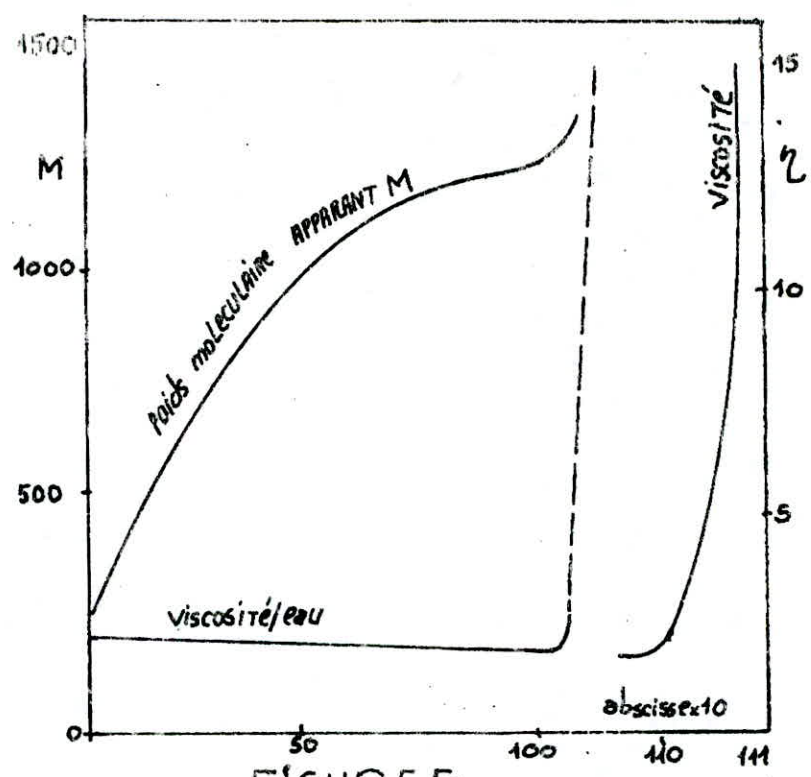


FIGURE-5

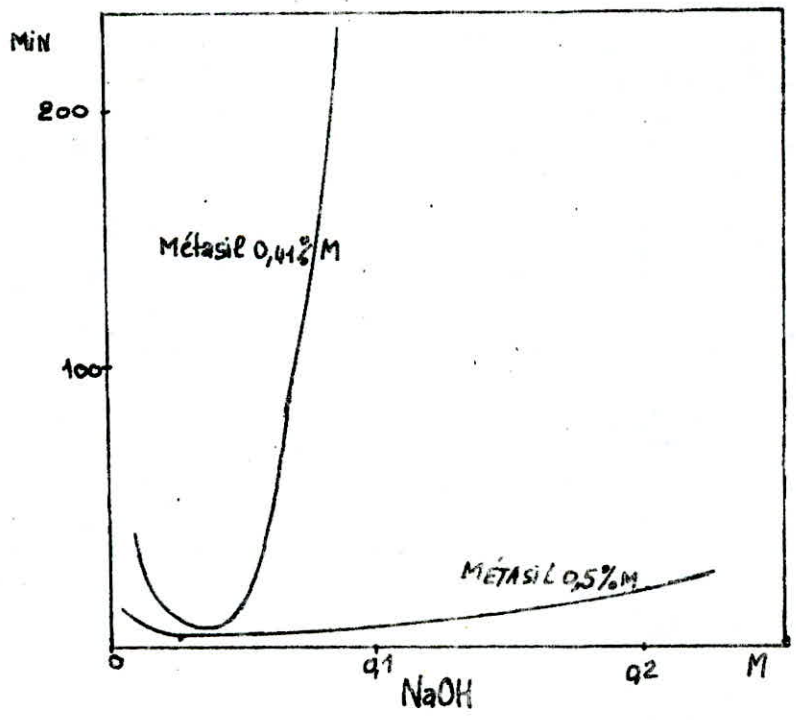


FIGURE-6

#### I.4.5. - Impuretés:

##### I.4.5.1. - COMPOSES ORGANIQUES.

Une solution d'aldehyde formique 30% contenant 2% à 5% de  $\text{CH}_3 \text{OH}$  réagissant sur une solution de silicate de commerce de constitution  $3,35 \text{SiO}_2 \text{Na}_2 \text{O}$  à 300 grammes de  $\text{SiO}_2$  /l et diluée à moitié, (une quantité suffisante de formol donne lieu à la formation d'un gel qui est facile de purifier par diffusion des impuretés dans l'eau renouvelée) (Fig 2,4).

La vitesse de prise depend surtout de la concentration en silice beaucoup) plus que celle du formol.

##### I.4.5.2. - COMPOSES IONIQUES.

L'effet dit de sel, a été étudié par HIND et ses collaborateurs qui ont constaté le raccourcissement rapide du temps de gelification (Fig1).

Le sel marin 0,8 molaire fait tomber la durée de 52,5 mn à 25 mn. L'ammonique et les sels d'ammonium poritent une mention spéciale.

I.5 - MECANISME DE GELIFICATION -

Le mécanisme de gelification avec floculation des cations du métal est schématisé par la figure(1).(5P.377).

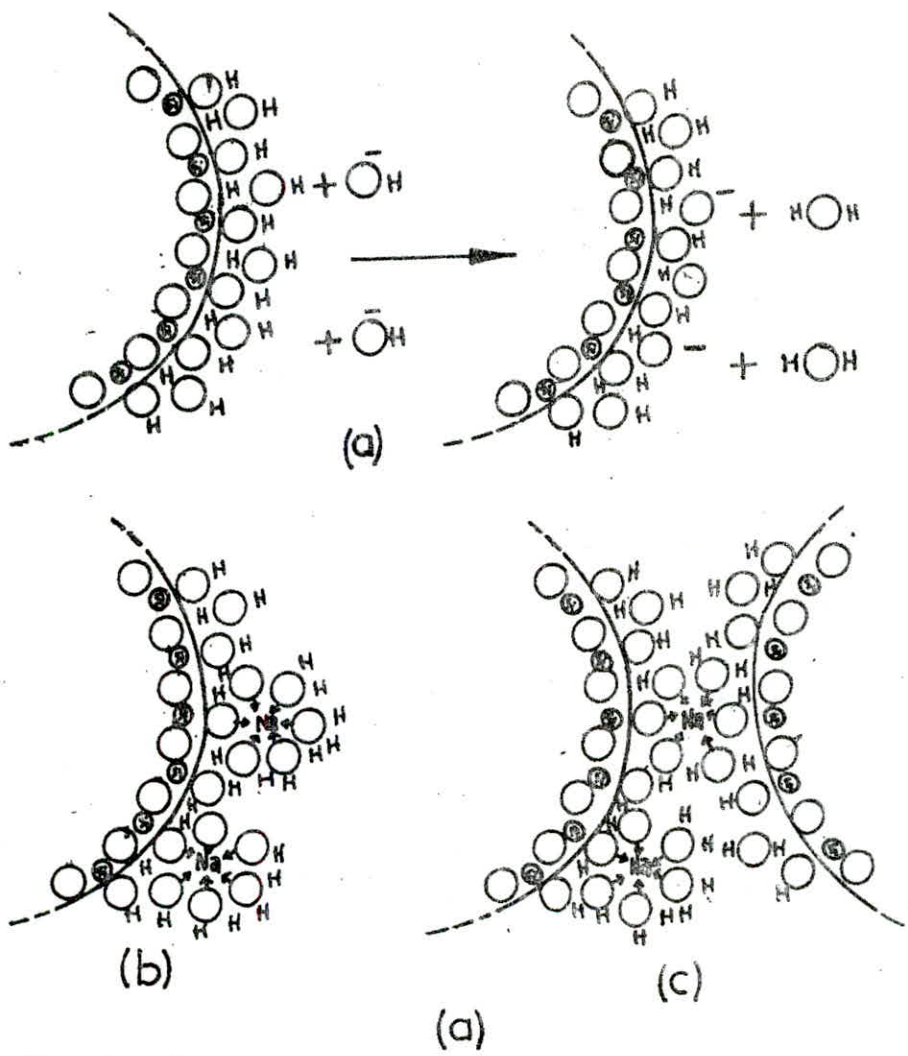


figure -7- - MECANISME DE GELIFICATION -

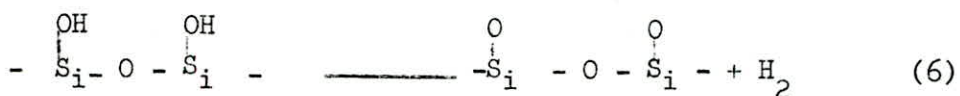
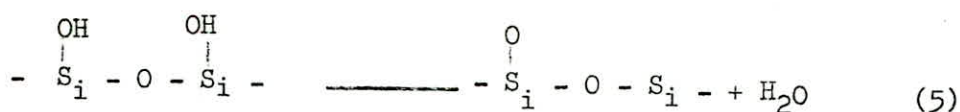
(a) - L'ion hydroxyle transmet une charge négative à la pellicule d'eau par collage d'hydrogène aux groupements silanols sur une surface particulière; cela est équivalent à une adsorption des ions hydroxyles. (b) - L'ion de sodium hydraté est adsorbé sur un site négatif en formant un complexe neutre. (c) - Collision avec une superficie non chargée d'une autre particule, permet de coordonner, avec l'oxygène de silanol et l'eau superficiellement retenue, en formant une relation coordonnée entre les particules.







KISELEV propose le mécanisme suivant:



La deshydratation apparut donc non seulement comme un processus de surface, mais aussi à l'élimination de radicaux OH situés à l'intérieur des particules élémentaires du gel, mais ni le rôle de ces hydroxyles dans la structure du gel, ni le mécanisme de leur élimination sous l'action de la chaleur ne sont ce pendant bien connus à ces dernières années(2).

Le procédé d'analyse des phénomènes accompagnant la deshydratation du gel a montré l'importance des forces capillaires et des contraintes internes durant le retrait du gel toutes les actions qui ont tendance à minimiser ces contraintes et augmenter la résistance mécanique du réseau permet de mettre en valeur la probabilité de la formation du gel monolithique, une succession possible est proposée(10).

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

Le rôle du solvant sur la porosité est très important.

EVAPORATION D'UN FILM DE SOL SE SILICE AU COURS DE SA TRANSFORMATION EN GEL ET SON SÈCHAGE ( 5, P. 371 ).

Les étapes d'agrégation des particules d'un gel au cours du séchage sont schématisées par la figure(3) dans la quelle:

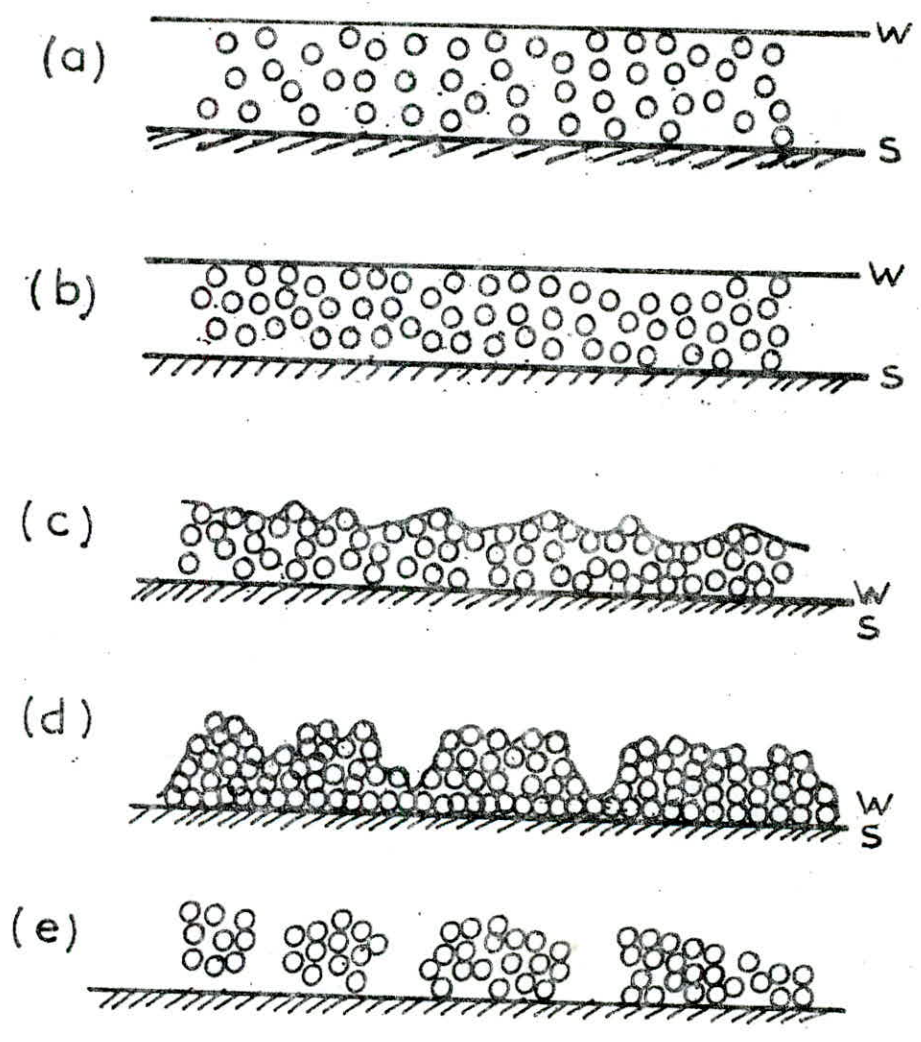


Figure-3 EVAPORATION D'UN FILM DE SOL DE SILICE.

(a)- Sol., (b)- Solution concentrée, début d'agrégation., (c)- Gel comprimé par une tension superficielle., (d)- Cassure du gel par retretissement et contraction., (e)- Fragments du gel sec.

11

ETAPES DE VEILLISSEMENT DU GEL (5, P. 530).

Les étapes de vieillissement du gel sont schématisées par la figure (9) dans laquelle :

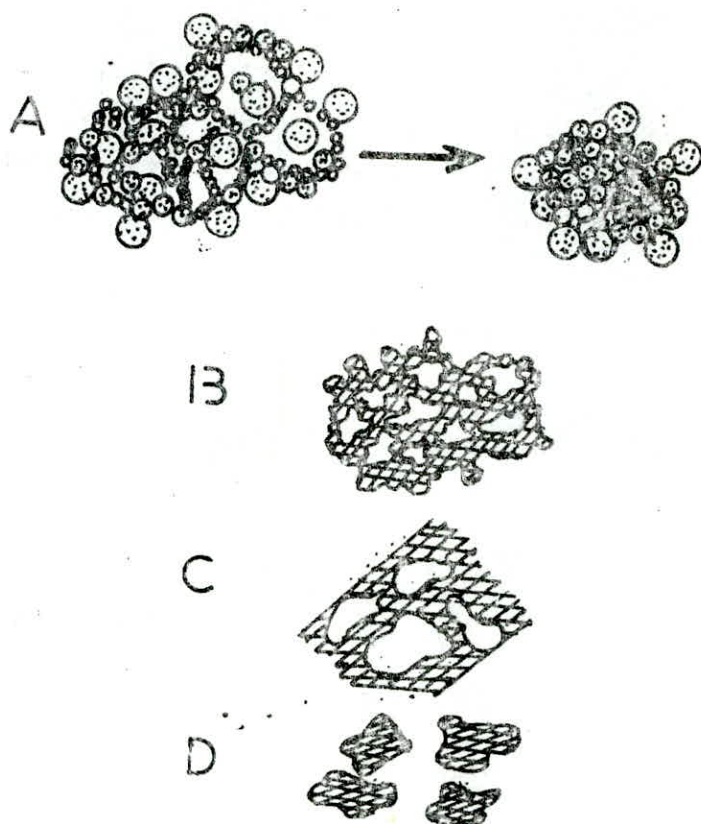


figure-9 - ETAPES DE VEILLISSEMENT DU GEL.

- A, Gel formé et séché, il s'est contracté; le volume ainsi que le diamètre du pore sont petits. B, Petites contractions au cours du séchage, le diamètre des pores est plus large que celui du gel A.

- C, Structure grossière et rude, plus petite surface spécifique et plus larges pores que B. Mais de même volume.

- D, Désintégration irrégulière en particules rondes et arrondies.



### III. - STRUCTURE DU GEL.

Le gel de silice possède une structure amorphe, sa texture poreuse dépend largement des conditions de préparation, des sorte de lavage et de la température de traitement (1P.480). Ils sont formés par un assemblage désordonné de particules élémentaires de très faibles dimensions BAVAREZ(2) montre qu'une structure cristalline semblerait exister dans les gels de silice en se basant sur l'étude des bandes  $S_{10}$  ce qui est incompatible avec les résultats acquis par de nombreux auteurs à la suite d'expériences de diffusion de rayon X.

En réalité(2) il ne faut pas perdre de vue que l'apparition d'une structure dans un diagramme R-X nécessite la répétition sans discontinuité, d'un ensemble ordonné sur une distance de plusieurs centaines, d'angström au moins de très petits domaines organisés suffisent au contraire pour que les vibrations des atomes traduisent le type d'enchaînement en spectrométrie infra-rouge.

La figure(10) représente les différents spectres rayon X de gel de silice, silice vitreuse et cristobalite 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 silices, 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 matériaux de silice non cristallin, de plus il peut-être utilisé pour examiner les variations structurales observées au cours du traitement thermique du gel(8).

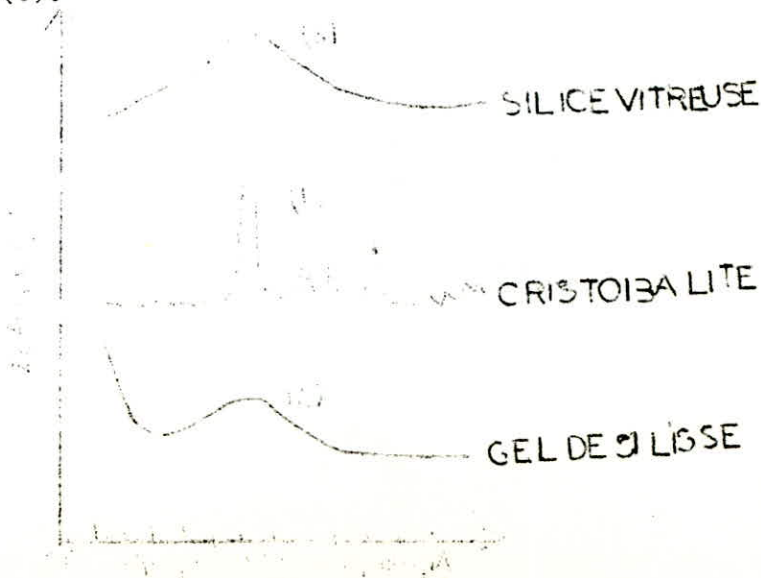


Figure : 10



### III.- 1.- TRANSFORMATIONS POLYMORPHIQUES DE LA SILICE.

Les transformations polymorphiques de la silice sont les suivantes(9):

Quartz 573°C    Quartz 870°C    Tridimite 1470°C  
 Cristobalite 1728°C Silice fondue.

La structure de la silice est d'autant plus ordonnée que la température de traitement est plus élevée. Par exemple les cristaux de quartz sont transformés en cristobalite à 1200°C, par contre dans le cas des gels cette température n'est que de 900°C.

### III.- 2.- 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(5, P.516, 109).

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

III- 3 - ETUDE DE LA STRUCTURE DE GEL PAR SPECTRO-  
METRIE INFRA - ROUGE (2).

A-) Généralités:

a)- Eau de cristallisation:

a<sub>1</sub>- ETAT LIQUIDE:

La molécule H<sub>2</sub>O présente trois vibrations fondamentales, toutes actives en infra rouge: deux vibrations de valence symétrique et antisymétrique ( $\nu_1$  et  $\nu_2$ ) et une vibration de déformation  $\nu_3$  (voir fig. 11a). Pour la vapeur les bandes sont respectivement situées à 3656,65 ( $\nu_1$ ), 3755,79 ( $\nu_2$ ) et 1594,59 ( $\nu_3$ ) cm<sup>-1</sup> et comporte une structure extrêmement complexe du fait du mouvement de rotation de la molécule.

a<sub>2</sub>- ETAT CONDENSE:

A l'état condensé, la structure fine des bandes d'absorption disparaît en même temps que la rotation libre de la molécule. Il se forme d'autre part les associations moléculaires qui modifient les fréquences des vibrations fondamentales. C'est pour cela que dans le spectre de l'eau liquide, les bandes correspondantes aux vibrations  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3$  se situent respectivement près de 3450, 3580 et 1640 cm<sup>-1</sup> on trouve de plus une absorption de moindre intensité à 2127 cm<sup>-1</sup> qui a pu être interprétée d'abord par Ellis puis par Cartwright par l'introduction d'un mouvement de rotation gênée de la molécule, de fréquence  $\nu_4$  voisine de 500 cm<sup>-1</sup>, la bande serait à attribuer à la combinaison ( $\nu_2 + \nu_3$ ) et caractériserait, en quelque sorte la liberté de mouvement de la molécule.

a<sub>3</sub>- ETAT SOLIDE:

Le passage à l'état solide provoque un nouveau déplacement des absorptions du fait de l'amplification des interactions moléculaires: les deux bandes  $\nu_2$  et  $\nu_3$  se confondent avec un maximum voisin de 3250 cm<sup>-1</sup> alors que les vibrations  $\nu_1$  et ( $\nu_2 + \nu_3$ ) se situent à 1645 et 2220 cm<sup>-1</sup>

Il s'en suit que l'amplitude du déplacement des fréquences à partir des valeurs observées pour l'état gazeux constituent une mesure de l'interaction des molécules avec leurs voisines; ceci est mis en évidence par la dissolution de l'eau dans un solvant inerte tel que CS<sub>2</sub> ou CCl<sub>4</sub> par exemple, on observe des bandes ( $\nu_1 = 3614$  cm<sup>-1</sup>)  $\nu_2 = 3715$  cm<sup>-1</sup>) très proche de celles qui caractérisent la vapeur: la petite différence provient uniquement de la présence des molécules du solvant.



La spectrométrie infra rouge permet donc une étude directe de l'eau de cristallisation des solides, ainsi que le mode de fixation de ces molécules et les associations qu'elles mettent en oeuvre.

La bande de rotation gênée donne par ailleurs une idée du mouvement de ces molécules, et l'apparition éventuelle de nouvelles bandes dans la région où l'eau ne possède pas de maximum caractéristique, apporte des indications précieuses sur l'existence de liaisons particulières avec le solide.

Le spectre fournit d'autre part et c'est là un point très important le moyen de distinguer l'eau moléculaire des groupements hydroxyles. Il est en effet indispensable d'observer simultanément des maximums d'absorption dans la région  $3\mu$  et dans le domaine  $6\mu$  pour affirmer que l'on a affaire à des molécules  $H_2O$ . En l'absence de la bande de déformation  $6\mu$  il faut conclure à la présence d'hydroxyles qui n'absorbent que par leurs vibrations de valence.

L'application de la méthode à l'étude de la silice et des silicates semble toutefois avoir été assez tardive ce n'est qu'en 1937 que Buswell et ses collaborateurs ont effectué les premières tentatives en considérant les spectres de la montmorillonite. Ces auteurs notaient l'existence de deux bandes de valence OH à  $2,75\mu$  et  $3,0\mu$  qu'ils attribuaient respectivement à des groupements hydroxyles libres et à des radicaux OH engagés dans des liaisons hydrogène.

Garino-Ganina a également observé l'apparition d'une bande OH à  $2,12\mu$  en soumettant à l'action de la vapeur d'eau de petites particules de silice en voisinage de leur point de fusion.

L'école RUSSE a apporté de très précieuses informations sur l'interprétation des bandes OH, et a tenté de résoudre le problème de la structure du solide lui-même.

Les investigations concernant les gels de silice proprement dits furent peu nombreuses. Citons le travail de Chevet qui trouve que le spectre de ces solides présente, après un chauffage à  $350^\circ C$  deux bandes distinctes dans la région  $3\mu$ : L'une large à  $2,90\mu$ ; l'autre beaucoup plus fine, à  $2,55\mu$ . La bande  $2,90\mu$  disparaît lorsque le gel est soumis à un traitement thermique plus énergique, alors que l'absorption à  $2,65\mu$  peut encore être détectée sur les spectres des échantillons portés à  $800^\circ C$ . Cette différence de comportement indique qu'il existe au moins deux types d'hydroxyles sur les gels de silice.

Mac Donald parvient au même résultat, il montre que les radicaux OH superficiels sont, soit libres soit liés les uns aux autres par des ponts hydrogène.

b-) Silice Hydraté.

De nombreux auteurs ont étudié les vibrations  $S_i-O$  dans les composés siliciques cristallisés Barriol Krishinan, Saksena et Narah ont déterminé leurs fréquences dans le quartz par la considération que les éléments de symétrie de ce solide et des groupements  $S_iO_2$  qui le constituent une façon moins rigoureuse mais plus générale d'aborder le problème consiste à envisager les différentes variétés de silice comme résultant d'un enchaînement tridimensionnel de tétraédres  $S_iO_4$ . L'interprétation des spectres revient alors à rechercher en premier lieu, les bandes d'absorption relevant de  $S_iO_4$  et communes à toutes les variétés et ensuite, les caractéristiques variant d'un échantillon à l'autre et provenant des différents types d'enchaînement des tétraédres.

Le groupement  $S_iO_4$  isolé est constitué par un atome de silicium situé au centre d'un tétraédre régulier formé par les quatre atomes d'oxygène. Il ne comporte, du fait de symétrie, que quatre modes de vibration fondamentales: une vibration non dégénérée  $\nu_1$ , une doublement dégénérée  $\nu_2$  et deux triplement dégénérées  $\nu_3$  et  $\nu_4$  (figure 11b). F. Natossi a calculé les fréquences selon l'hypothèse des forces centrales les valeurs qu'il a obtenues sont en accord avec celles qui résultent des travaux de E.R. Lipincott et de ses collaborateurs

Seules les vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_4$  sont actives en infra-rouge lorsque les tétraédres sont isolés: La première correspond à une oscillation de l'atome centrale de silicium par rapport à un tétraédre rigide, la seconde à un mouvement de flexion des liaisons  $S_i-O$  qui éloigne deux atomes d'oxygène en même temps qu'il rapproche les deux autres, la particule de silicium reste immobile.

Cependant, lorsque les groupements  $S_iO_4$  constituent un solide, leur symétrie peut se modifier suivant la manière dont ils sont reliés, de sorte que la vibration de valence totalement symétrique  $\nu_1$ , peut donner lieu à une absorption du rayonnement infra-rouge.

B)- Spectres IR a un gel de silice(2,11,12).

a)- Bande  $S_iO$

L'examen des spectres figures (12, 13 et 14) montre que deux séries de bandes restent identiques au cours du traitement thermique de l'échantillon les maximum sont situés à 1200, 1100, 800 et 1620  $cm^{-1}$ , elles sont dues à des vibrations  $S_i-O$ , les bandes 1100-1200  $cm^{-1}$  correspondent à la vibration  $\nu_1$  et la bande 800  $cm^{-1}$  à la pulsation  $\nu_4$  tandis que la bande 1620  $cm^{-1}$  est attribué à la vibration en flexion des molécules d'eau présente sur le gel on note que l'existence de la bande 800  $cm^{-1}$  laisse supposer l'existence d'une certaine forme cristalline.



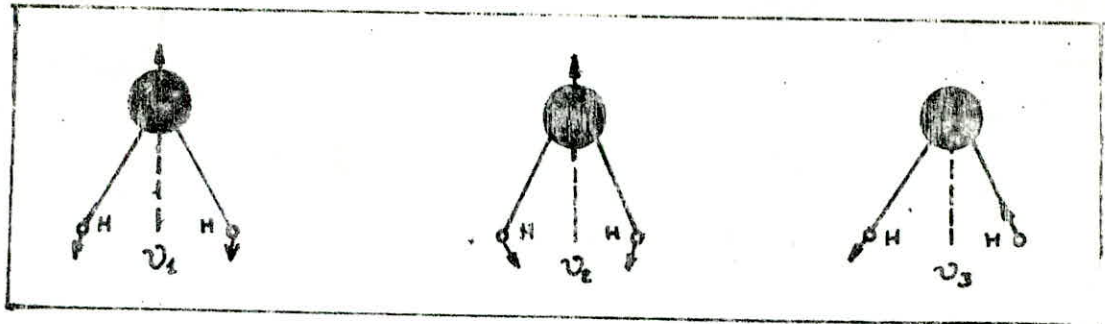


Figure 11<sub>a</sub> - Vibrations normales de la molécule d'eau.

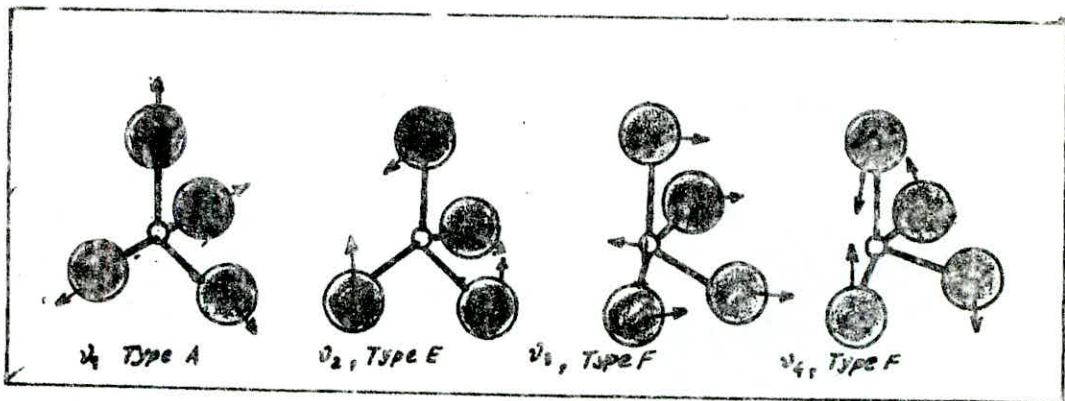


Figure 11<sub>b</sub> - Modes de vibration d'un tétraèdre isolé. Type A: Symétrique; E: doublement dégénéré; F: triplement dégénéré.

$$\nu_1 = 770 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = 924 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 260 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_4 = 450 \text{ cm}^{-1}$$

Figure 12 : spectres IR d'un gel de silice.

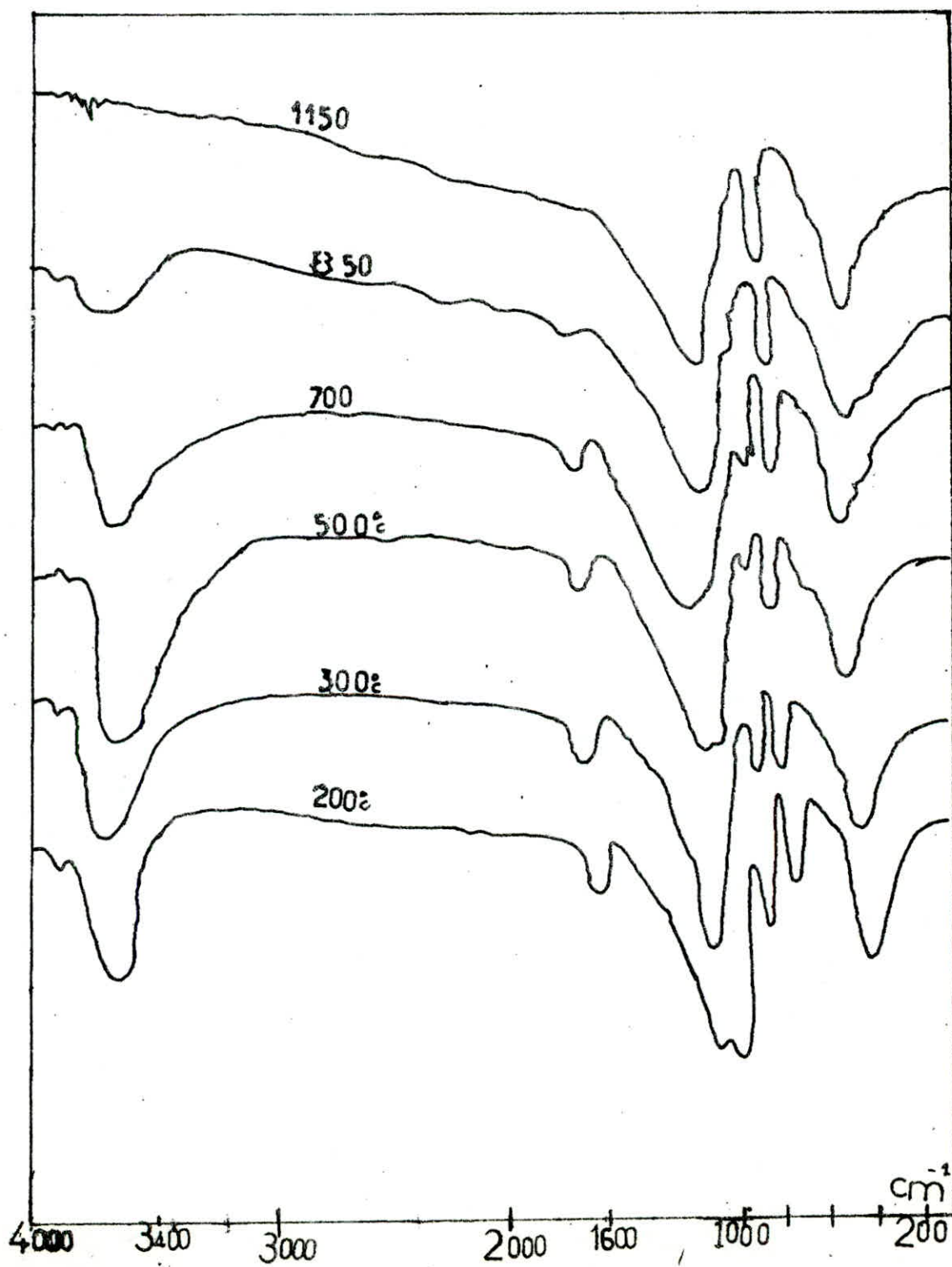
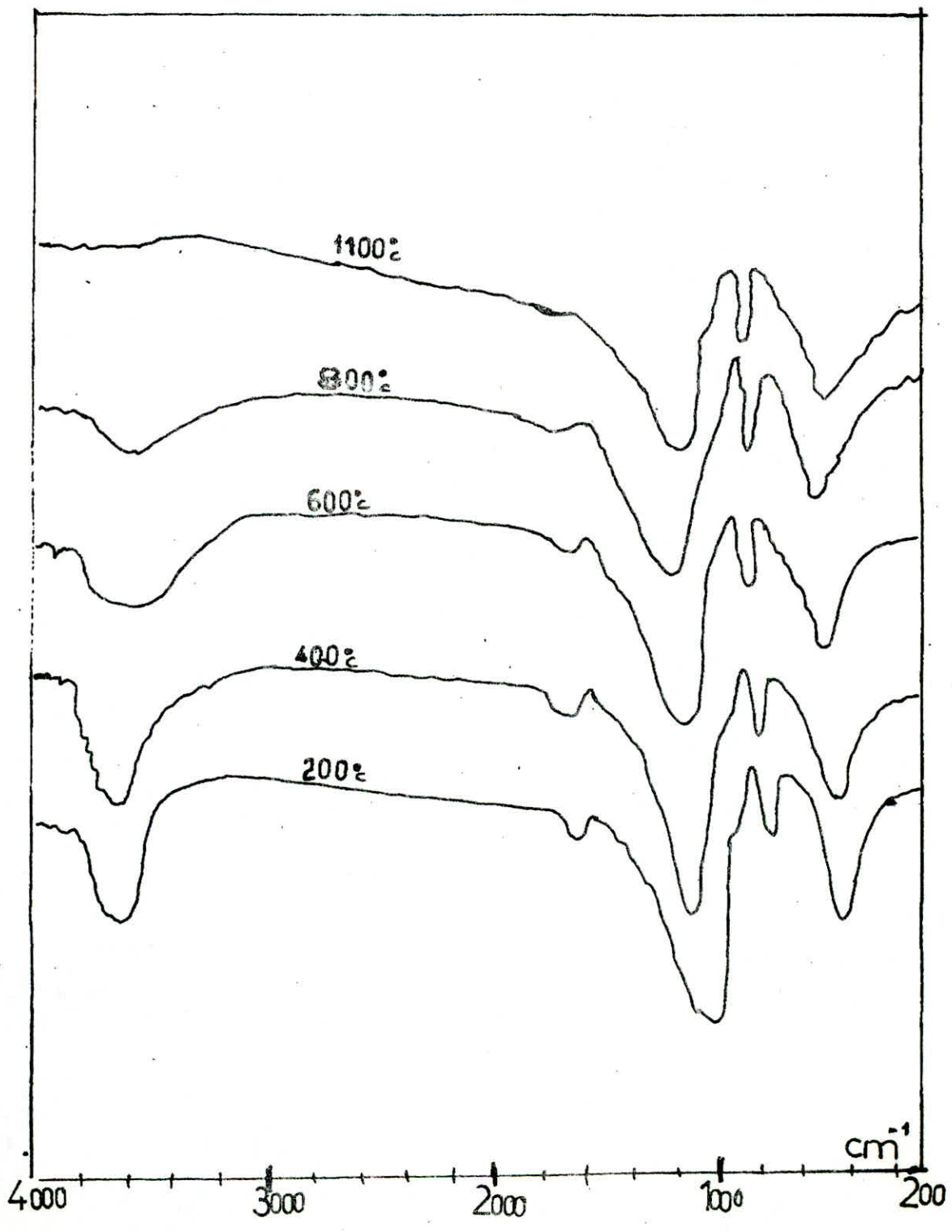


Figure 13: spectres IR d'un gel de silice



20

Le traitement thermique du gel 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 partir d'une température suffisamment élevée, à un phénomène observable sur les diagrammes R.X.

b)- Bandes OH.

L'examen des spectres (figure 12, 13 et 14) indique que deux absorptions seulement subissent d'importantes modifications au cours du traitement thermique de l'échantillon: une dans la région résultant de la vibration de valence OH de radicaux hydroxyles appartenant soit à des molécules d'eau, soit à des groupements silanols, l'autre à attribué à la vibration de flexion de l'eau moléculaire retenue par le gel.

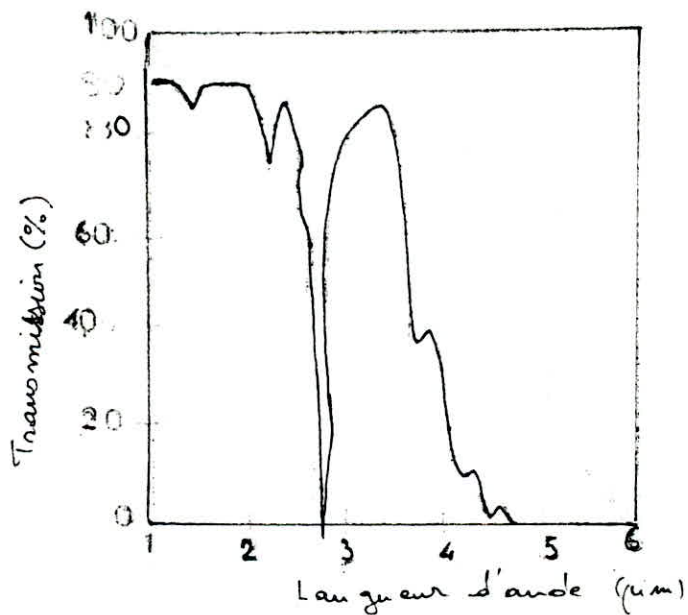


Figure 14 : SPECTRE IR DE L'EAU DANS UN VERRE



II) II- II) IIII- II- X P E R I M E N T A L E

-IV- // ) propriétés physique et chimique du verre  
liquide.

L'appellation scientifique étant les silicates de sodium de formule  $\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$ , le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  varié entre 3 et 1 c'est une substance visqueuse et transparente à l'air elle prend l'aspect d'un verre dur et cassant comme de la paraffine elle est gluante et peut servir de colle réfractaire les silicates de sodium que nous avons utilisées ne comportent aucune indication à part la densité qui vaut 1,37 Kg/l, spécification donnée par la maison Merck pour cela nous étions obligés de déterminer certaines propriétés afin de bien caractériser nos produits de départ.

IV-1.)- Détermination de la viscosité.

La valeur moyenne est trouvée égale à 54(Cp) les essais ont été fait par un viscosimètre de constante C = 0,2.

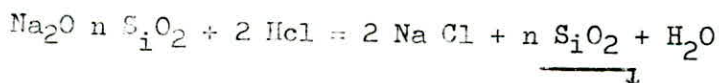
IV-2.)- Détermination du pH.

À l'aide d'un pH mètre digitale marque BECKMAN nous avons trouvé un pH de 11,1.

IV-3.)- Analyse chimique des silicates.

IV.- 3.1.- Mode opératoire(13).

Un volume V de silicate de sodium est titre avec HCl 1N à pH 4, la précipitation de  $\text{SiO}_2$  se fait selon la réaction.



Nous pouvons donc calculer la masse de  $\text{Na}_2\text{O}$  contenue dans le volume V de silicate avec une simple règle de trois.

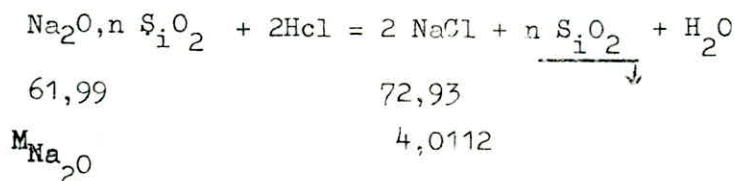
Le produit de la réaction est transmis dans un creuset en porcelaine au quel on ajoute 1 à 2 ml d'HCl concentré, ensuite nous le plaçons dans un bain marie réglé à 150°C afin d'éliminer les vapeurs d'HCl le produit ainsi obtenu est lavé encore avec quelques ml d'acide Chlorhydrique concentré. Pour récupérer le produit restant sur les parois du creuset, il est conseillé de les rincer avec de l'eau distillée chaude.

Nous filtrons sous vide tout en lavant avec H<sub>2</sub>O distillée chaude jusqu'à ce que AgNO<sub>3</sub> ne donne plus de précipité avec le filtrat le résidu est transmis avec le papier filtre dans un creuset tarré et propre que nous portons à 900°C. Après une heure nous retirons le creuset et nous le plaçons dans un dessiccateur puis pesée avec précision. Nous avons fait six essais selon le même mode opératoire et les résultats obtenu sont consignés dans le tableau n° 1.

Tableau n° 1: Détermination du rapport  $\frac{SiO_2}{Na_2O}$

Volume initial de silicate en ml	Volume d'HCl 1N en ml	Masse de silicates initial en gramme	Masse d'HCl 1N nécessaire en gramme	Masse Na <sub>2</sub> O (g)	Masse SiO <sub>2</sub> (g)	$\frac{SiO_2}{Na_2O}$
30	110	41,1	4,0152	3,4098	10,0732	2,9546
	110,1		4,0142	3,4120	10,1210	2,9662
	110,2		4,0184	3,4156	10,1105	2,9601
	110,1		4,0182	3,4120	10,0915	2,9576
	110,2		4,0184	3,4156	10,1385	2,9714
	110,1		4,0142	3,4120	10,1535	2,9775

IV.- 3.2.- Exemple de calcul.



$$M_{Na_2O} = \frac{4,0112 \times 61,99}{72,93}$$

$$= 3,4098.$$

IV.- 3.3.- Valeur moyenne du rapport  $\frac{SiO_2}{Na_2O}$

$$\left(\frac{SiO_2}{Na_2O}\right)_m = \frac{2,9546 + 2,9662 + 2,9601 + 2,9576 + 2,9714 + 2,9775}{6}$$

$$= 2,9645$$

La valeur moyenne est presque égale à 3 l'écart de 1,18% est due aux erreurs de mesure et aux pertes lors de la manipulation.

V.- Conversion des colloïdes en gel de silice.

V.1.- Méthode de préparation du gel.

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

V.1.1.- Préparation des solutions.

V.1.1.1- Solution de silicate de sodium.

La solution de silicate de sodium utilisée est fabriquée par la maison "MERCK" Germany-de densité  $d = 1,37 \text{Kg/l}$ . Les autres propriétés physique ont été déterminé dans le chapitre IV.

A cause de sa grande viscosité et sa gelification immédiate au contacte de l'air nous avons préféré préparer une solution à 15% soit 15g de silicate dissoute dans 85g d'eau distillée les autres concentrations sont déduites par la règle de masse (Tableau n° 2).

Tableau n° 2: Préparation des solutions de silicate de sodium de différentes concentrations.

% Massique	Volume de solution à 15%(ml)	Volume d'eau distillée. (ml)
15	60	0
12	48	12
10	40	20
8	32	28
5	20	40
3	12	48
1	4	56



V.- 1.1.2.- Solutions d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique utilisé est fabriqué par la maison "MECK" c'est acide à 96,5% de densité 1,84 Kg/L. Les solutions d'acides sont déterminées par la règle de "l'étoile".

V.- 1.1.3.- Solutions d'acide chloridrique.

L'acide chloridrique utilisé est fabriqué par la P.C.A. (Pharmacie Centrale Algérienne), c'est un acide à 37% de densité 1,19, les solutions de concentrations inférieures sont calculées par la règle de "l'étoile".

V.- 1.1.4.- Les indicateurs.

Les indicateurs colorés ont été préparé par dissolution de 0,5g de produit dans 100ml de Solvant, qui est l'eau pour le méthylorange et l'alcool pour le bleu de Bromothymol, le rouge neutre et le phénolphthaleïne.

V.- 1.1.5.- Nitrates d'argent.

Nous avons préparé une solution 1N  $\text{AgNO}_3$ .

V.- 1.1.6.- Acétate d'ammonium.

Nous avons utilisé deux concentrations: 2g/l et 250g/l.

V.-1.2.- //) //ode Opératoire.

Un certain volume de silicate de sodium de concentration connue est versé dans un cristalliseur placé sur une plaque chauffante à agitation magnétique la température de travail est la vitesse d'agitation étant choisis nous titrons avec l'acide sulfurique ou chloridrique de concentration connue après avoir ajouté 2 gouttes de Phénolphthaleïne la disparition de la première couleur nous permet d'arrêter le titrage; après quelques minutes il y a formation d'une masse gélatineuse que nous séchons sur papier filtre à l'air ambiant ou dans l'étude, dans le but de faciliter son lavage par la suite malheureusement, nous ne connaissons pas les conditions opératoires convenables ce qui nous a poussé à faire une étude approfondie afin de les déterminer en se basant sur le temps de gélification.

V.- 2.- //tude des facteurs de gélification.

Nous nous sommes intéressés aux facteurs suivants:

- Concentration des silicates,
- Concentration d'acide sulfurique,
- Température,
- pH.

V.- 2.1.- Principe de mesure.

Le principe consiste à observer dans un becher l'évolution du tourbillon créée par un barreau magnétique en rotant le temps avec un chronomètre depuis la fin du titrage jusqu'à la disparition complète de ce tourbillon.

Les rapports diamètre du barreau et longueur du barreau.  
diamètre du becher.      diamètre du becher.

sont respectivement:  $\frac{1}{15}$  et  $\frac{1}{5}$

Le volume de silicates est fixé toujours à 100ml et le pH de Gélification est déterminé par un pH-mètre tacussel type UBN Serie K<sub>3</sub>.

Le becher contenant la solution est placé à une position fixé dans un grand becher rempli d'eau au même niveau que celui des silicates, le titrage a été fait avec une burette de 50ml, l'ensemble est représenté par la figure (15) en page(      ).

V.2.2.- Concentration des solutions de silicate de s  
Sodium.

Nous faisons varier la concentration de silicate de sodium de 15 à 3% en fixant les autres paramètres:

- Température = 22°C.
- pH = 8,5.
- Concentration d'acide sulfurique = 10%,
- Volume des silicates de sodium = 100ml,
- Vitesse d'agitation = 50 tours/minute.

Les résultats obtenues sont regroupés dans le tableau n°3.

Concentration des silicates en % <u>massique</u>	3	5	8	10	12	15
Volume d'acide sulfurique 10% en ml	3,2	5,3	9,4	11,3	12,9	14,1
Temps de gelification en seconde <u>tg(S)</u> .	14400	5680	1050	210	108	49

Tableau n°3: Temps de gelification en fonction.

*de la concentration de silicate de sodium*

L'examen de la courbe (fig 16) montre l'augmentation rapide du temps de gelification pour des concentrations inférieures à 8%, il devient presque constant pour des concentrations 12% entre les concentrations de 8 et 12% le temps de gelification ne varie pas beaucoup.

#### V.-2.3.- Concentration d'acide sulfurique.

Nous avons fait varier la concentration d' $H_2SO_4$  de 3 à 10% en fixant les autres paramètres:

- Température = 22°C,
- pH = 8,5,
- Concentration des silicates de sodium = 10%,
- Volume des silicates de sodium = 100ml.
- Vitesse d'agitation = 50 tours/mm.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau.

Concentration d' $H_2SO_4$ en % <u>massique</u>	3	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70
Volume d' $H_2SO_4$ en ml	38,4	25,8	11,4	8,5	5,0	4,0	3,2	3	2,9	1,6	1,4	1,1
Temps de gelification <u>tg(S)</u> .	2000	606	270	263	250	220	210	160	150	290	350	380

Tableau n° 4: Temps de gélification en fonction de la concentration d' $H_2SO_4$ .



L'examen de la courbe (fig 17) montre bien l'augmentation du temps de gélification pour des concentrations en acide sulfurique supérieur à 12%. Ce temps devient presque constant pour des concentrations supérieures à 12%.

#### V.- 2.4.- Température.

Nous faisons varier la température de 20 à 80°C en fixant les autres facteurs:

- Concentration des silicates de sodium = 10%,
- Concentration d'acide sulfurique = 10%,
- pH 8,5,
- Volume des silicates de sodium = 10ml,
- Vitesse d'agitation = 50 tours/mn,

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n°5

Température en °C.	20	30	40	50	60	70	80
Volume d' $H_2SO_4$ en ml.	11,4	11,4	11,3	11,3	11,4	11,3	11,3
Temps de gélification tg(s)	215	110	70	45	30	28	20

Tableau n°5: Temps de gélification en fonction de la température (fig 18).

La courbe de variation (fig 18) de  $t_g = f(t^{\circ}C)$  à la même allure que celui du temps de gélification en fonction de la concentration de silicate de Na, l'influence de la température sur le temps de gélification est presque semblable à celui de la concentration de silicate de Na.

#### V.- 2.5.- pH

Nous avons fait varier le pH de 2 à 10 en fixant les autres facteurs:

- Concentration des silicates de sodium = 10%,
- Concentration d' $H_2SO_4$  = 10%,
- Température 22°C,
- Volume des silicates de sodium = 100ml,
- Vitesse d'agitation.



pH	3	5	6	6,4	6,7	6,9	7	7,2	7,4	7,5	7,6	7,8	8	8,4	8,6	9,3
Volume d' $H_2SO_4$ en ml	15	12,5	12,3	12,2	11,8	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7	11,6	11,4	11,2	10
Temps de gelifi- catures tg(s)	48h	5280	2640	625	401	300	200	176	160	120	120	140	160	210	270	7740

Tableau n° 6: Temps de gelification en fonction du pH.

La courbe (Fig 19) présente un minimum à pH 7,5 les branches de la courbe s'écartent de plus en plus lorsque le pH devient inférieur (supérieur) respectivement à 6,5 (8,5). Il faut noter qu'il est très long ou difficile d'obtenir un gel pour un pH 9,9 et en pH 5; le milieu neutre ou légèrement alcalin est le plus favorable pour la formation du gel.

### V.- 3.- Condition opératoires optimums.

L'étude des différentes régions des courbes 16, 17, 18 et 19 nous montre que pour des raisons économiques, il est préférable, lors de la préparation d'un gel de silice de prendre les conditions opératoires optimales suivantes:

Concentration de silicate de sodium = 10% m,  
" d'acide sulfurique = 10% m.

pH = 8,5

Température  $\pm$  22°C,

Agitation moyenne.

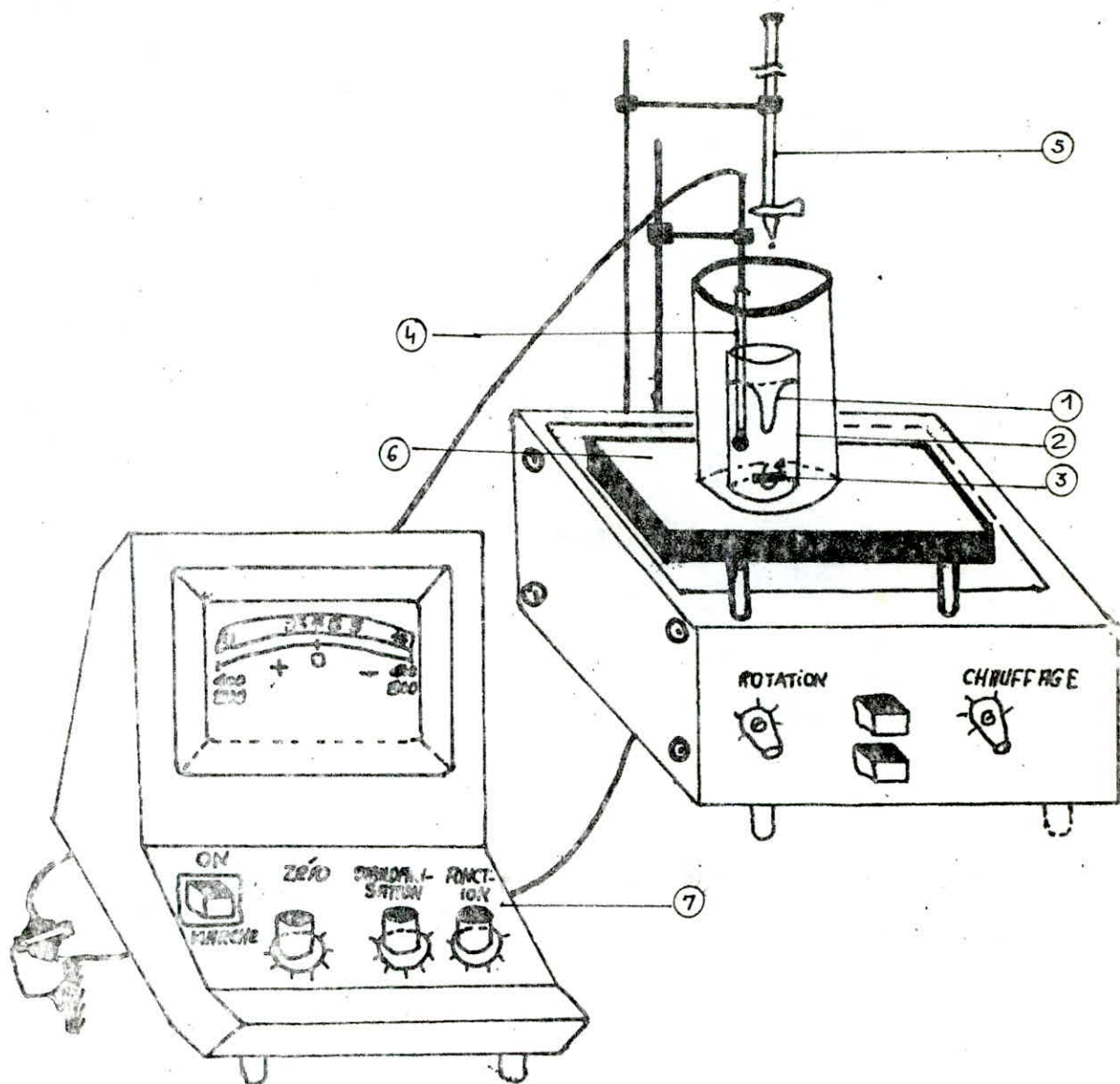


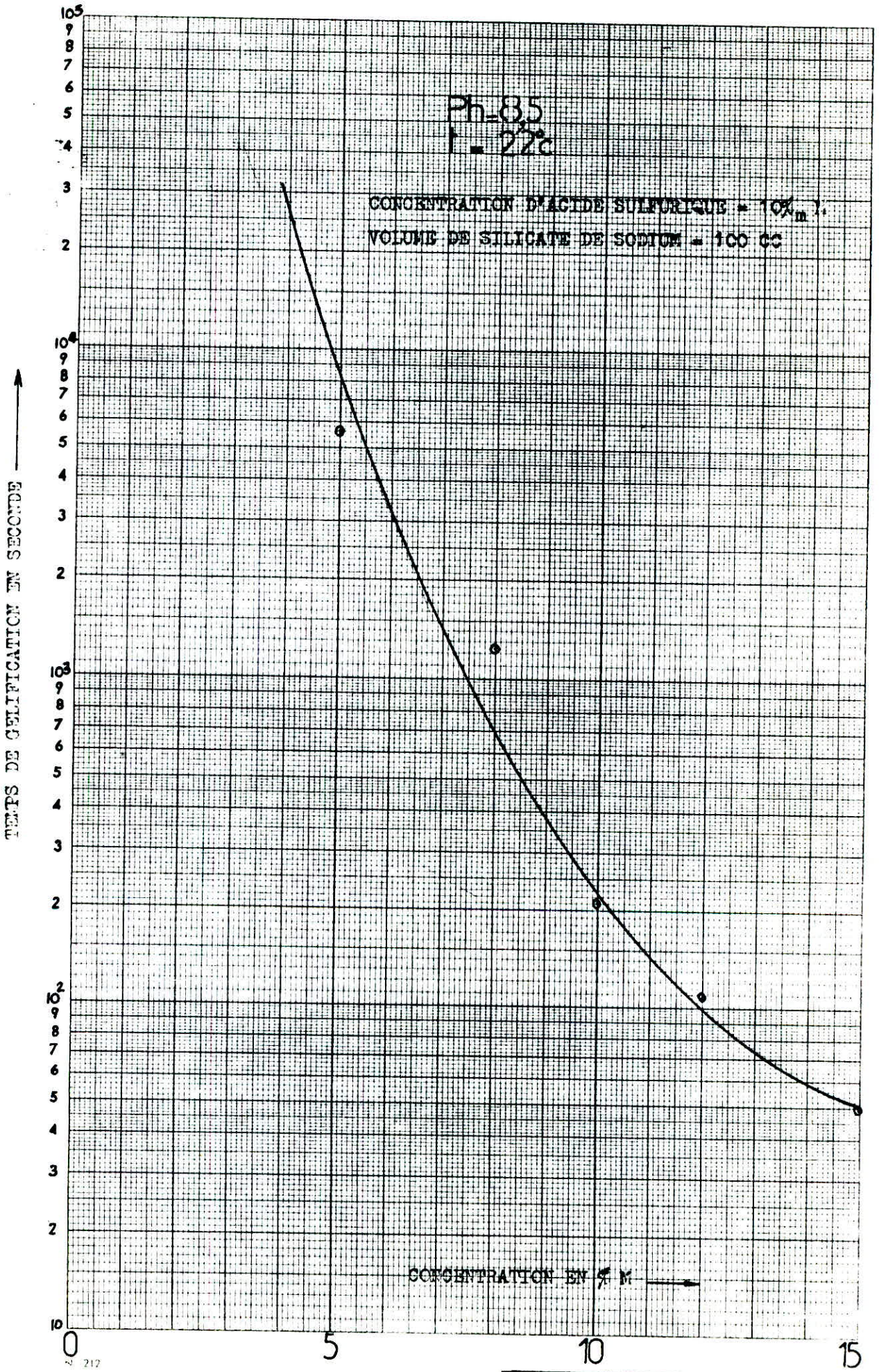
Figure 15 - DISPOSITIF DE MESURE DU TEMPS DE GELIFICATION PAR LA METHODE DE TOURBILLON.

$$\frac{\varnothing \text{ barreau}}{\varnothing \text{ Becher}} = \frac{1}{15}$$

$$\frac{\text{longueur du barreau}}{\varnothing \text{ becher.}} = \frac{3}{15}$$

- |                            |                        |
|----------------------------|------------------------|
| (1) Tourbillon             | (2) bécher             |
| (3) Barreau pour agitation | (4) Electrode.         |
| (5) Burette.               | (6) Plaque chauffante. |
| (7) pH.Metre (tacussel).   |                        |

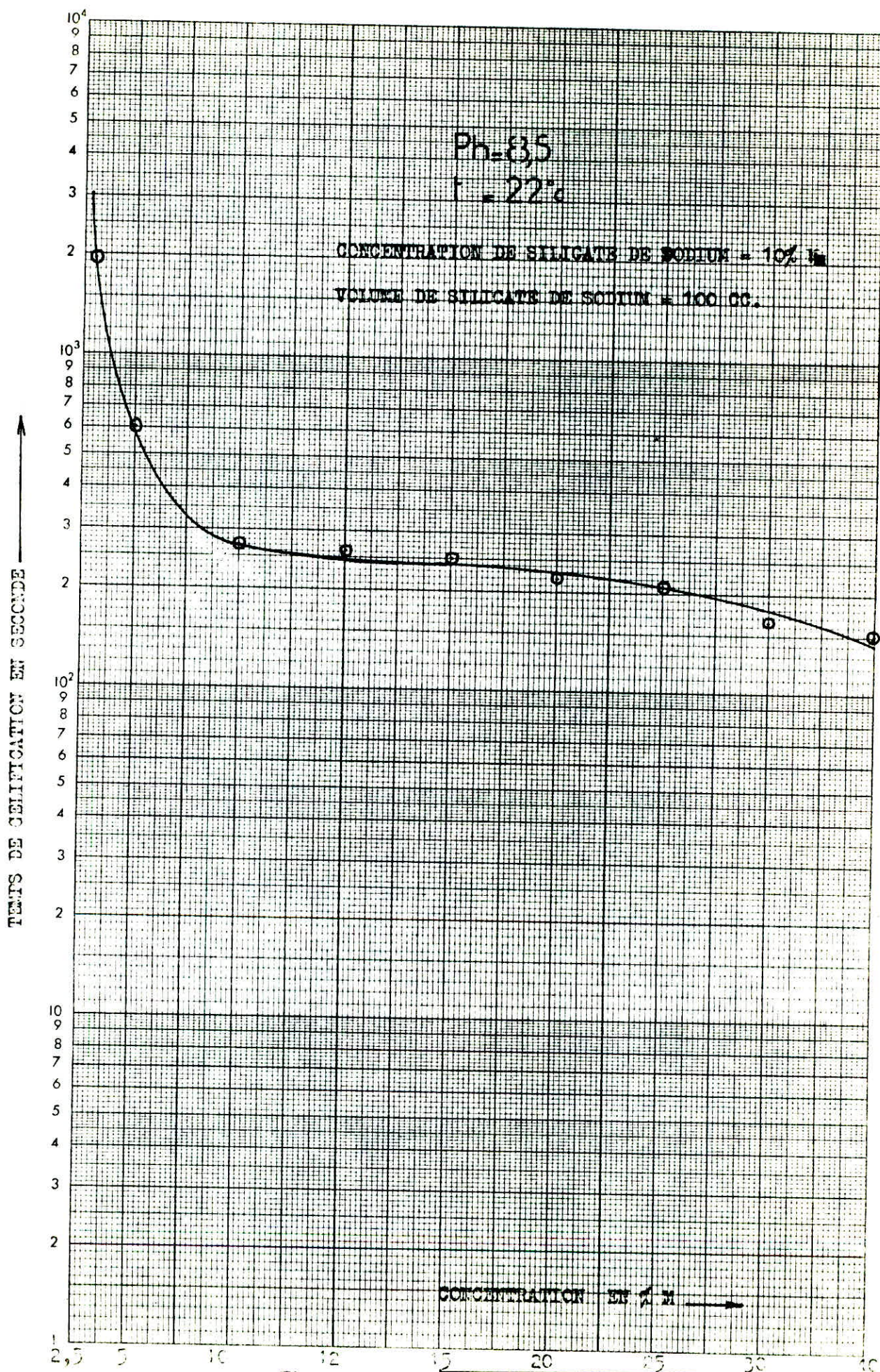




217

temps de gelification en fonction de la concentration





N 212

Figure 17 -

Temps de gelification en fonction  
de la concentration d'acide sulfurique.



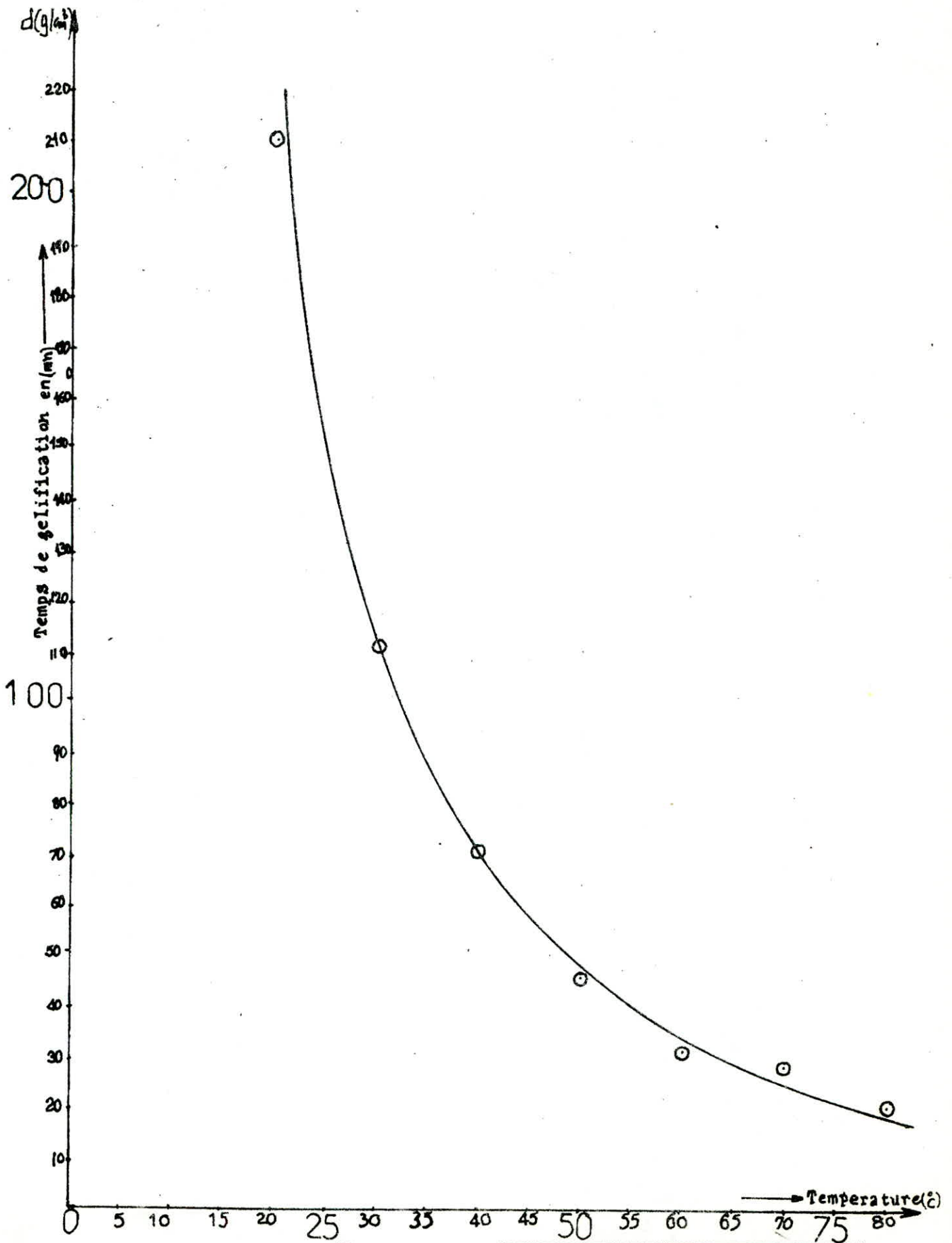
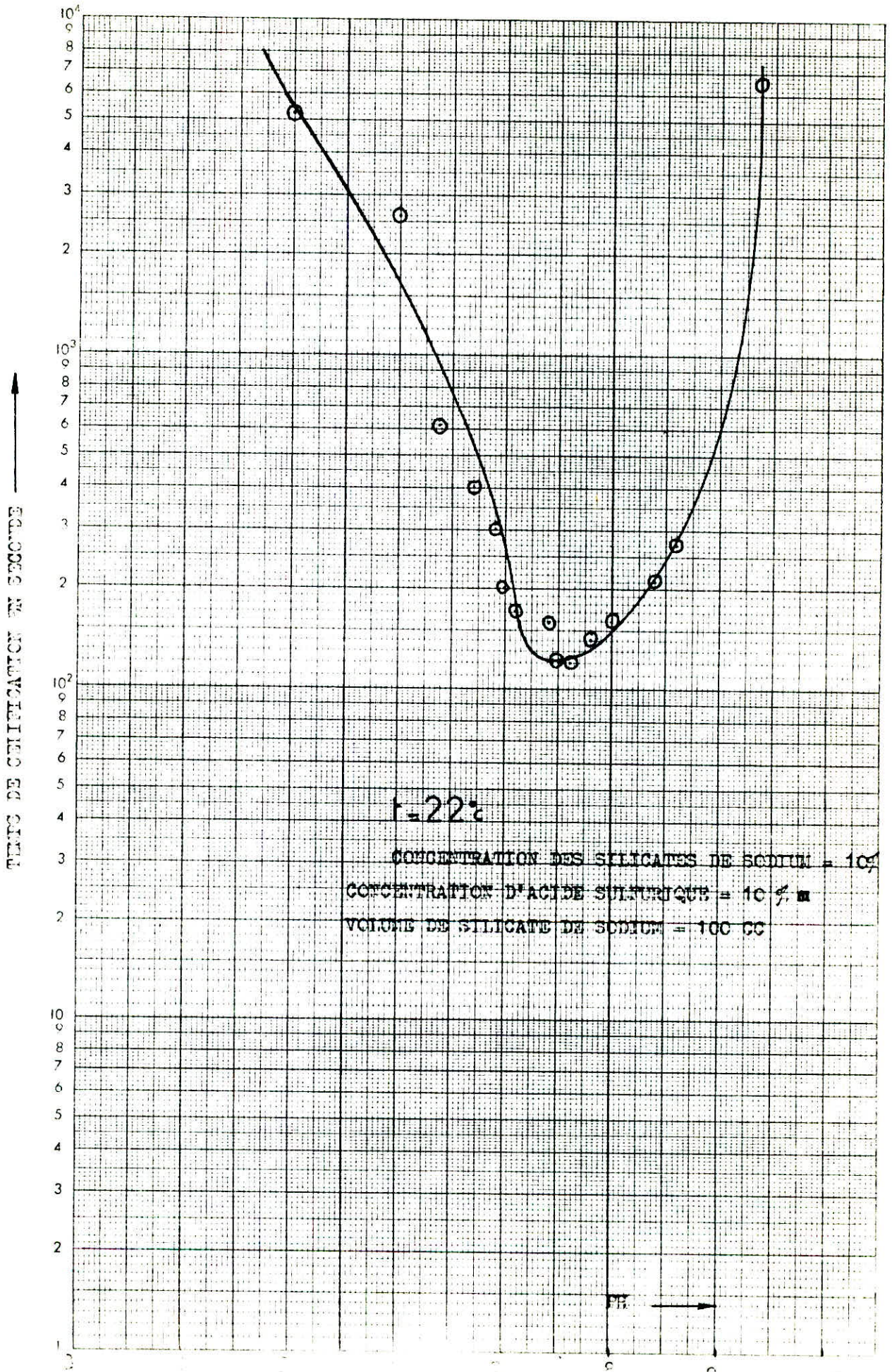


Figure-183- temps de gélification en fonction de la température







#### V. - 4. - // Séchage:

Pour éliminer un certain pourcentage d'eau dans un produit on a recours au séchage en plus de facilité son lavage. Il nous renseigne sur la variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps.

Nous avons employé deux modes de séchage:

- A l'air et par le soleil.
- A l'étuve,

#### V. - 4.1. - Séchage à l'air et par le soleil:

Après formation complète du gel, nous l'étalons sur un papier filtre à température ambiante pendant 48 heures c'est le temps nécessaire pour que le gel se décolle complètement du papier filtre, lorsque le gel est exposé au soleil ce temps est réduit.

#### V. - 4.2. - Séchage à l'étuve;

Le séchage à l'air et par le soleil est suivi par un séchage à l'étuve à une température de 60°C pendant 12h environ, notre but était toujours d'éliminer un certain pourcentage d'eau retenue sur le gel.

#### V. - 5. - // Lavage.

Le gel séché doit être lavé avant de subir n'importe quel traitement et n'importe quelle analyse, pour faire disparaître les impuretés éventuelles tel que le sodium et les ions ( $\text{SO}_4$  ).

L'indicateur de pureté relative étant  $\text{AgNO}_3$ .

Nous avons employé (Sept) 7 sortes de lavages:

- Par l'eau distillée chaude,
- Par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5% et l'eau distillée chaude,
- Par HCL 5% et l'eau distillée chaude,
- Par  $\text{CH}_3\text{COO NH}_4$  2g/l et l'eau distillée chaude.
- Par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96,5% et l'eau distillée chaude,
- Par HCL 37% et l'eau distillée chaude,
- Par  $\text{CH}_3\text{COO NH}_4$  250g/l et l'eau distillée chaude?

Le contrôle du filtrat par  $\text{AgNO}_3$  (absence de précipité) nous permet d'arrêter le lavage.

Nous avons constaté que le lavage par l'eau distillée chaude nécessite un volume important et un temps très long par rapport aux autres sortes de lavage mais l'observation visuelle ne nous permet pas de juger l'efficacité d'un tel lavage en se basant uniquement sur le temps et l'absence du précipité, pour cela nous avons eu recours à la spectrométrie infra-rouge.

## VI.. -EVOLUTION DE LA STRUCTURE DES PROPRIETES

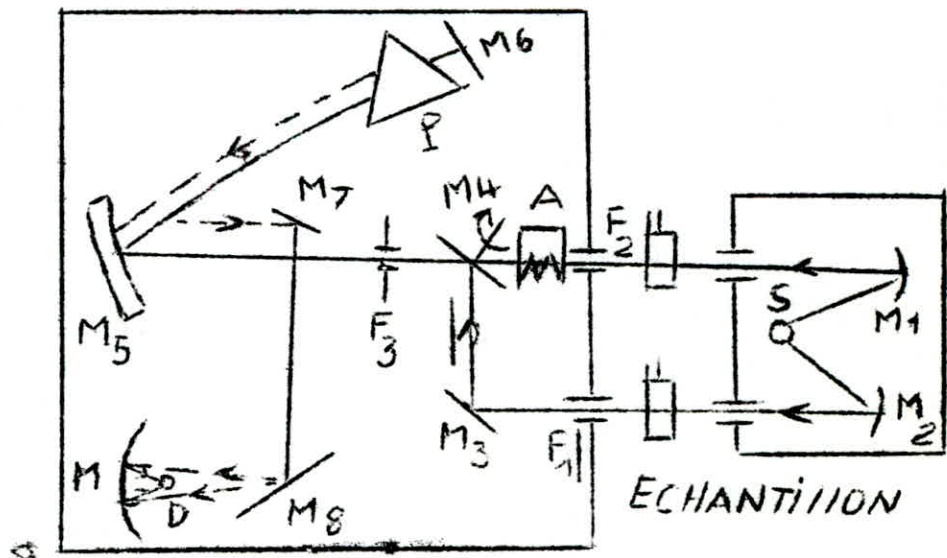
Du gel au cours du au cours du traitement thermiqueVI.-1. Etude par spectroscopie Infra-rouge.

Les spectrophotomètres Infra-rouge basés sur des principes simples, sont cependant complexe du point de Vue mécanique et du point de vue électrique, car ils doivent comporter des dispositifs techniques capables d'enregistrer avec précision des Variations d'absorption de radiations de très faible énergie.

V.1.1.- Description d'un Spectrophotomètre infra-rouge.

(14).

Tout Spectrophotomètre Infra-rouge moderne à double faisceau comporte plusieurs éléments de base. Une source produit des radiations dans toute une région de l'Infra-rouge. Un monochromateur disperse ces radiations et les sélectionne en pinceaux de lumière presque monochromatique dont l'énergie est mesurée par un détecteur. Ce dernier transforme l'énergie reçue en un signal électrique qui est ensuite amplifié et envoyé dans un appareil enregistreur des miroirs de précision permettent de condenser l'image de la source sur le détecteur. La figure (20) représente le schéma des différents éléments d'un Spectrophotomètre ainsi que le trajet optique.





VII.- 1.2.- Principe de fonctionnement:

La lumière provenant de la source S est réfléchiée par deux miroirs  $M_1$  et  $M_2$  qui fournissent deux faisceaux identiques le faisceau échantillon et le faisceau de référence, venant converger respectivement sur les deux fentes d'énergie verticales  $F_1$  et  $F_2$ . La cuve échantillon et la cuve de référence sont placées dans la partie étroite du faisceau correspondant, très près du miroir, sur un miroir tournant évide (ou un miroir plan oscillant)  $M_4$  ce dernier en tournant ou en oscillant, sert alternativement à réfléchir le faisceau échantillon, tout en laissant passer le faisceau de référence par la même fente d'entre  $F_3$ , on condense ainsi sur F l'image de la source provenant alternativement du faisceau échantillon et du faisceau de référence chacun des deux faisceaux est ensuite transformé en un faisceau de lumière parallèle par le miroir collimateur  $M_5$ , traverse une première fois le prisme  $P$ , est réfléchi par un deuxième fois le prisme seule une petite partie de la lumière dispersée par le prisme (intervalle étroit de fréquences) rassemblée par le miroir collimateur, est condensée sur un miroir plan  $M_7$ , qui la réfléchit sur la fente de sortie  $F_4$  du monochromateur un autre miroir plan  $M_8$  dirige la lumière vers le condenseur  $M_9$  qui la focalise sur le détecteur D qui ne produit aucun signal lorsque la cuve échantillon et la cuve de référence transmettent des lumières d'égale énergie l'absorption des radiations par l'échantillon entraîne une inégalité des deux faisceaux arrivant sur le détecteur, et par suite la production d'un signal électrique alternatif, de même fréquence que celle du miroir tournant qui hache alternativement les deux faisceaux ce signal amplifié électroniquement et rectifié, et utilisé pour de placer un atténuateur A, placé sur le faisceau de référence, et servant à réduire la quantité de lumière transmise jusqu'à ce que la balance d'énergie entre les deux faisceaux, soit rétablie (méthode du zéro optique), le détecteur cesse alors d'émettre un signal l'importance de l'atténuation du faisceau de référence nécessaire pour rétablir l'égalité des énergies transmises constitue une mesure directe de l'absorption de l'échantillon l'atténuateur et la plume de l'enregistreur étant synchronisés, on connaît les variations de l'absorption de l'échantillon par le déplacement de la plume sur un papier enregistreur (14).

VII-1.3.- //) Mode Opérateur:

Nous avons utilisé le modèle SP<sub>5</sub>-300 Infrared Spectrophotometer.  
PPE unicam.

L'échantillon solide est préparé sous la forme d'une pastille très mince de la manière suivante:

26

Nous avons broyé intimement dans un mortier en agate du KBr pur et sec (déjà deshydraté à 105°C) avec notre échantillon. Le rapport massique gel/KBr que nous avons utilisé est de  $\frac{1}{6}$ . A l'aide d'une presse hydraulique reliée à une pompe à vide, nous avons comprimé le mélange dans un dispositif approprié sous vide et à température ambiante la pression utilisée est de 12 tonnes/cm<sup>2</sup> pendant 5 minutes, ensuite la pastille est fixée sur un support et est placée les paramètres d'enregistrement ont été:

Temps du déroulement sur papier: 7 minutes;

% T EXP 127.

Réponse 3 SLOW.

Single BEAM-AUTO SMOTH.

BACK OFF 000.

VI. 14. RESULTATS.

## VI. 1.4.1. Bandes Si -O

L'examen des spectres de la figure 21 montre que certaines bandes d'absorption restent identiques au cours du traitement thermique (1200-1600, 800, 430-460 et 1620 cm) [2, 12, 15]. L'adum des agents chimiques tel que le Dibrane ou l'Alcool méthylique ne modifie rien dans ces bandes [2]. Donc elles sont dues à des vibrations Si -O. Car toute absorption non perturbée pourra à coup sûr, être attribuée à une vibration Si -O.

## II. 1.4.1.1. Bandes 1200-1080 et 430-460 cm-1.

La bande 1080-1200 cm-1 est attribuée à la vibration fondamentale triplement dégénérée -03, et la bande 430-460 cm-1 à la vibration fondamentale triplement dégénérée.

Vu. (liaison Si -O-Si) du groupement Si O

II.1.4.1.2. *bande 1620 cm<sup>-1</sup>*

Elle possède un épaulement du côté des petites longueurs d'onde, qui s'estompe dès que le liquide est chauffé, il doit être attribué à la Vibration en flexion des mollécules d'eau présentes sur le gel.

## II.1.4.1.3. Bandes 950 cm-1

Cette bande disparaît complètement à 800° C et présente une diminution linéaire avec l'augmentation de la température (fg. 22 page 42), elle est attribuée soit à Si O- soit à Si-OH.

## II.1.4.14. Bandes 800 cm-1

Elle est attribuée à la présence <sup>d'un</sup> enchainement régulier de tétraèdre Si O4 ( " Ring Structure " ), l'augmentation de la température favorise l'extension de cette zone et peut donner lieu à un phénomène observable sur les Clichés R.X.



FIGURE 21: Spéctres IR du géI M

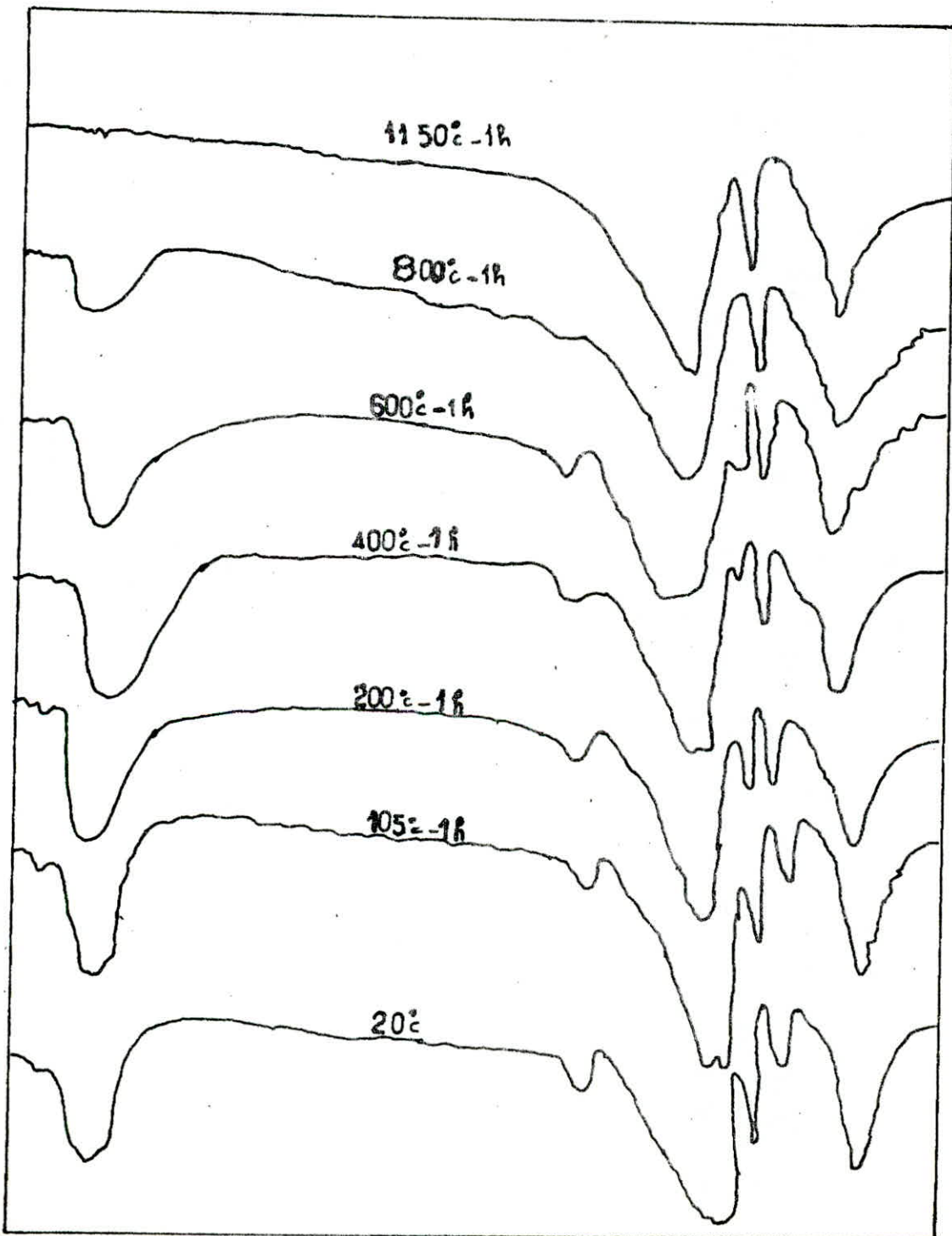
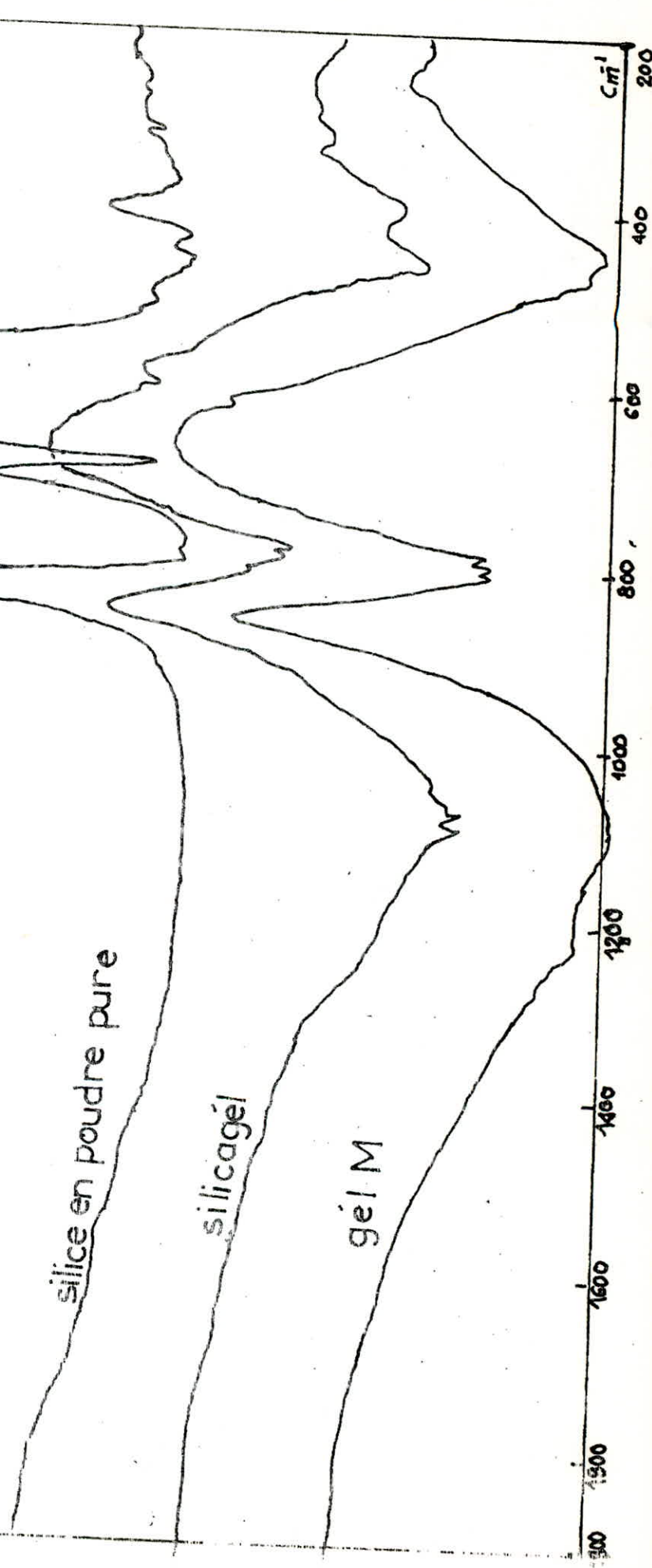




Figure 21b: Spectres IR; gé|M, silicagel et silice en poudre pure.

- 1150°  
- 60mn



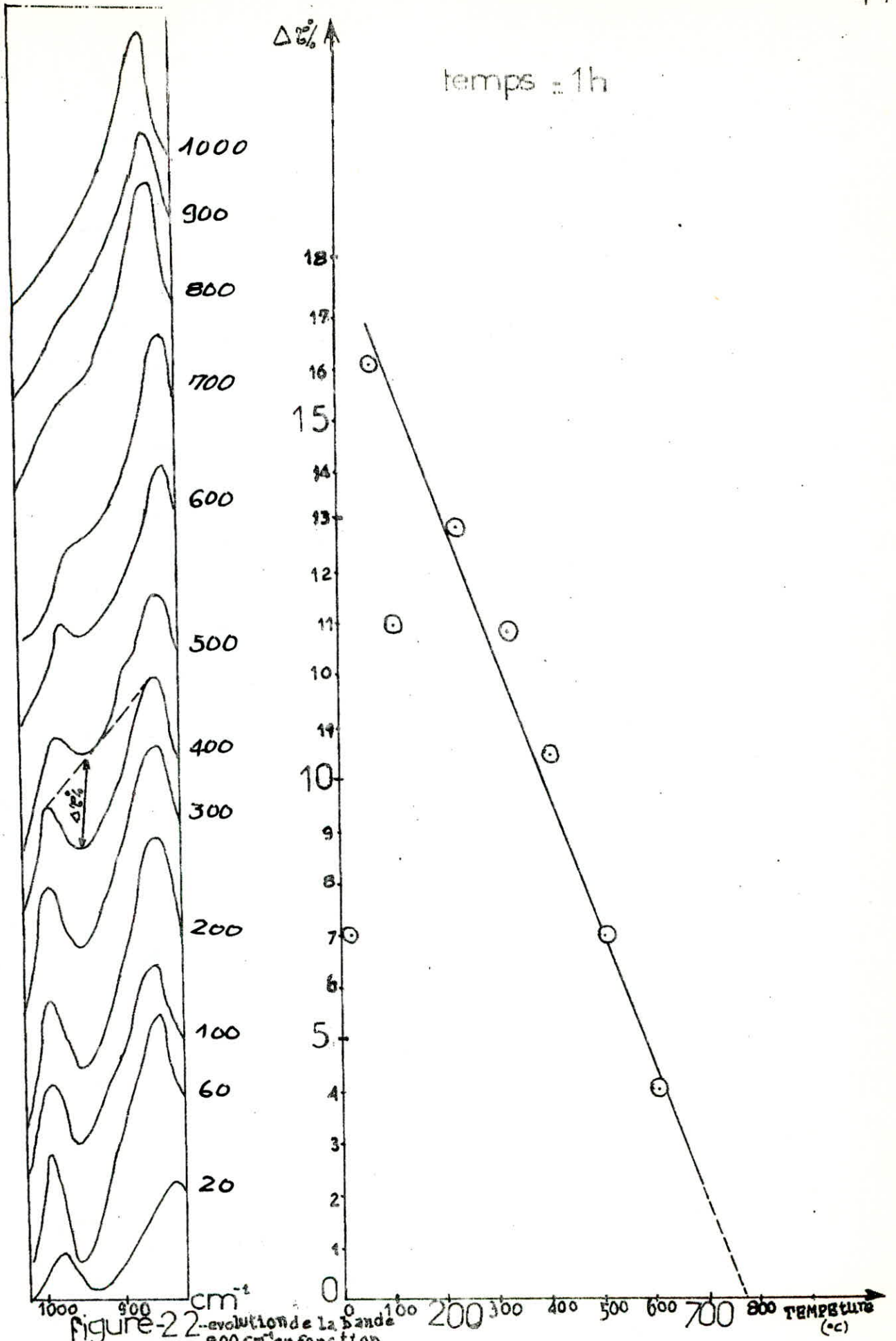


Figure-22 -- evolution de la bande 800  $cm^{-1}$  en fonction de la température  
 temps de traitement = 1 heure

Alors nous avons penser à faire des traitements thermiques dans l'espoir de pouvoir les détectés, puisque 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 partir d'une température suffisamment élevée à un phénomène observable sur les diagrammes I.R. et R.X.

VII. - 1.4.1.4 - Evolution de la bande  $800\text{cm}^{-1}$  en  
fonction de la température.

Nous avons préparé trois types de gel:

- Gel 10% lavé avec Hcl 37% et  $\text{H}_2\text{O}$  distillée chaude que nous désignons par la lettre M.
- Gel 10% lavé avec  $\text{H}_2\text{O}$  distillée chaude acidulée que nous désignons par la lettre Y.
- Gel 10% lavé avec Hcl 1N et  $\text{H}_2\text{O}$  distillée chaude noté K.

Et nous avons fait des enregistrements après un dégazage allant de  $20^\circ$  jusqu'à  $1300^\circ\text{C}$  et nous avons mesuré de la même manière les variations d'intensité (t%) de transmittance (ou bien absorption) de les bandes  $800\text{cm}^{-1}$ , les résultats sont consignés dans le tableau ( 7 ) et représentés par les figures (23) et (24).

Température de dégazage $^\circ\text{C}$		20	60	100	200	300	400	500	600	800	1000	1150	1300
t %	gel M	9	15	13	16	15	13,5	13,5	15	17	20,5	30	20
	gel Y	11	13,5	17	21	19	21	21	19	34	36	25	35

Tableau ( 7 ) Evolution de la bande  $800\text{cm}^{-1}$  en fonction de la température de dégazage des échantillons

Nous remarquons qu'il y a vraiment une augmentation d'absorption en fonction de la température (fig 23) et (24). Ce qui laisse à supposer que nous avons vraiment une micro-cristallisation.



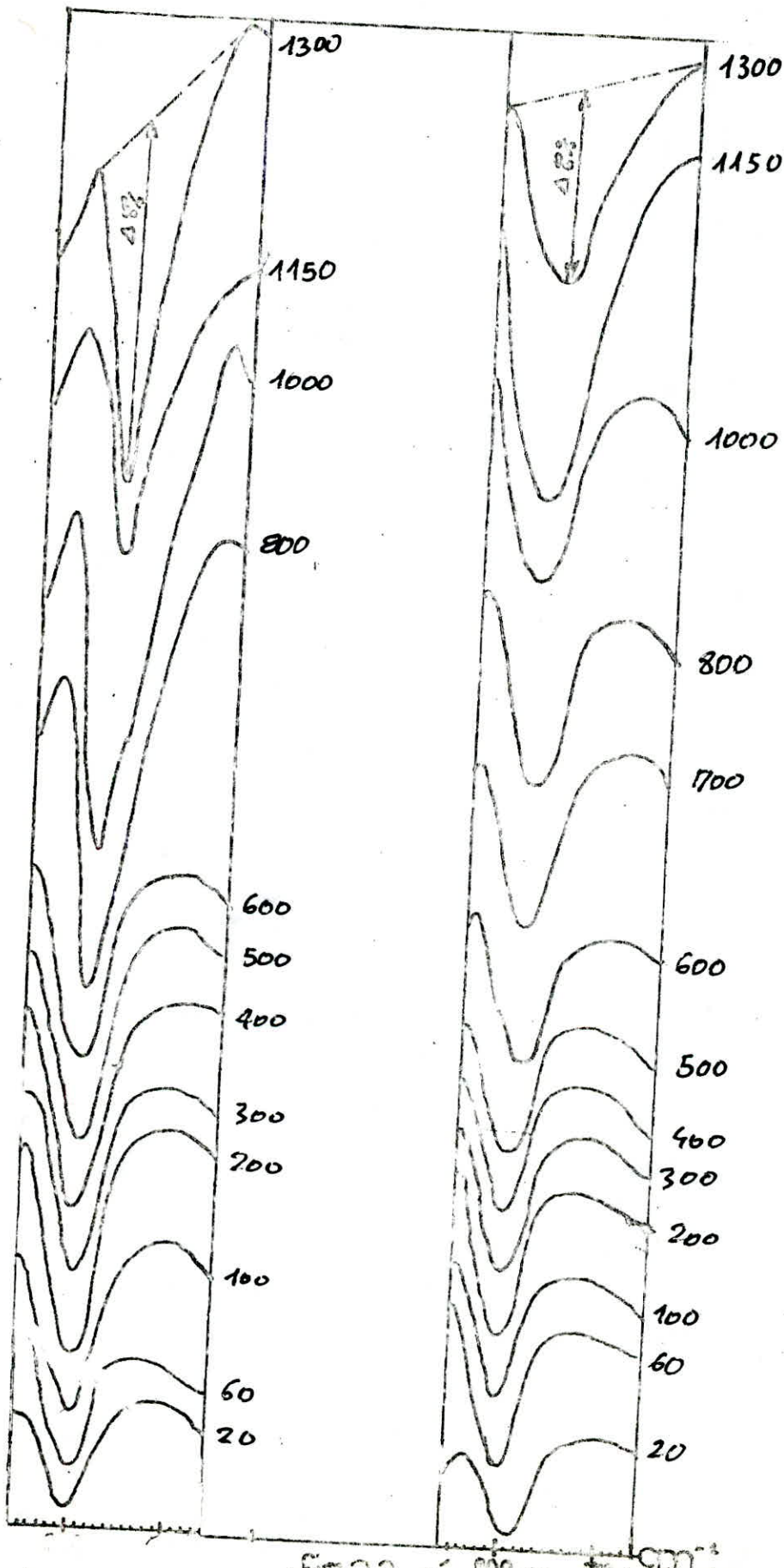


fig-23- évolution de la bande  $830\text{ cm}^{-1}$   
 en fonction de la température  
 temps de traitement = 1 heure.

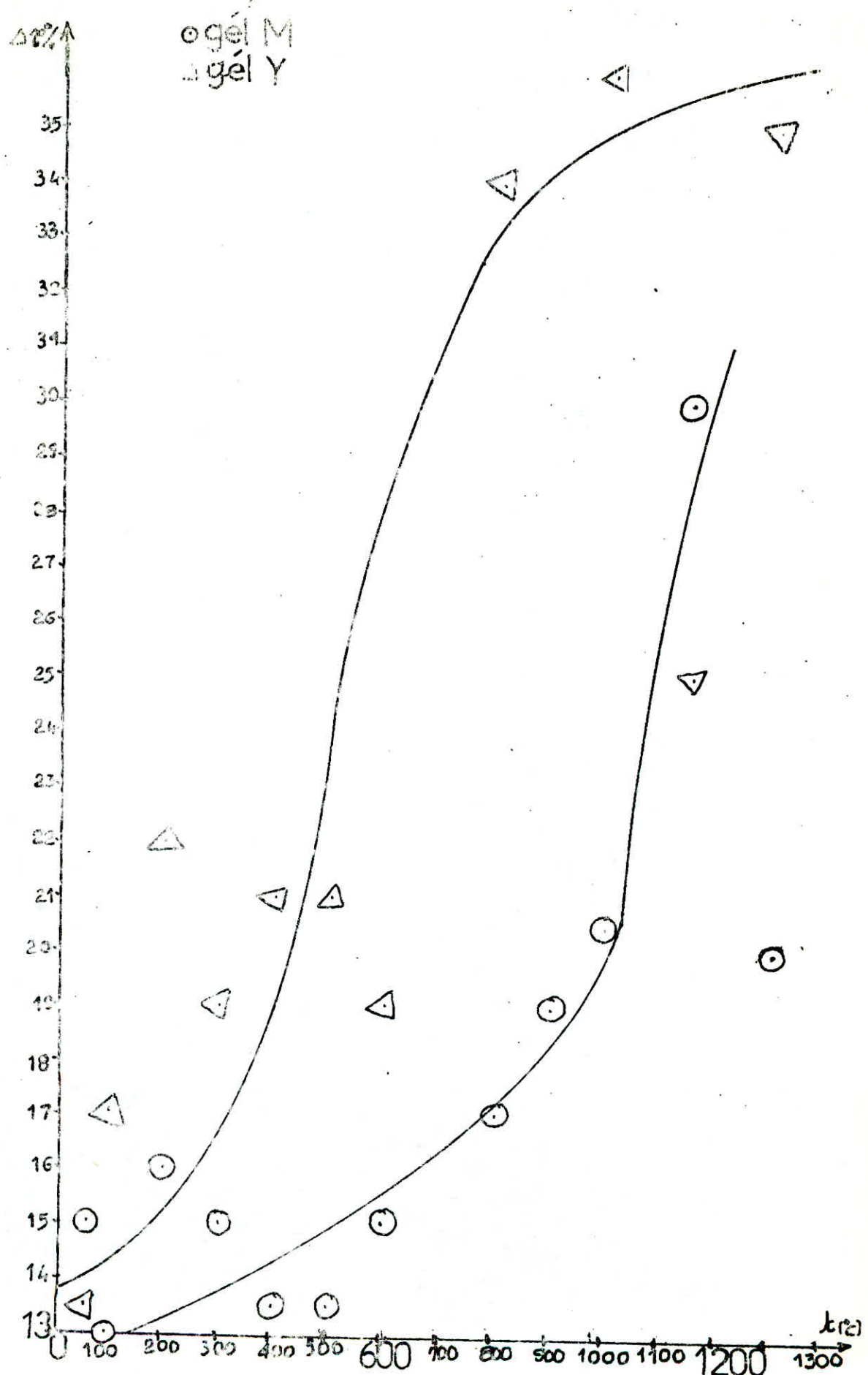


fig24- 13 Onde 8300 cm<sup>-1</sup>  
 Δ% en fonction de la temperature

VII.1.4.1.4.2 .- Evolution de la bande  $800\text{cm}^{-1}$  en fonction du temps.

Sur le gel M nous avons fait deux cinétiques (fig.25) à  $800\text{cm}^{-1}$  et à  $100^\circ\text{C}$ . Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau ( 8 ) cinétiques de  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ .

Temps (minutes)	15	60	180	300	480
( $\Delta t$ ) $800^\circ\text{C}$	17	16	20	16	15
( $\Delta t$ ) $1000^\circ\text{C}$	17,5	16	20	16	15

On remarque d'une part ( $\Delta t$ )  $800^\circ\text{C}$  = ( $\Delta t$ )  $1000^\circ\text{C}$  et que  $\Delta t$  augmente pour atteindre un maximum au bout de 180 minutes puis chute à un minimum après 480 minutes

Nous avons ensuite fait trois cinétiques sur le gel K (fig 26) les résultats de mesures sont regroupés dans le tableau ( 9 ).

Tableau ( 9 ) Cinétique  $455^\circ\text{C}$  1150 et  $1300^\circ\text{C}$ .

Temps (minutes)	30	60	120	720
( t ) $455^\circ\text{C}$	15	17	15	13
( t ) $1150^\circ\text{C}$	25	32	23	35
( t ) $1300^\circ\text{C}$	44	35	42	32

Nous remarquons que  $\Delta t$  augmente pour arriver à un maximum puis diminue jusqu'à une valeur minimale et que:

$$(\Delta t)_{1300^\circ\text{C}} > 2(\Delta t)_{455^\circ\text{C}}.$$

$$(\Delta t)_{1150^\circ\text{C}} \approx 2(\Delta t)_{455^\circ\text{C}}.$$



fig-25- Bande  $800\text{ cm}^{-1}$ : CINETIQUE  $\Delta$  800  
et  $1000^\circ\text{C}$  (gel M)

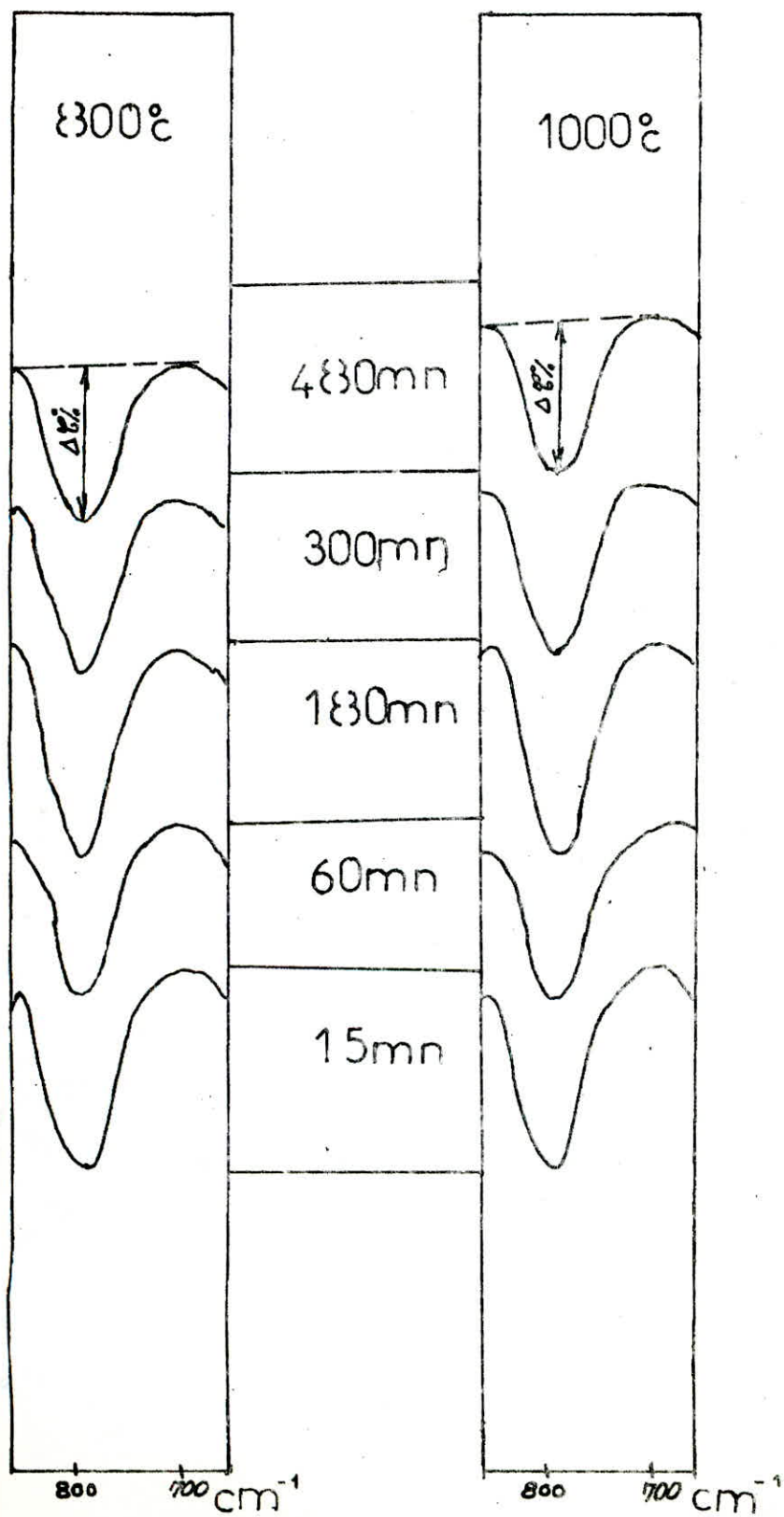
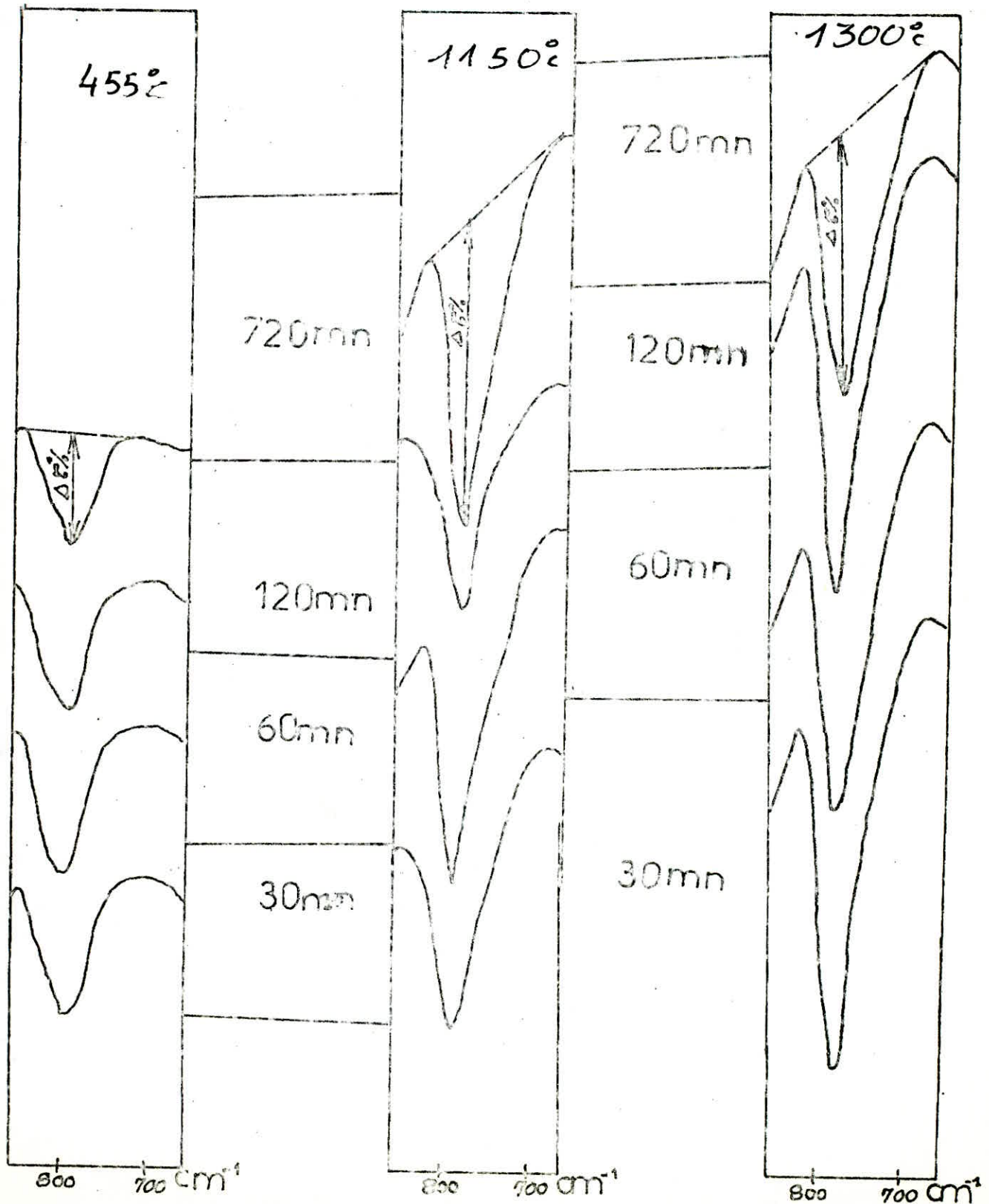


fig-26-Bande  $800\text{cm}^{-1}$ : CINETIQUE  $\text{à } 455, 1150^{\circ}$   
&  $1300^{\circ}\text{C gel (k)}$ .



### VI.1.1.3 Discussion:

L'étude de la bande  $800\text{cm}^{-1}$  et son évolution au cours du traitement thermique des échantillons montre bien l'augmentation de son intensité d'absorption avec le temps de la température.

Nous remarquons qu'il y a aucune évolution à  $455^\circ\text{C}$ , l'intensité de la bande est la même à  $100$  et  $1000^\circ\text{C}$  pour un temps de traitement égal l'intensité de la bande augmente toujours avec le temps par contre à  $1300^\circ\text{C}$  elle diminue avec le temps ce qui laisse penser qu'il y' a des régions de température et des intervalles de temps qui favorisent des changements dans la structure du gel.

La bande  $800\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la présence de groupements  $\text{SiO}_4$  "tetraédres" liés entre eux sous forme d'anneaux (Ring Structure). Sa température de  $1150^\circ\text{C}$  favorisé la formation de ce type de structure par contre à  $1300^\circ\text{C}$  "Ring Structure" et transformée à une autre forme structurale présentée par l'eau l'augmentation de l'intensité de la bande  $1080\text{cm}^{-1}$  (liaison  $\text{Si}-\text{O}$ ) ou de la bande  $455\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SiO}-\text{Si}$ ).

En conclusion, l'intensité de la bande  $800\text{ cm}^{-1}$  dépend des conditions de traitements thermiques et nous indique la compétitivité entre les différentes structures adverses du gel de silice.



VII-1.4.2. - BANDES OH.

L'examen des spectres des figures (27; 28, 29 et 30) indique que deux absorptions seulement subissent d'importantes modifications au cours du traitement thermique de l'échantillon: Ce sont d'une part la bande qui se développe dans la région  $\bar{3}$  ( $3500 \text{ cm}^{-1}$ ) et d'autre part, l'épaule qui apparaît au voisinage de ( $1620 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous notons aussi l'apparition d'une bande à  $960 \text{ cm}^{-1}$  sur les spectres du gel M.

Ces absorptions sont perturbées par l'action de réactifs tels que le diborane ou le méthanol (2) Nous pouvons les attribuer, compte tenu de leur position dans le spectre, la première à la vibration de valence OH de radicaux hydroxyliques appartenant soit à des molécules d'eau soit à des groupements silanols, la seconde à la vibration en flexion de l'eau moléculaire retenue par le gel.

VII-1.4.2.1. - Bande  $3700-3400 \text{ cm}^{-1}$ VII-1.4.2.1.1. - Evolution en fonction de la température.

Nous avons enregistré les spectres des deux gels M et Y après un dégazage depuis la température ambiante jusqu'à  $1150^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique (figure 28) pendant une heure. L'examen des spectres de cette figure nous permet de conclure que:

- Pour le gel Y la bande disparaît complètement à une température de  $800^\circ\text{C}$ .
- Pour le gel M elle ne disparaît qu'après une température de dégazage de  $1150^\circ\text{C}$ .
- Pour le gel Y l'évolution de la bande  $3700-3400 \text{ cm}^{-1}$  est bien visible, par contre pour le gel M son évolution n'est pas régulière et elle est très intense même à  $800^\circ\text{C}$ .

VII-1.4.2.1.2. - Evolution de la bande  $3400-3700 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps.

Pour lever l'ambiguïté sur l'évolution de la bande  $3700-3400 \text{ cm}^{-1}$  nous avons fait deux cinétiques:

- Une cinétique à  $800^\circ\text{C}$ ,
- Et une autre à  $100^\circ\text{C}$ .

Les spectres obtenus sont rapportés sur la figure (29) on

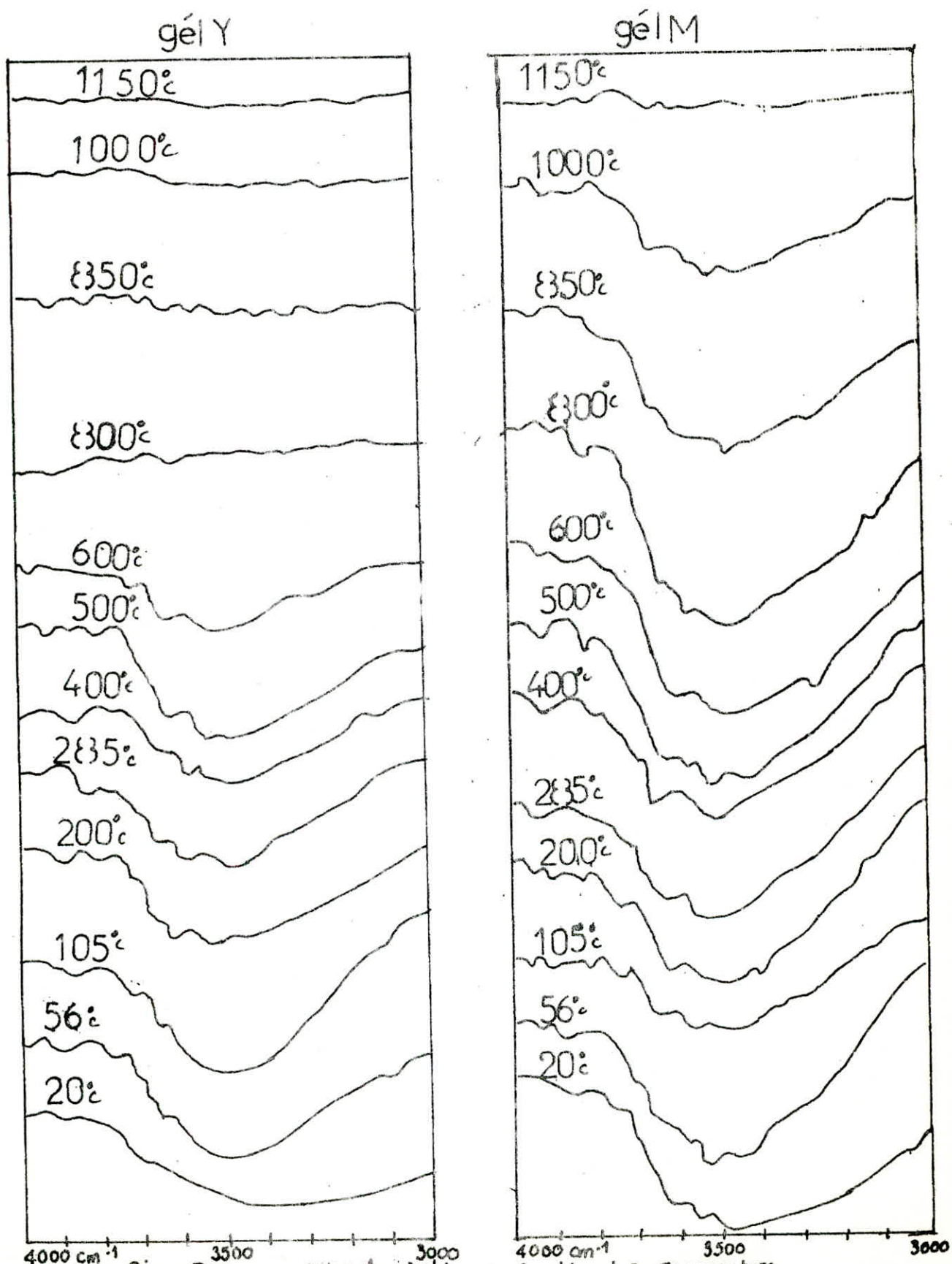


fig-283-bande 3300cm⁻¹ évolution en fonction de la température  
 temps de traitement = 1 heure

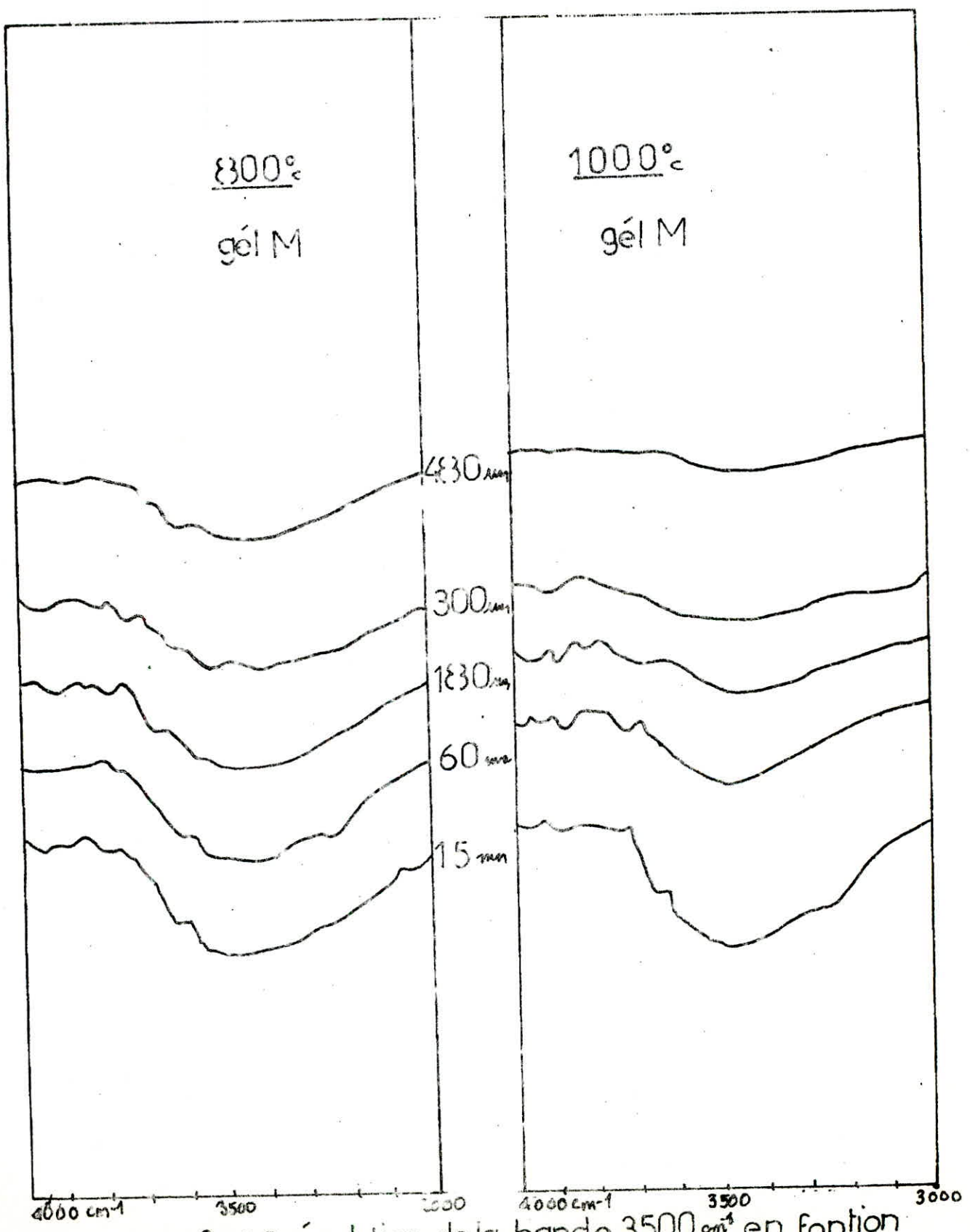


fig-29- évolution de la bande 3500 cm⁻¹ en fonction du temps (gél M)



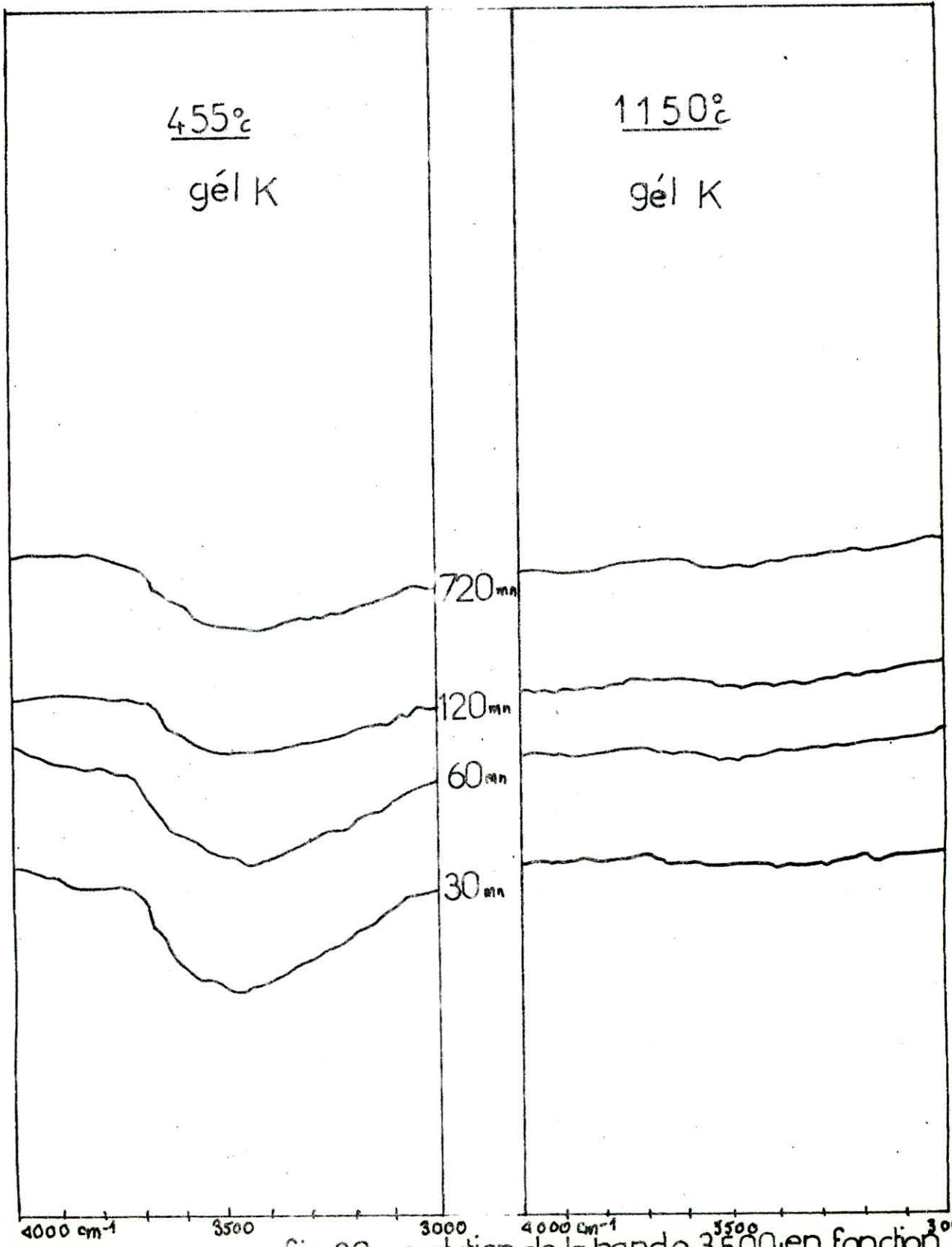


fig-30- evolution de la bande 3500 en fonction du temps (gel K)

Les spectres obtenus sont reporté sur la figure(29), on remarque que pour les deux cas l'évolution de la bande est bien visible, et qu'à 800°C, même un temps de traitement de 8 heures ne suffit pas pour faire disparaître cette bande par contre à 100°C ce même temps est suffisant.

Nous avons fait aussi deux cinétiques avec le gel K qui est intermédiaire entre les deux figure 30 et nous avons remarqué que:

- La bande disparaît complètement dans le spectre du gel traité à 1150°C pendant 30 minutes.
- A 455°C elle ne disparaît pas même avec un temps de traitement de 12 heures.

#### VII - 1.4.2.2. - Conclusion.

L'étude de la bande  $3700-3400\text{cm}^{-1}$  nous permet de conclure que la texture des trois gels est bien différente c'est à dire la vitesse de diffusion de l'eau à travers les pores des trois gels n'est pas la même. Elle est plus grande dans le cas du gel Y que les gels K et M, dans ce dernier elle est très lente et presque constante entre 60 et 200°C d'une part et entre 300 et 800°C d'autre part, puis elle augmente rapidement entre 800°C et 1100°C. Ce qui laisse supposer que le gel Y est doté de pores très larges alors que le gel M est caractérisé par des pores petits et non développés ce qui laisse croire que le gel M peut-être classé parmi les gels à grande surface spécifique et le gel Y parmi les gels de surface spécifique moyenne.

#### VII - 1.4.2.3. - Interprétation:

La structure complexe de la bande et son évolution en fonction du temps et de la température révèle qu'il existe plusieurs catégories de groupements hydroxyles sur le gel.

##### VII - 1.4.2.3.1. - Bande $3900\text{cm}^{-1}$

Elle est généralement attribuée à la vibration de valence fondamentale ou de groupements silanols "libres" c'est-à-dire ne présentant pas d'interaction avec des radicaux voisins.

VI. -1.4.2.3.2.- Bande 3400-3500 cm<sup>-1</sup>

Le large maximum que l'on observe au voisinage de 3400 cm<sup>-1</sup> sur les spectres des gels vierge, en présence de l'atmosphère peut-être attribué aux vibrations de Valence symétrique est antisymétrique de l'eau physiquement absorbé. Fixer sur les Radicaux OH superficiels ou sur d'autre Sites Actifs du gel. Cette bande semble être disparue à 200°C.

VI.1.4.2.3.3. - Bande 3500-3700 cm<sup>-1</sup>

Ces bandes qui subsistent après un traitement thermique de l'échantillon au delà de 200°C, ne peuvent provenir que de radicaux OH faisant partie de la structure du gel.

La présence de deux maximum à 3550 et 3620 cm<sup>-1</sup> implique l'existence de deux catégories au moins d'hydroxyles à savoir des radicaux liés entre eux ou à d'autres groupements par des liaisons hydrogène.

VI.1.4.2.3.4.- Conclusion.

Il ressort de ce qui précède que l'interprétation directe de la bande 3500 cm<sup>-1</sup> reste très incomplète et il est nécessaire d'acquérir des informations complémentaires par d'autre possibilité tel que l'action des agents chimique, mais il est certe que nous avons plusieurs catégories d'hydroxyles selon leur mode d'enchainement.

VII.-1.4.2.4.1- Bande 1620 cm<sup>-1</sup>

Evolution au cours du traitement thermique les spectres enregistrés à la température ordinaire et à pression atmosphérique après un traitement des échantillons des deux gels M et Y pendant un temps de 1 heure sont reproduits sur les figures (31, 32 et 33). On remarque que l'augmentation de la température amène une diminution progressive de l'absorption, l'effet est observable jusqu'à 200-300°C au delà de cette température et jusqu'à 500-600°C toutes les courbes sont pratiquement superposables, après 600°C nous remarquons une nette diminution de la bande pour disparaître aux environs de 1000°C.

VII.- 1.4.2.4.2.- Interprétation.

La position de la bande sur le plan d'une autre absorption et son évolution en fonction du temps et en fonction de la température montrent qu'elle doit-être attribuée à la vibration en flexion de l'eau moléculaire fixée sur le gel.



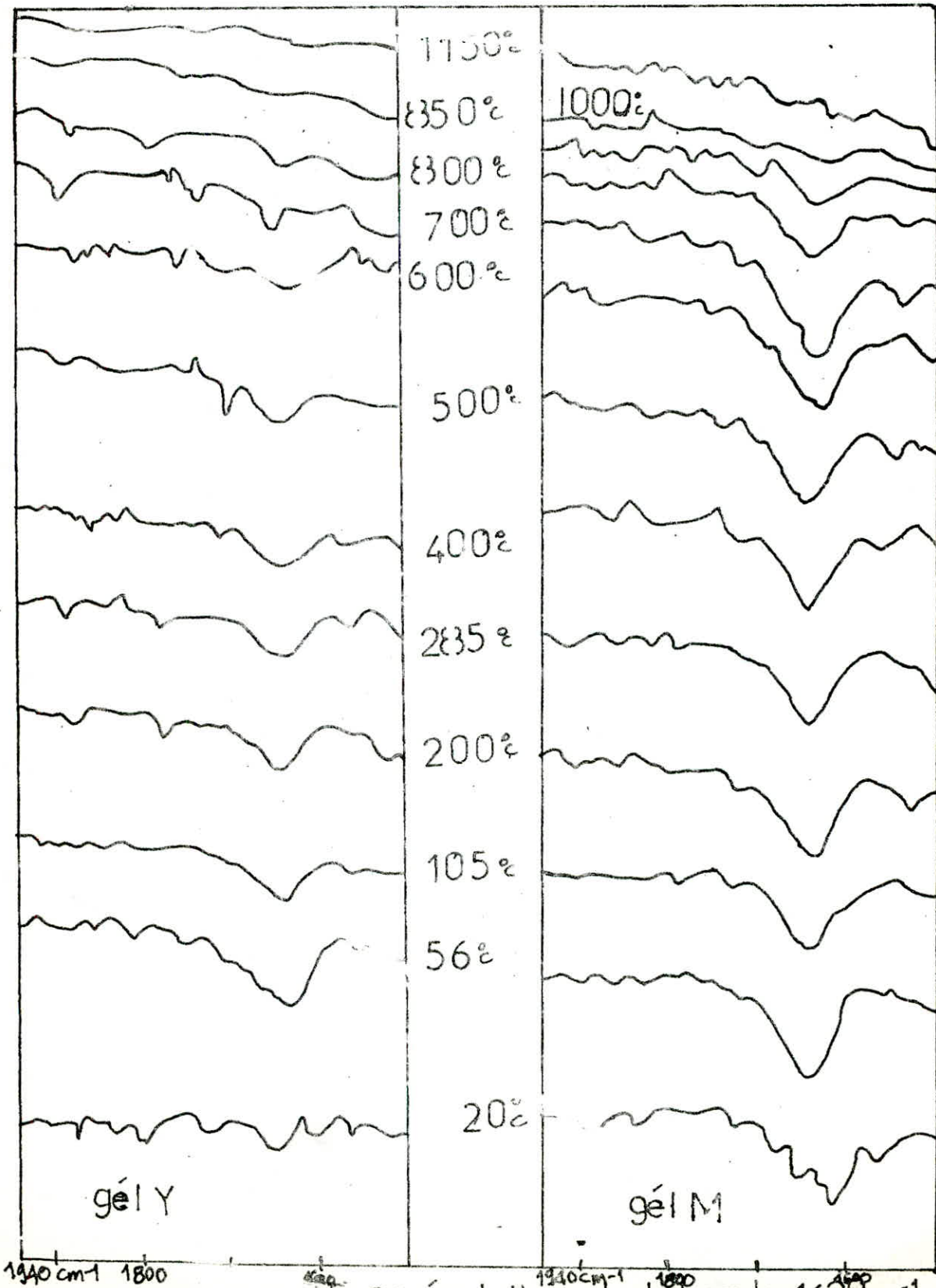


Fig-31- évolution de la bande  $1620 \text{ cm}^{-1}$   
 en fonction de la température  
 temps de traitement = 1 heure.

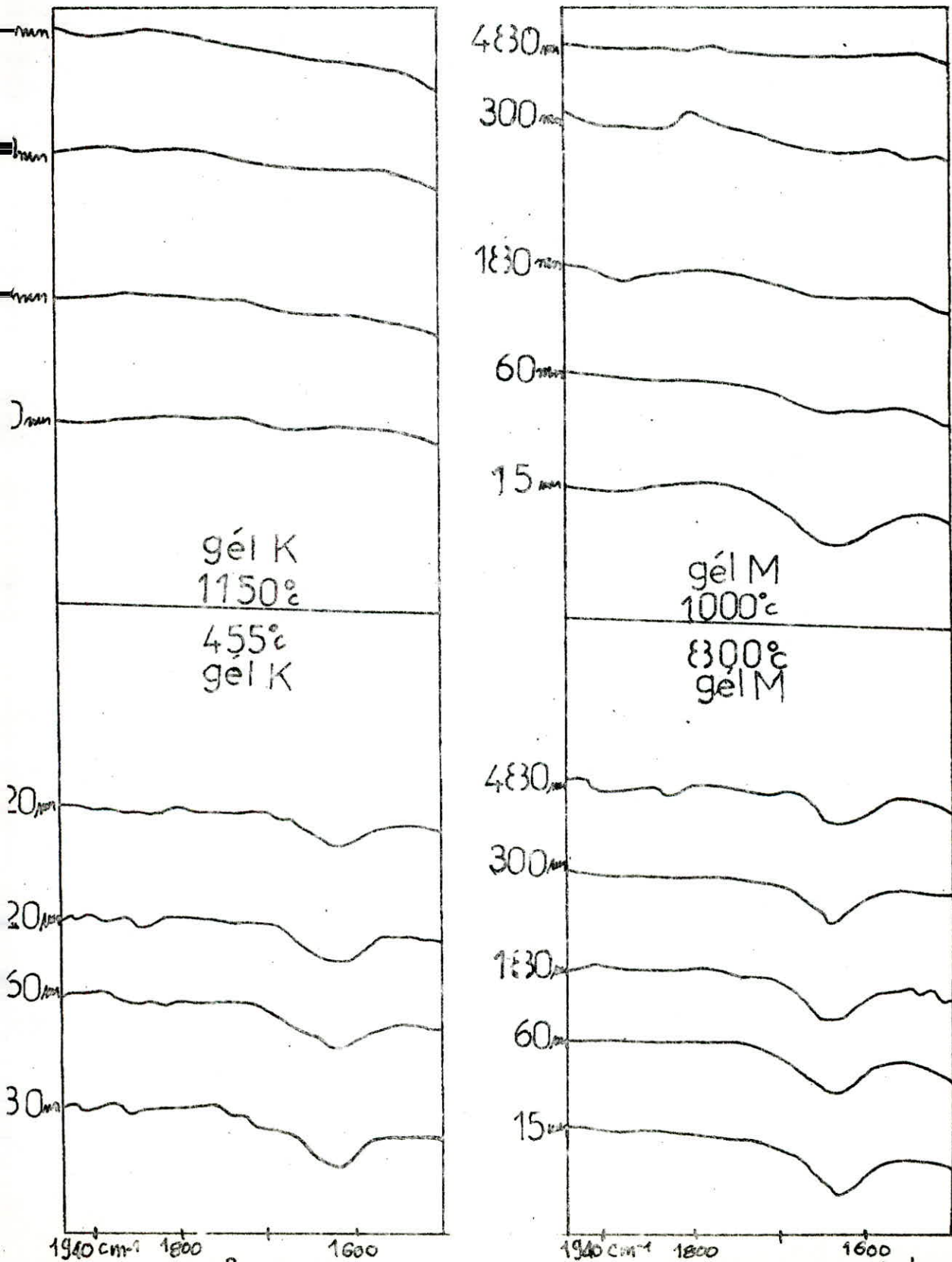
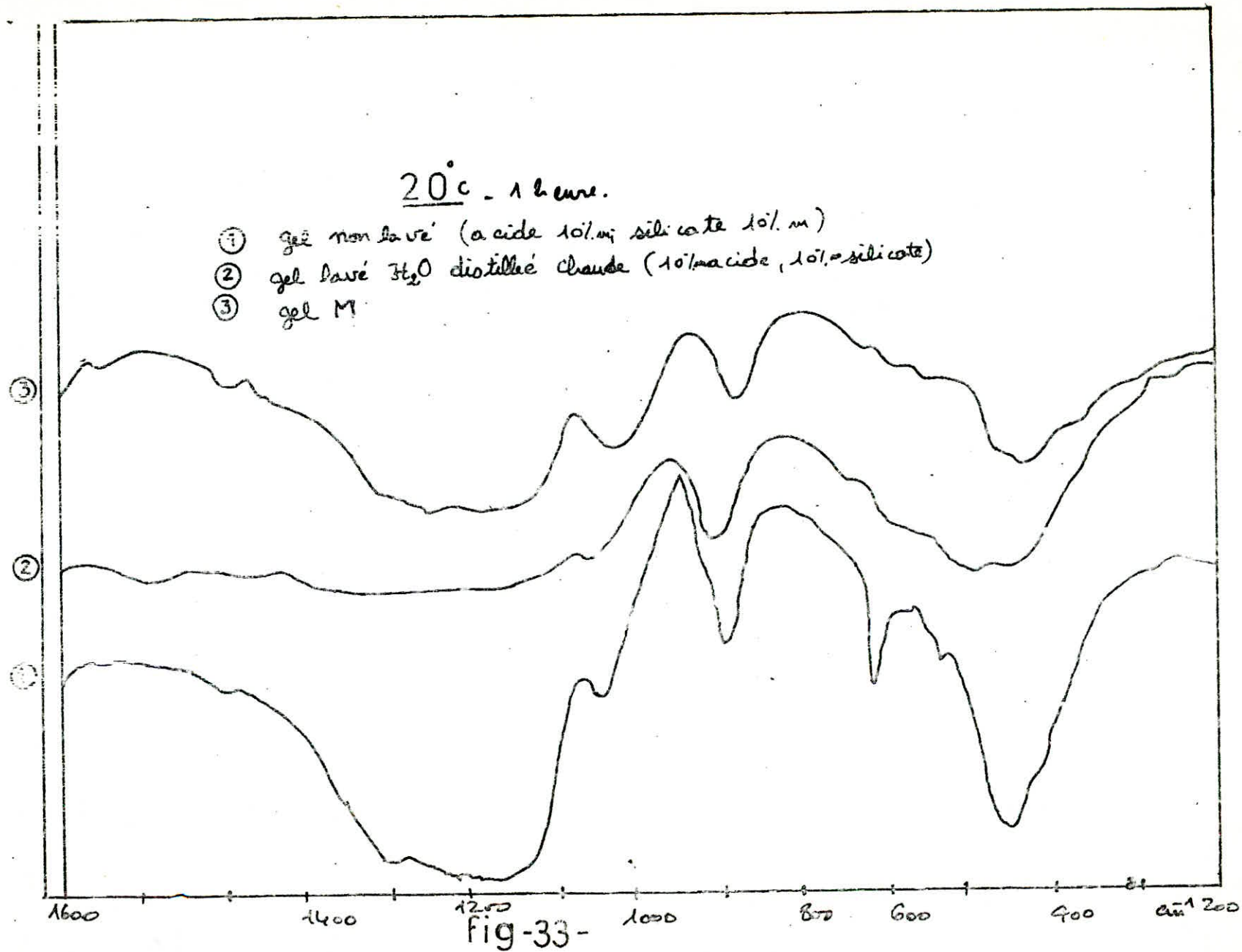


fig-32-evolutio de la bande 1620 cm<sup>-1</sup> avec le temps







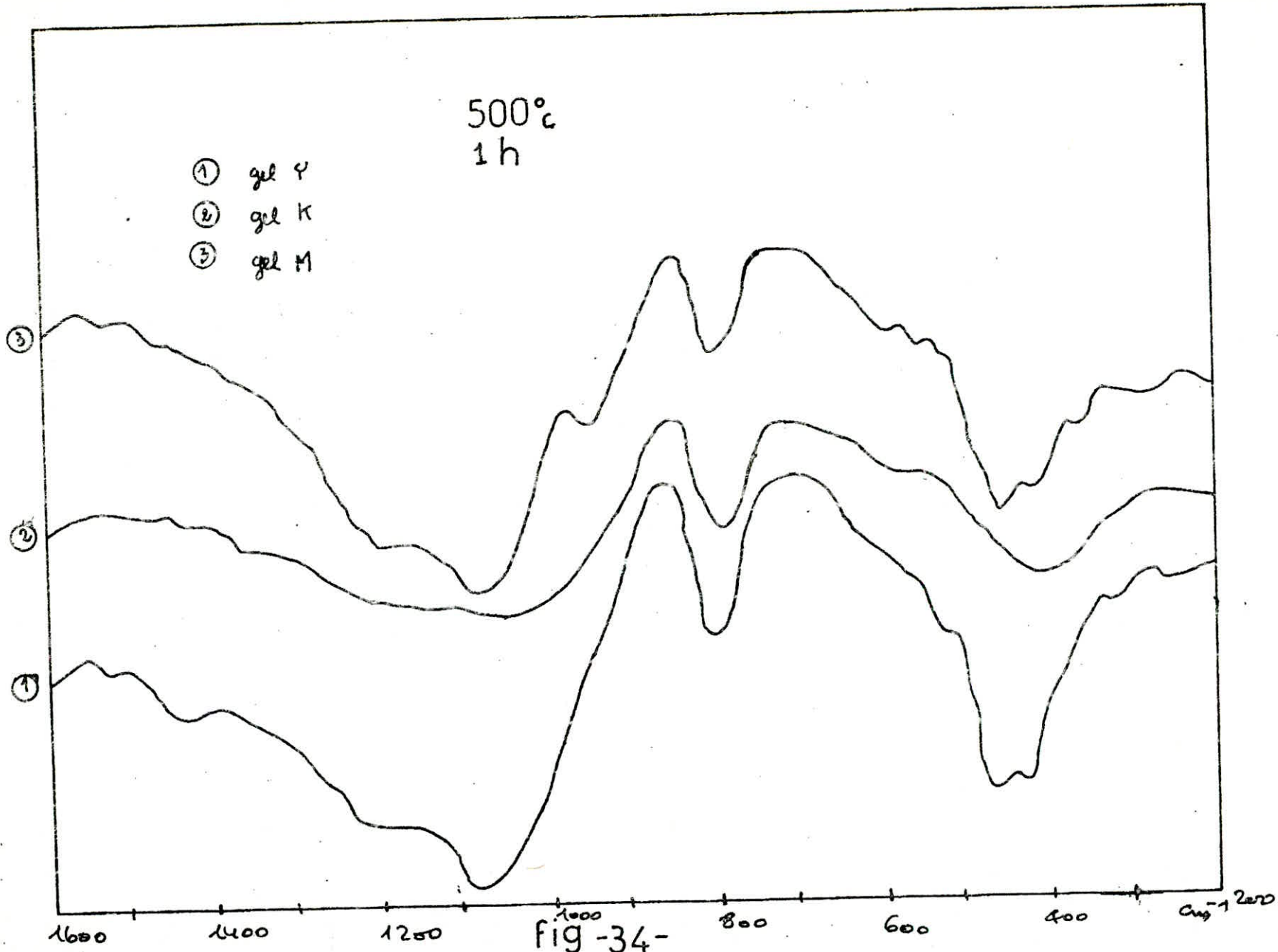


fig-34-

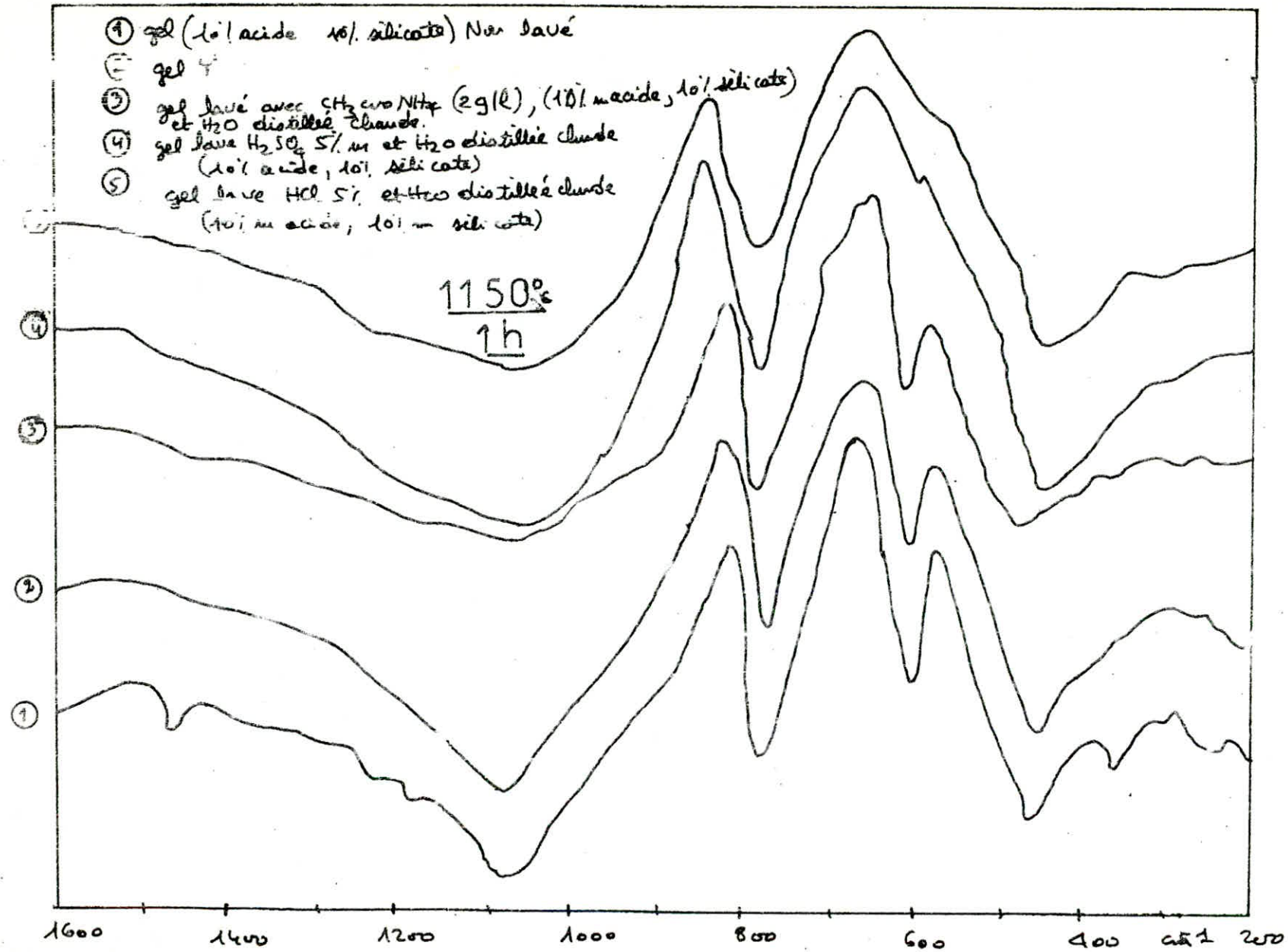
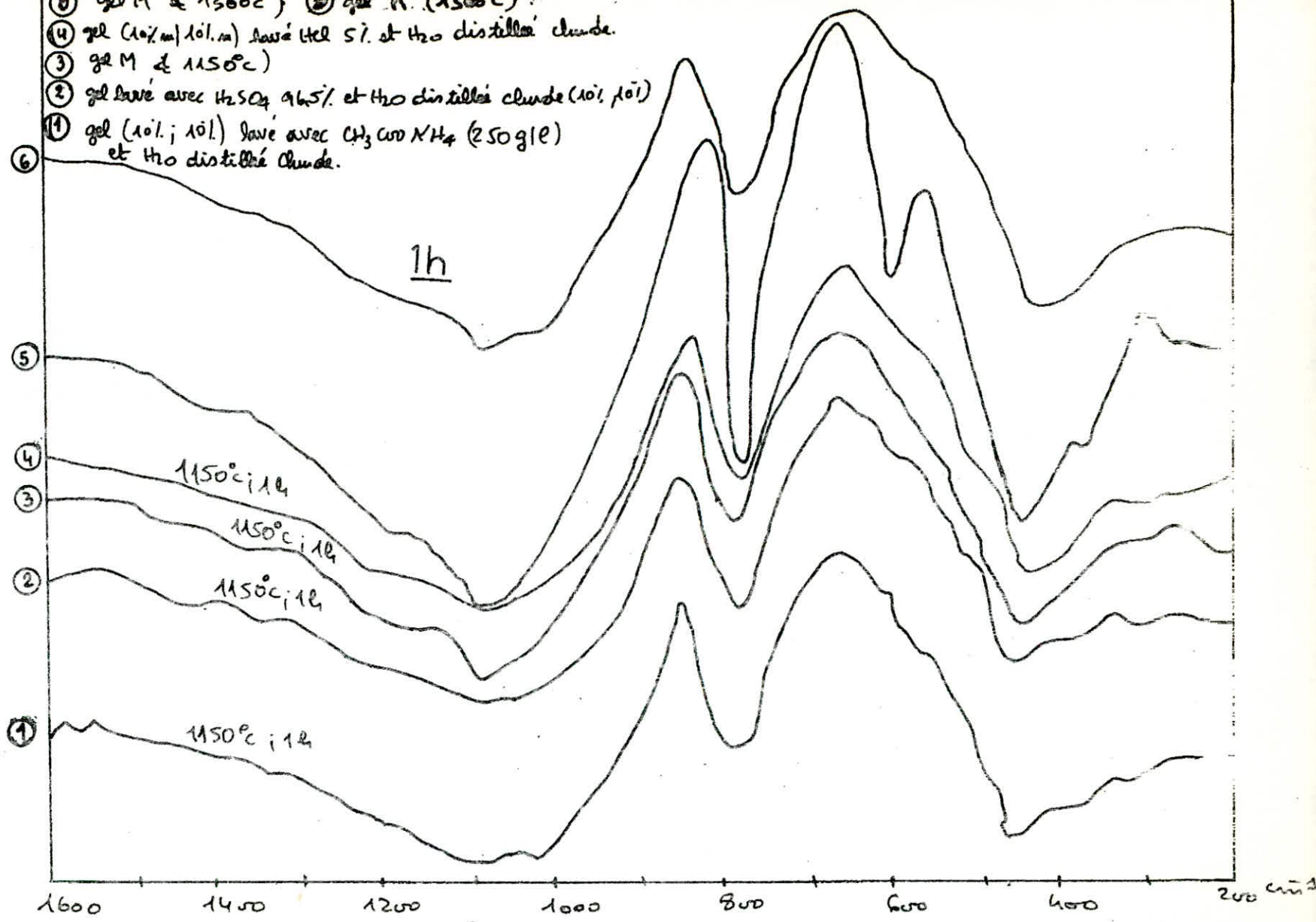


Fig-35-





- ④ gel (10% m) 10l. m) lavé HCl 5% et H<sub>2</sub>O distillée chaude.
- ③ gel M de 1150°C
- ② gel lavé avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96.5% et H<sub>2</sub>O distillée chaude (10l. 10l)
- ① gel (10l. ; 10l.) lavé avec CH<sub>3</sub>COO NH<sub>4</sub> (250 g/l) et H<sub>2</sub>O distillée chaude.

fig-36-

Nous remarquons que les trois premières sortes de lavage possèdent le même effet que le lavage avec HCL 5% ce qui implique que le lavage par HCL 37% est le plus efficace, les deux derniers spectres enregistrés après une température de traitement égale à 1300°C pendant une heure plaide en faveur de cette conclusion.

La bande  $600\text{cm}^{-1}$  est due à la présence des impuretés dans le gel qui subsistent même après le lavage (l'ordre de quelques PPM) des échantillons ce sont le résidu de silicate de sodium non converti au cours de la déstabilisation des sols ou des produits provenant du milieu liquide lors de la formation du gel tel que les sels de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ).

#### VI.- 1.4.3.2.- Conclusion:

Pour obtenir un gel de silice très pur, il est nécessaire de le laver avec un acide concentré tel <sup>que</sup> HCL, 10 minutes après sa formation, ce dernier lavage doit-être suivi par un lavage avec l'eau distillée chaude.

VI.15 RECAPITULATION

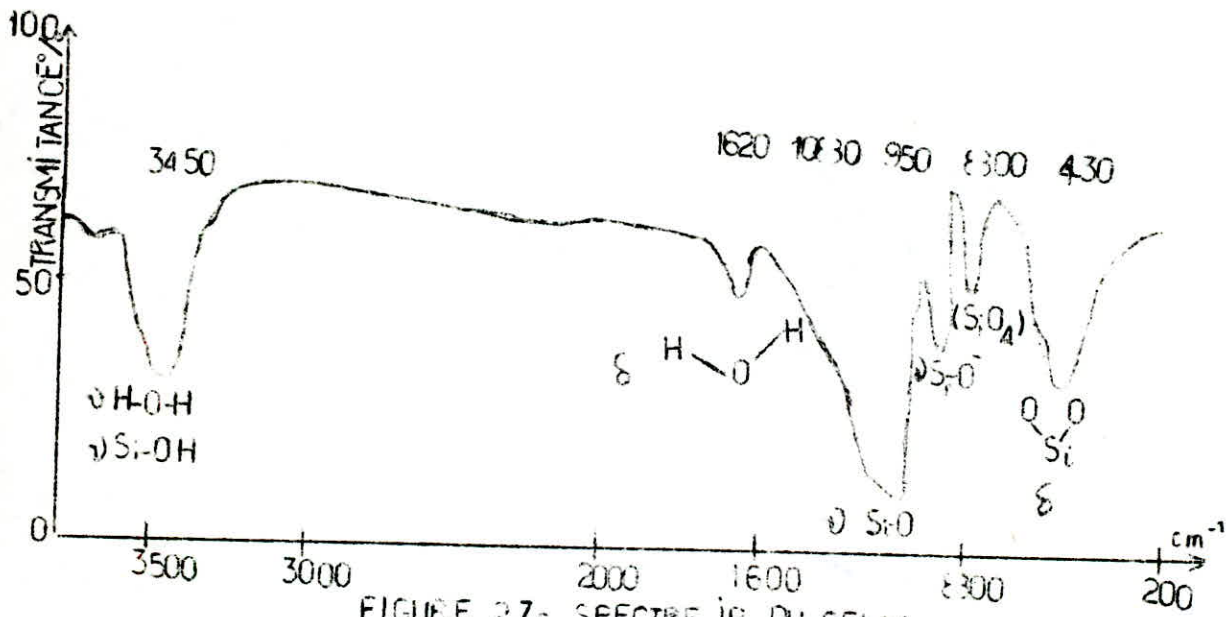
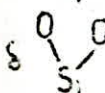
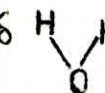
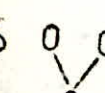


FIGURE 27: SPECTRE IR DU GELM

	GEL M	GEL(12)	SILICE VITREUSE	REFERENCE
$\nu$ Si-O	10830	1104	1100	5; 6
$\delta$ 	430	467	463	5; 6; 7
"RING GROUPES" $\nu$ Si-O	830	830	830	12
$\nu$ H-O-H	3450	3450	-	9
$\delta$ 	1629	1620	-	9
$\nu$ Si-O	950	950	-	11
$\delta$ 	-	550	-	11



VI.- 2.- Etude par la methode de diffraction des Rayons X.

L'etude de la bande  $800\text{cm}^{-1}$  par la spectroscopie infra-rouge nous a permis de soupçonner comme la plupart des chercheurs(2)...etc l'existence d'une certaine forme cristalline dans les gels de silice l'évolution de l'intensité d'absorption de cette bande en fonction du temps et en fonction de la température nous a relevé l'importance de certaines domaines de température et du temps alors nous avons programmer les température 800,900,1000,1150 et 1300° et le temps de 2h,et 5h,et ceci pour le gel K,la silice gel et la silice en poudre pure, dans l'espoir de detecter cette micro-cristallisation.

VI.2.1.- Technique utilisée.

Nous avons utilisée un Diffractometre(diffractés 583) dont les caractéristiques sont les suivants:

- Tube en CU.
- Courant : 20 M.A.
- D.D.P. : 45 KV.

Echantillons en poudre très fine.

VI.2.2.- Résultats obtenus:

Les spectres R.X.enregistrés sont reportés sur les figures 33,32 et 43.

VI.2.2.1.- Interprétation des spectres;

a)- La figure 37 illustre l'évolution de la structure du gel M en fonction de la température.un traitement thermique de 2 heures à 1000°C nous a permis de detecter une forme cristalline(cristobalite)aux coordonnées suivantes:

$d = 2,4859$

$2\theta = 36^{\circ}10$

d = distance interréticulaire,

$2\theta$  = angle de diffraction.

Les résultats à 1150°C et 1300°C sont très satisfaisantes.

b)- La figure 3) représente la différence entre de spectre de la silice en poudre pur et ceux de silica gel et le gel M.

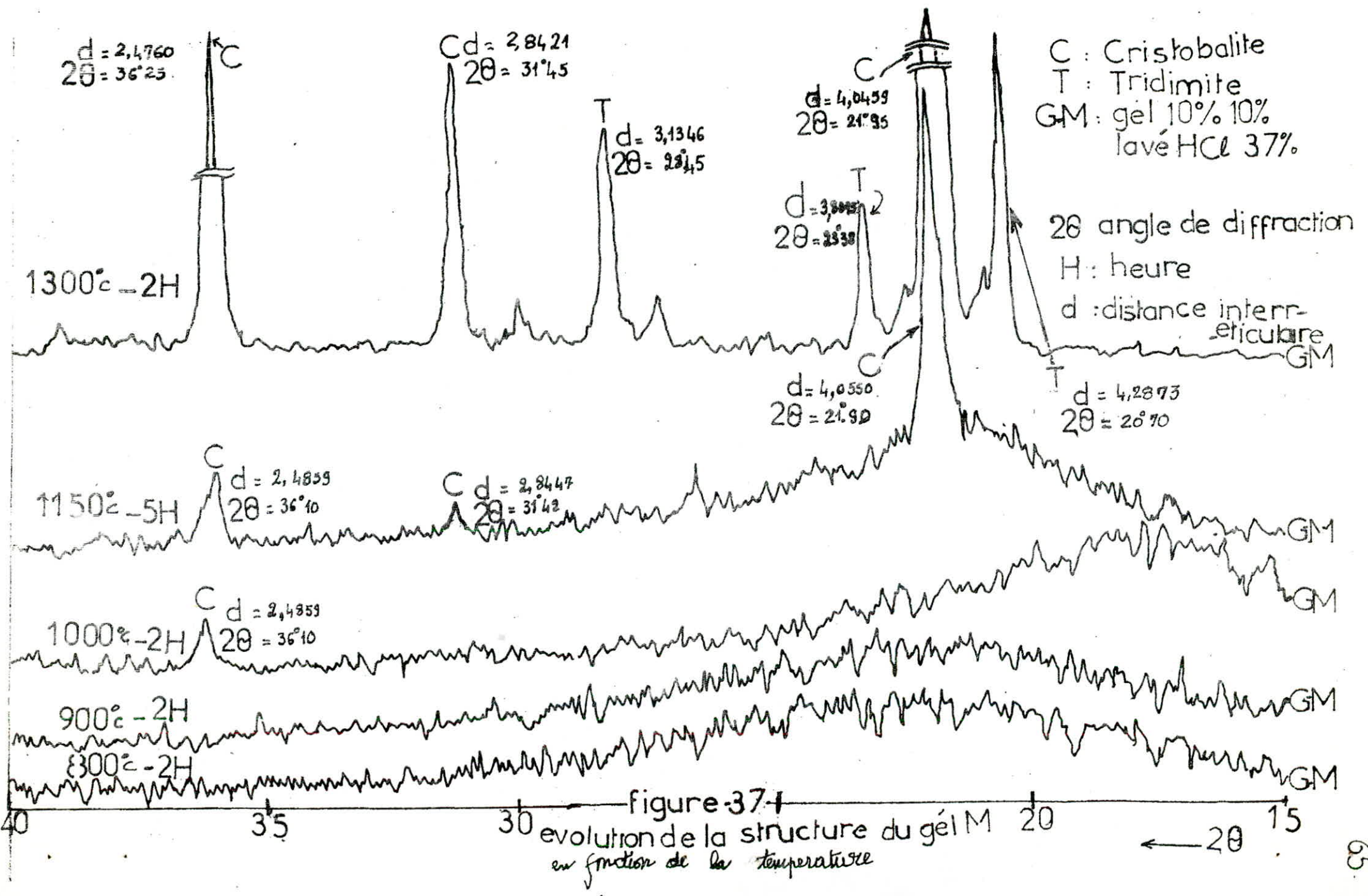
c)- La figure 4) illustre la tendence de la structure du gel poudre qui ne contient qu'une seule forme cristalline (quartz).

Tous les résultats sont portés sur les figures précédentes:

VII.- 2.2.2.- Récapitulation.

	Temps (h )	Température (°C)	Distance inter-réticu- laire (d)	angle de diffrac- tion 2	forme cristalline
Silice en poudre pur	5	1150°	4,2568 3,3482 2,4512 2,2783	20°85 26°60 36°63 39°52	O
Silicagel	5	1150°	4,0550 2,4859	21°90 36°10	C
Gel M	2	1300°	4,2873	20°70	T
			4,0459	21°95	C
			3,8015	23°38	T
			3,2383	27°52	-
			3,1346	28°45	T
			2,9539	30°23	-
			2,8421	31°45	C
	2,4760	36°25	C		
	5	1150	4,0550	21°90	C
			2,8447	31°42	C
2,4859			36°10	C	
1000			2,4859	36°10	C
	900	-	-	-	
	800	-	-	-	

TABLEAU N° 10





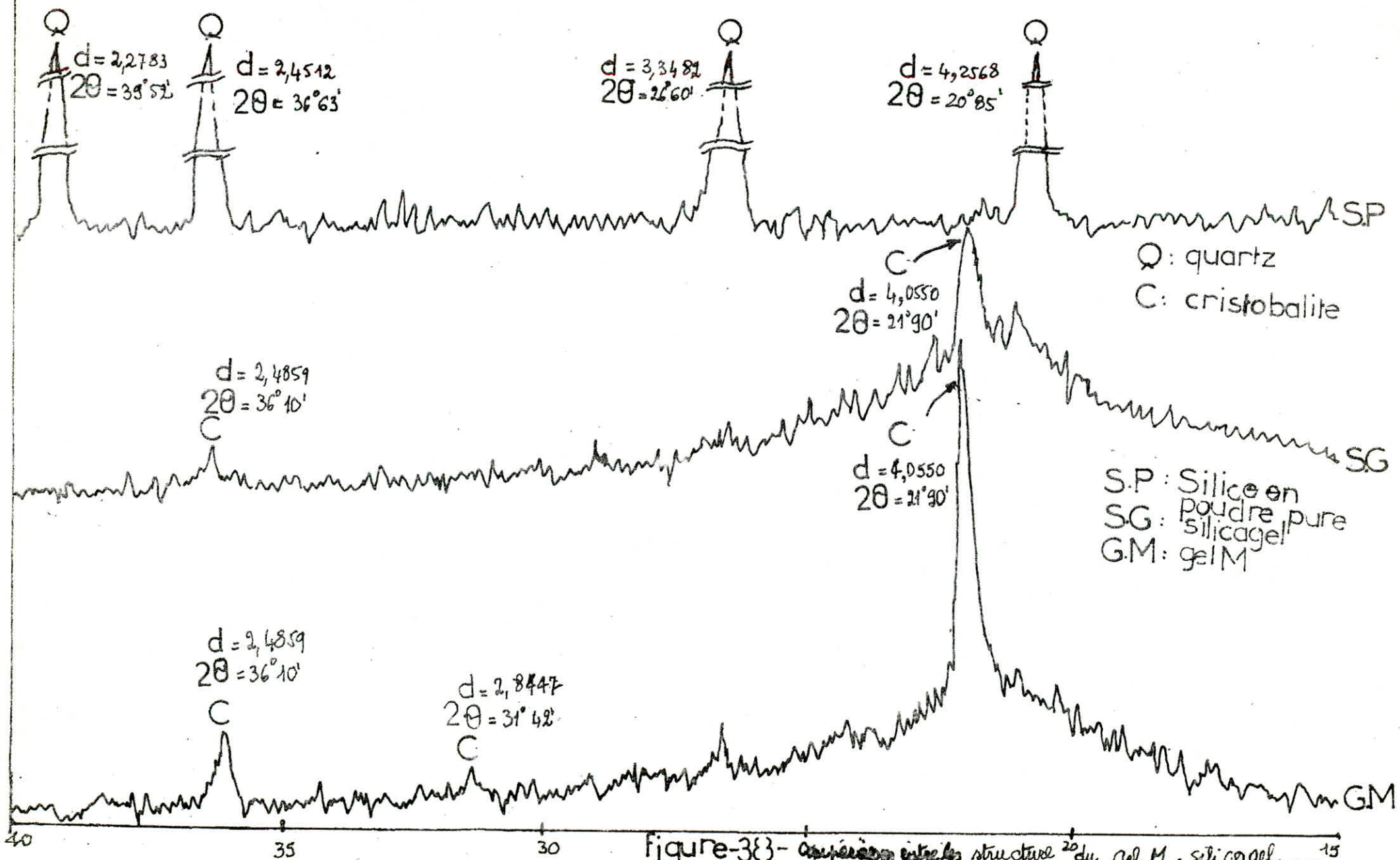


figure-33- comparaison entre la structure  $2\theta$  du gel M, silicagel  
 et silice en poudre pure à  $1150^{\circ}\text{C}$

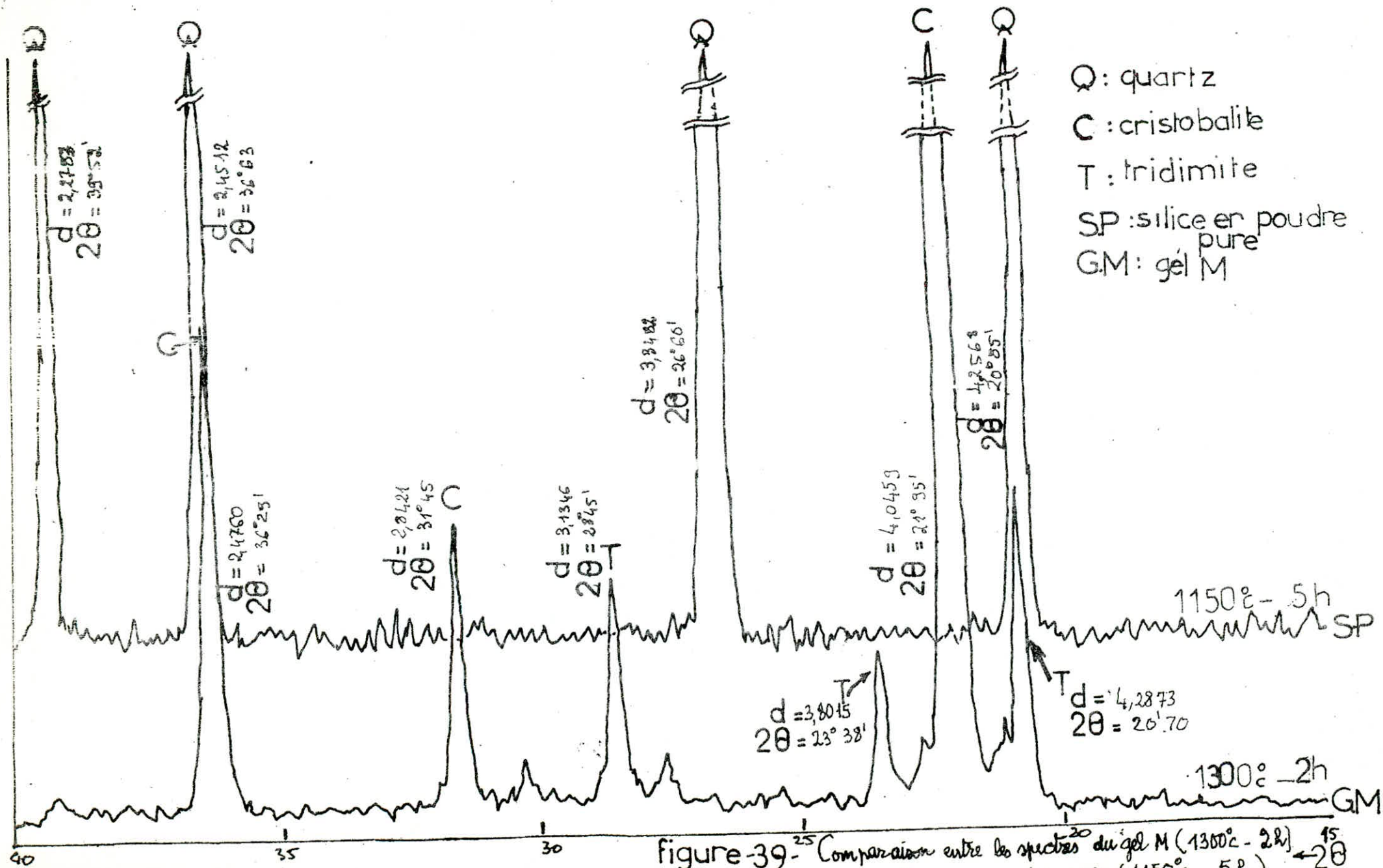


figure-39-<sup>25</sup> Comparaison entre les spectres du gel M (1300°C - 2h) et la silice en poudre pure (1150°C - 5h) ←<sup>15</sup> 20

VI.3- Etude de la deshydratation

L'objet d'une partie de notre travail était précisément de tenter de définir la nature exacte de groupements hydroxyles et de déterminer leur comportement au cours du traitement thermique du gel.


Nous avons procédé à une étude de la déshydratation en fonction de la température et en fonction du temps par spectrométrie infra-rouge pour tenter de caractériser les divers catégories de groupements éventuellement présents.

VI.-31- Thermogravimétrie à la pression atmosphérique.

En partant d'une gamme de solide préalablement lavé et séché à température ambiante nous avons fait une déshydratation pendant 1 heure à pression atmosphérique.

Les résultats sont regroupés dans le tableau (11) voir graphe.

Tableau (11) pertes en poids en fonction de la température.

Température T(C°)	masse initial mi (g)	Masse finale mf (g)	$\Delta M$ (g)	$\frac{\Delta M}{M_i} \times 100$ %	$\frac{\Delta M}{mi} \times 100$ $\frac{\Delta M_{1200}}{M_{1200}}$
58		0,7126	0,2874	28,74	71,70
105		0,7028	0,2972	29,72	73,96
150		0,6817	0,3183	31,83	79,21
220		0,6520	0,3480	34,80	86,61
300		0,6331	0,3669	36,69	91,31
395		0,6317	0,3683	36,83	91,66
500		0,6231	0,3769	37,69	93,80
600		0,6190	0,3810	38,10	94,82
700		0,6177	0,3883	38,83	96,64
800		0,6090	0,3910	39,10	97,31
905		0,5992	0,4008	40,08	99,75
1200		0,5981	0,4018	40,18	100,00



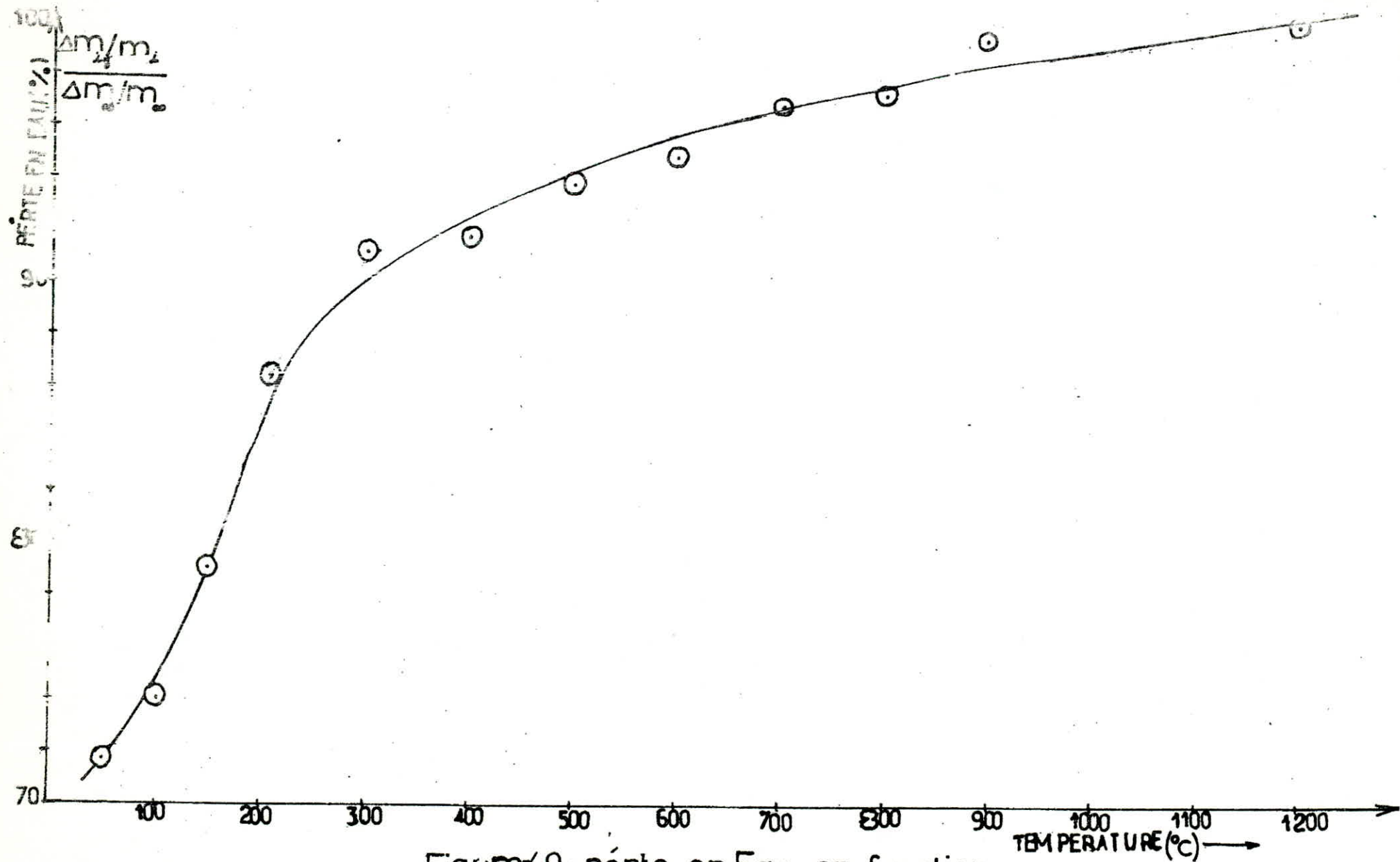


Figure 40 - perte en Eau en fonction de la température  
 temps de traitement = 1 heure

### 3.2.2. Interprétation

Le graphique de déshydratation (fig. 4) présente trois zones:

1<sup>ère</sup> zone: Entre 50 et 250°C la perte en poids passe de 70 à 90%, ce qui correspond au départ de l'eau physiquement adsorbée à la surface du gel.

2<sup>ème</sup> zone: Entre 250 et 600°C on passe de 90 à 97% ce qui correspond au départ des groupements hydroxyles liés entre eux par des liaisons hydrogènes puis ceux qui sont liés à des groupements silanols.

3<sup>ème</sup> zone: L'effet de la température est moins marquant, la perte en poids passe de 97 à 99,8% lorsque la température passe de 600 à 900°C, c'est déjà l'eau de constitution qui commence à s'éliminer à partir de 700°C.

Lors de la déshydratation du gel nous avons constaté les remarques suivantes:

- Les grains deviennent uniformes et sphériques à partir de 1000°C,
- Le passage brutal de la température du gel de 20°C à 700°C est plus provoqué l'éclatement des pores.

VII.- 4.- Densité du gel en fonction de la température.

VII.- 4.1.- Préparation du gel:

Les étapes suivies sont celles utilisées pour la préparation du gel M.

- Destabilisation d'une solution de silicate de sodium(10%*m*) avec l'acide sulfurique(10%*m*) par titrage goutte à goutte.

- Lavage du gel avec quelques ml d'acide chlorhydrique 37%*m*, 10 minutes après sa formation.

- Séchage sur papier filtre à température ambiante durant 48heurs.

- Lavage sous vide avec l'eau distillée chaude.

- Séchage sur papier filtre à température ambiante pendant 48heurs.

VII 4.2.- Principe.

En se basant sur la poussée d'Archiméd et en utilisant une portion d'une micro-burette(graduations de 0,02 ml). Nous avons mesuré la densité du gel.

VII 4.3.- Résultats expérimentaux.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont regroupés dans le tableau n°12

T°C	Masse M(g)	Volume V(ml)	Densité $d(g/cm^3)$
58	0,0701	0,040	1,7525
105	0,1158	0,064	1,8094
150	0,1037	0,056	1,8518
300	0,0780	0,040	1,950
395	0,0917	0,045	2,038
500	0,2448	0,120	2,040
600	0,2064	0,100	2,064
700	0,0973	0,048	2,0280
800	0,0929	0,044	2,1114
905	0,0982	0,046	2,1348



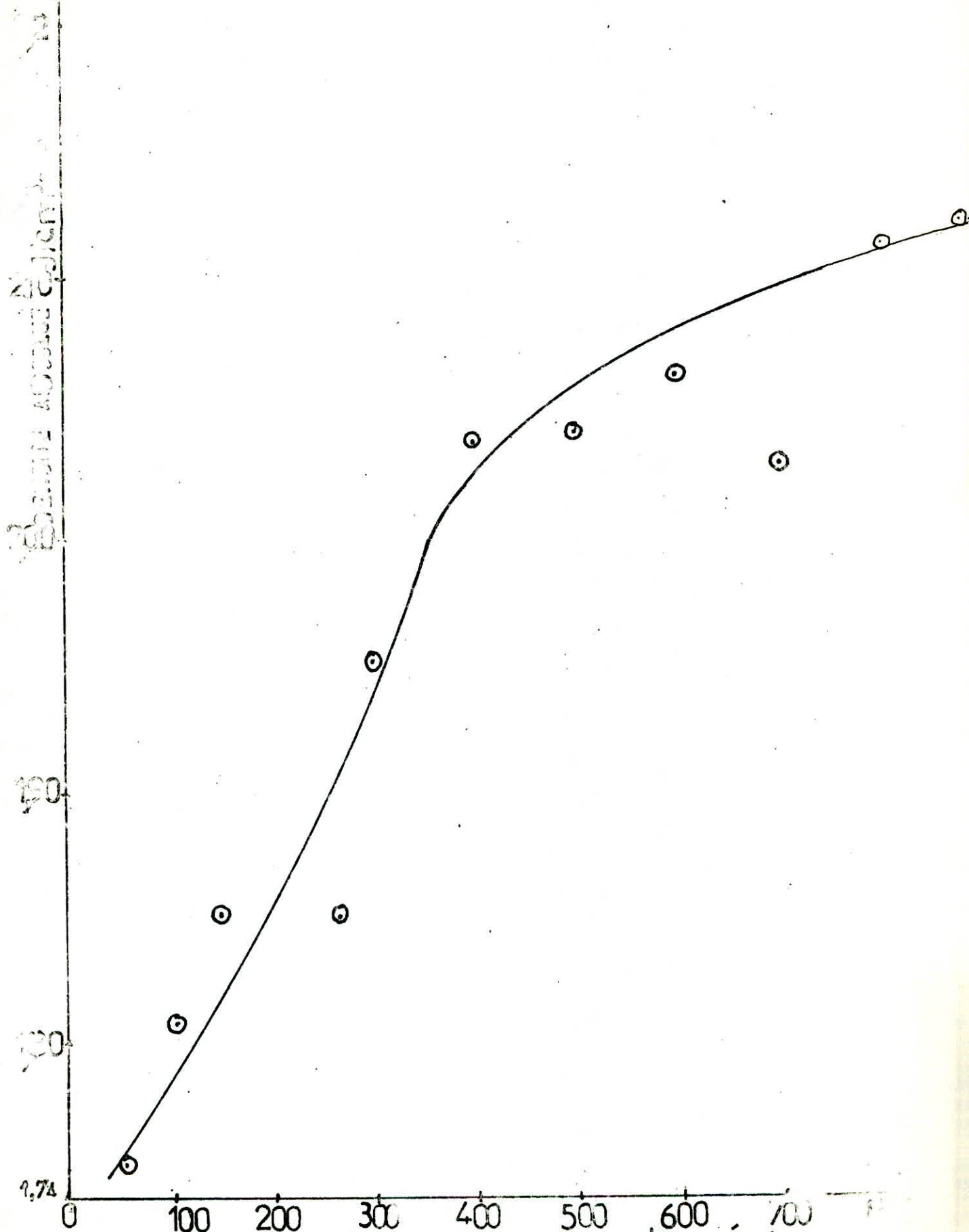


Figure 41: densité du gel M  
en fonction de la  
température

#### VII.- 4.5.- Interprétation.

La courbe de variation (fig 41) nous montre que la densité du gel varie beaucoup avec la température dans l'intervalle 50-600°C, on a un point d'inflexion à 450°C entre 400 et 600°C l'effet de la température est moins marquant à partir de 600°C la densité du gel varie très peu avec la température et à partir de 950°C le gel la poussée d'Archuid deviens supérieur au poids des grains (2mm de  $\varnothing$ ) l'explication probable est la suivante:

- La première zone correspond au départ de l'eau physiquement absorbé,
- La deuxième zone correspond au départ de l'eau liée à d'autre groupement par des liaisons hydrogène (OH liées à des groupements silanols).
- La troisième zone correspond au départ de l'eau contenus dans les pores du gel.

A partir de 1000°C les grains deviennent plus uniforme et les pores sont déjà fermés, ce qui rend la mesure de la densité du gel impossible.

La courbe de densité en fonction de la température présente une très grande analogie avec celle de la deshydratation.

VI.- 3. - 1/1 DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES.  
*externe.*

VI.3.1. Méthode utilisée.

Nous avons utilisée l'appareil "BLAINE" basé sur deux méthodes (norme afnor):

- La méthode à porosité constante,
- La méthode à masse constante,

La méthode à porosité constante est la méthode normale, d'emplois général, que nous avons personnellement utilisées

VI.3.2. - Schéma de principe et de fonctionnement de l'appareil.

Tous les détails concernant l'appareil son fonctionnement et sa construction sont donnees sur la figure en page

VI.3.3. - Mode opératoire.

Placer la grille au fond de la cellule, appliquer sur cette grille au moyen d'une tige à face inférieure plane et d'équerre, un disque neuf à papier filtre verser le produit dans la cellule en utilisant un entonnoir puis placer sur celle-ci un autre disque neuf de papier filtre tasser avec précaution au moyen du piston.

Verser dans le manomètre en U de l'huile minérale extra-fluide ou du Sibityphtalate jusqu'au trait inférieur (11). Enduire de vaseline la partie rodée de la cellule et la placer sur son ajustage.

Aspirer lentement au moyen de la poire l'air du tube jusqu'à ce que le niveau du liquide atteigne le trait supérieur (8) fermer le robinet (13), mesurer le temps nécessaire au liquide pour passer du niveau inférieur (10). Faire trois mesures et prendre la moyenne arithmétique de trois temps. La surface spécifique est calculée par la formule:

$$S = K \frac{\sqrt{E} \cdot \sqrt{e_3}}{\rho(1-e) \cdot \eta}$$

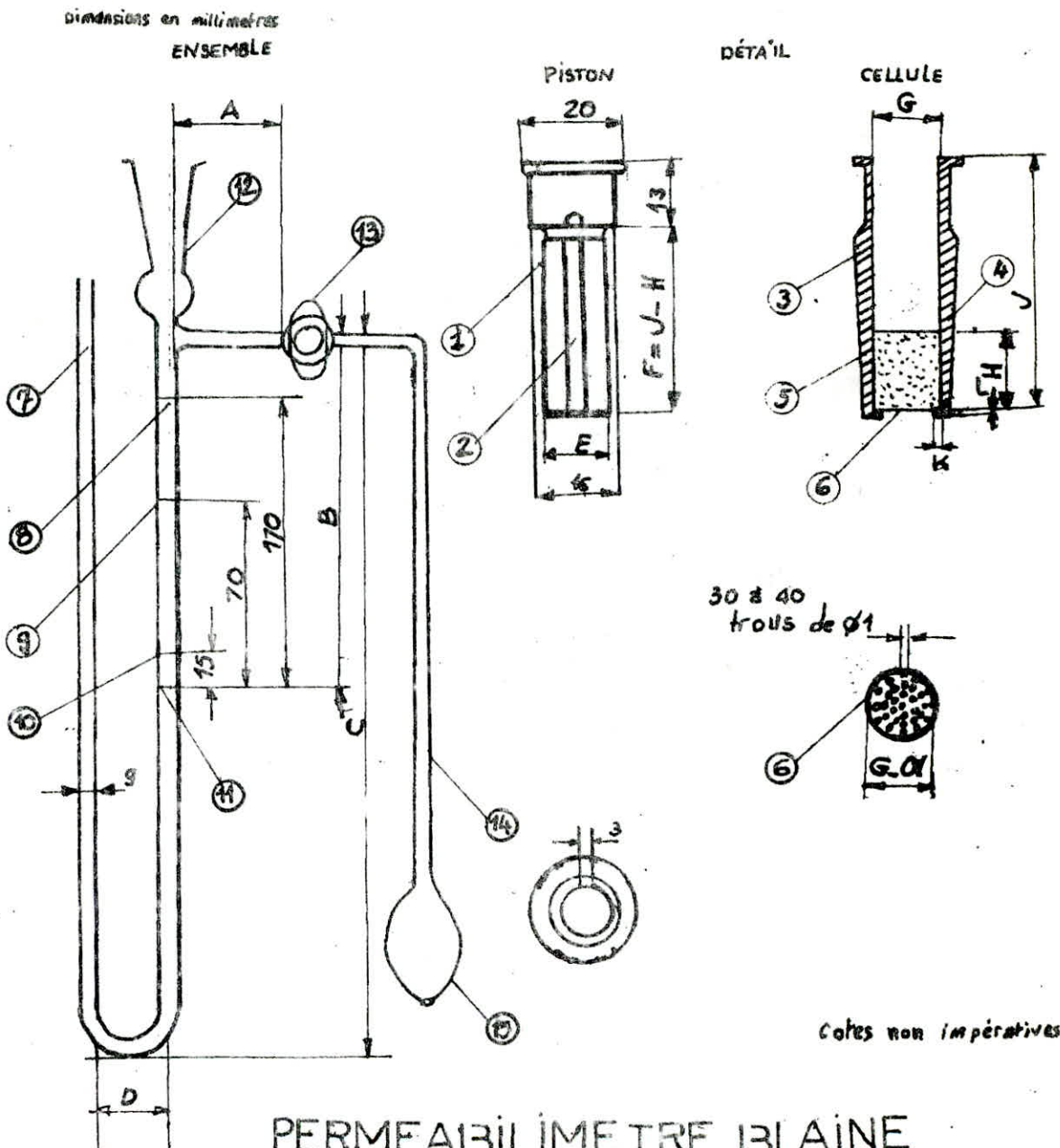
$$= 907,4567 \frac{\sqrt{E}}{\rho}$$

Dans laquelle:

- S= Surface spécifique (Cm<sup>2</sup>/g).
- K = Constante de l'appareil.
- E= Porosité de la couche tassé 0,5
- T= Temps mesuré en seconde,
- $\rho$  = Masse volumique des grains (g/cm<sup>3</sup>).
- $\eta$  = Viscosité de l'air à la température d'essai (en poises)
- = 0,000 1818 poises à 22°C.

L'étalonnage de l'appareil à été fait par du ciment étalon N°6.  
S = 3015 cm<sup>2</sup> /g     $\rho$  = 3,10g/cm<sup>3</sup> .





repères	désignations	cotes recommandées	cotes impératives
1	Piston de tassement	$A \leq 50$	$G = 18,7 \pm 1$
2	Méplat pour sortie de l'air	$B = 135 \pm 10$	$B = G - 0,1$
3	Cellule de mesure	$C = 275 \pm 25$	$H = 15 \pm 1$
4	Couche de liant tassé	$D = 25 \pm 1$	
5	Disque de papier filtre	$J = 50 \pm 15$	
6	Grille perforée	$K = 0,8 \pm 0,2$	
7	Tube manométrique de verre	$L = 0,8 \pm 0,1$	
8, 9, 10, 11	Traits gravés		
12	Ajutage rodé pour la cellule		
13	Robinet de verre		
14	Tube de caoutchouc		
15	Poire aspirante		

Fig.42

V.- 5.4.- Comparaison entre les surfaces spécifiques des gels Y et M.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau n° 13.

Tableau n°13: Comparaison entre les surfaces spécifiques des gels Y et M et la bentonite Naturelle.

Température de des-hydratation °C	200	500	900
gel Y Surface spécifique g/cm <sup>2</sup>	5070	4590	2986
gel M Surface spécifique g/cm <sup>2</sup>	6071	5016	2114
Bentonite Naturelle (g/cm <sup>2</sup> )	5238	4918	4881

Nous remarquons que la surface spécifique du gel M est de même ordre que celle de la bentonite naturelle.

Le gel Y possède une surface spécifique moyenne et est plus stable aux traitements thermiques que le gel M, donc les pores du gel Y sont plus larges que ceux du gel M.

VI.-Influence du mode de lavage sur la texture du gel de silice.

Nous avons effectué différents lavages acides (neutres et basiques) les résultats des calculs sont consignés dans le tableau n°14 avec:

Lavage Acide : gel M ( HCl 37%)

Lavage Neutre: gel Y ( H<sub>2</sub>O distillé).

Lavage basique: gel D ( NH<sub>4</sub>OH ).

S = Surface spécifique.

Tableau n° 14: Influence du mode de lavage sur la texture du  
gel de silice.

T(°C)	200	500	700
gel M	6092	5103	2217
gel Y S(g/cm <sup>2</sup> )	5040	4580	2925
gel D S(g/cm <sup>2</sup> )	4500	4325	2900

Le tableau précédent nous montre bien une différence entre les surfaces spécifiques des trois gels.

Conclusion:

La texture d'un gel de silice depend surtout du mode de lavage(1) la méthode que nous avons utilisée ne peut pas être employé pour les calculs des surface spécifique, mais pour le contrôle de l'efficacité du Broyage(ciment), nous l'avons utilisé parceque c'etait le seul moyen qu'on a trouvé pour différencier entre les textures degels et ainsi confirmé les résultats de l'infrarouge.



## CONCLUSION GENERALE.

78

L'étude effectuée englobe les conditions de préparation des gels monolithiques de silice et son évolution structurale et texturale en fonction de la température et du temps de traitement.

La destabilisation d'une solution aqueuse de silicate de sodium par l'acide sulfurique a été choisie comme méthode de préparation du gel.

Le temps de gelification varie avec les paramètres tels que la concentration de silicate de sodium et  $H_2SO_4$ , la température et le PH.

Ce dernier a été par le méthode du tourbillon créée par une agitation constante que nous avons proposée. L'exploitation des résultats expérimentaux trouvés par cette méthode nous conduit aux paramètres optimaux suivants :

- concentration de silicate de sodium = 10%
- concentration de  $H_2SO_4$  = 10%
- température = ambiante
- PH = 8,5

L'évolution structurale des gels au cours de traitement thermique a été suivie au moyen de la spectroscopie infra-rouge et la diffraction des rayons X.

Les spectres IR enregistrés montrent que :

- Les bandes principales d'absorption sont identiques à celles d'un verre de silice ( $1080, 800$  et  $455\text{ cm}^{-1}$ ).

La bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  attribuée reliée à la structure en anneaux des tétraèdres  $Si_4O_4$  évolue en fonction de la température et du temps jusqu'à  $1150^\circ\text{C}$ , mais à  $1300^\circ\text{C}$  elle s'étend et son intensité diminue au même temps que celle de  $1080\text{ cm}^{-1}$  et de  $455\text{ cm}^{-1}$  augmentent (dites aux différentes modes de vibration des liaisons Si-O-Si)

- La bande située à  $950\text{ cm}^{-1}$ , dont l'intensité diminue lorsque la température augmente et disparaît à  $800^\circ\text{C}$ , n'apparaît que dans le cas du gel M. Elle est attribuée soit à la présence des oxygènes à l'interruption des liaisons Si -  $\bar{O}$  (oxygènes non pontants) dans les tétraèdres  $SiO_4$  soit aux groupements hydroxyles (Si - OH). La bande disparaît totalement à haute température puisqu'il se produit alors la polycondensation de ces groupements qui crée de nouveaux ponts siloxanes Si - O - Si.

- Les massifs centrés autour  $3600\text{ cm}^{-1}$  et la bande à  $1620\text{ cm}^{-1}$  denotent la présence de l'eau sous des formes diverses. La bande centrée autour de  $3720\text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons Si - OH isolées. Les bandes environ à  $3640\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  sont corrélées à des groupes hydroxyles plus ou moins associées par pontes hydrogènes. La bande à  $1620\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration de déformation de l'eau moléculaire. Avec l'augmentation de la température la déshydratation se poursuit.

Dans le cas des gels Y et M ces bandes disparaissent respectivement à 850°C et 1150°C ce qui implique la différence entre leurs textures.

- Dans certains gels on a remarqué la coexistence d'une bande à 600 cm<sup>-1</sup>. C'est une bande étrangère qui est due aux impuretés résiduelles, sa présence dépend de l'efficacité du lavage des gels. Elle est totalement absente dans les spectres du gel M.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X confirme l'existence d'une cristallisation dans le gel de silice au delà de 1000°C. A 1150°C la phase cristalline est la cristobalite, mais à 1300°C les phases cristallines sont la cristobalite et la tridimite. Cette cristallisation est caractéristique pour le gel de silice qui devire des silicates alcalins.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour étudier l'évolution de la texture du gel en fonction de la température: la surface spécifique (méthode BLAIN), la densité (méthode d'Archimède), la déshydratation par la méthode thermogravimétrique.

Les résultats de la surface spécifique confirme l'influence des modes de lavage des gels sur leur texture.

L'étude de la déshydratation et de la densité à montrée trois étapes distinctes :

- de 20 à 200°C on a un départ de l'eau moléculaire physiquement absorbée à la surface du gel.

- entre 250 et 600-700°C ce qui correspond à une forte densification et déshydratation liés avec l'élimination de la plupart des groupement hydroxyles.

- au delà de 700°C la déshydratation et la densification se poursuivent faiblement.

La conversion du gel de silice en matériaux avec des différentes propriétés et applications (verre de silice, silice en poudre, produits absorbants divers, support de catalyseurs etc..), peut être dirigé grâce à un cycle thermique qui tien compte des évolutions structurales et texturales du gel.



~~B~~ BIBLIOGRAPHIE -

- 1)- K.WINNSCKER, L., HUCHLER - Technologie minérale, Tome IV- Eyrolles Paris 1965.
- 2)- M.RAVAREZ, - Contribution à l'étude de groupements superficiels de gel de silice, Thèse, 1966. Université de NANCY.
- 3)- D.PARTLOW, B. YORDAS, COLLOIDAL Versus porymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems, journal of non-Crystalline Solides, 46, 1981, 153-161.
- 4)- J. ZSIZYCKI, - gel glass transformation journal of non-Crystalline Solides, 48, 1982, 105-116.
- 5)- R. ILLER - The chemistry of silica, John Wiley et Song, N.Y.-Chichester-Brisbane-TORONTO, 1979,
- 6)- NOBERT DUFFANT - Contribution à l'étude d'hydrolyse des corps gras (action catalytique de la silice hydratée), Thèse Université de BORDEAUX Imprimerie Bière, 153P, 17-18.
- 7)- R.CALS, I.PASCAL, L.WYART, NOWFAY - Traité de chimie minérale, Masson et Cie, 1965, PP.476, 479, 479, 486, 498.
- 8)- ZHU CONGSHEN, HOU LISONG, GAN FUXI, JIANG ZHONGHONG, Low température synthesis of  $ZrO_2 - TiO_2 - SiO_2$  glasses by sol-gel méthode, II International Work shop: Glasses and Glass Ceramics from Gels, WURTZBURG, R.F.A. juillet 1983.
- 9)- A.PACHENKO, - Chimie physique des silicates, Ecole Supérieur, KIEV, 1977, P.205.
- 10)- J.ZARZYCKI, M.PRASSAS, L.PHALIPPON ., - Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels, journal of materials science, 17, 1982, P.3371-3379.
- 11)- J.ZARZYCKI., - Les verres et l'état vitreux. Ed.Masson Paris 1982, P.95, 101.
- 12)- M.DECOTTIGNIES - J.PHALIPPON., J.ZARZYCKI. - Synthesis of glasses by hot-pressing of gels journal of materials science, 13, 1978; P.2605- 2618;



- 13)- V.TICHONOV et autres, - Manuel de chimie de silicium et chimique - physique de silicates.Université de LVOV,1965,P.140-142.
- 14)- A.D.CROSS - Introduction à la pratique de la spectroscopie infrarouge;Ed AZOULAY ,Paris,1967,P.27- 28.
- 15)- N.TOHGE,G.C.MOORE,D.J.MACKENZIE. - Structural développements during the gel to glass transition,II.-International Workshop Glasses and Glass Ceramics from gels," Würzburg, R.F.A.Juillet 1983.
- 16)- J.PHALIPPON,M.PRASSAS,J. ZARZYCKI.- Crystallisation of gels and glasses made From hot-Pressed gels,Journal of non-Crystalline solide,48,1982,17-30.
- 17)- Madame MOHAMMED-CHERIF TELDJA .- Propriétés mécaniques physiques et chimique de Liants hydrauliques avec le laitier métallurgique d'El-HADJEE.Thèse-Annexe III-Université d'Alger 1979.
- 18)- G.CARTURAN,G.,FACCIN,V.,GOTTARDI,G.,NAVAZIO.,- Préparation of supports for catalysis by the"Gel route",II-International Workshop Glasses and glass Ceramics from gels", Würzburg,R.F.A.,Juillet 1983.
- 19)- I.SIMON., - Modern aspect of the vitreous state, vol.1; Ed by J.Macuenzie (Butterworths,London),1960,P;135.
- 20)- W.EITEL., - Silicate science,Vol 1.Ed.Academie Press,NEW YORK,1964P.23.
- 21)- J.FRIPIAT,A.LEONARD.,N.BARAKE,- Bulletin de société chimique française 1963,P.122.
- 22)- J.FRIPIAT,A.,JELLI;.- Congrès international du verre,BRUXELLES,1, 1968,P.14.
- 23)- K.KAMIYA, S.SAKKA;I.YAMANAKA;.- Congrès International du verre, KYOTO,13,1974,P.44.

## Recommandations

Il espère que d'autres étudiants poursuivront ce travail, et se propose d'essayer de proposer un mode opératoire de la purification du gel de silice à l'échelle industrielle, en cherchant les meilleurs procédés disponibles de notre pays, à savoir le laitier pulvérisé.

