

M0018/04

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole nationale Polytechnique

Département Génie chimie

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire de Magister

**Contribution à l'élaboration d'une silice amorphe
à base de diatomites Algériennes par le procédé d'extraction**

Présenté par : **Fatiha FERRAG**
Ingénieur d'Etat en Génie Chimique.

Soutenue publiquement le **23/06/2004** devant le jury composé de :

M.C. E. CHITOUR	Professeur	ENP	Président
M.M.H. GUERMOUCHE	Professeur	USTHB	Examinateur
M.A. ADDOUN	Professeur	USTHB	Examinateur
M.H. KERDJOU DJ	Professeur	USTHB	Examinateur
M.O. HADJADJ-AOUL	Maître de conférence	ENP	Rapporteur
M.T AHMED ZAID	Maître de conférence	ENP	Invité
M^{me}. S. CHABOU	Chargé de cours	ENP	Invité

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole nationale Polytechnique

Département Génie chimie

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire de Magister

**Contribution à l'élaboration d'une silice amorphe
à base de diatomites Algérienne par le procédé d'extraction**

Présenté par : **Fatiha FERRAG**
Ingénieur d'Etat en Génie Chimique.

Soutenue publiquement le **23/06/2004** devant le jury composé de :

M.C. E. CHITOUR	Professeur	ENP	Président
M.M.H. GUERMOUCHE	Professeur	USTHB	Examineur
M.A. ADDOUN	Professeur	USTHB	Examineur
M.H. KERDJOU DJ	Professeur	USTHB	Examineur
M.O. HADJADJ-AOUL	Maître de conférence	ENP	Rapporteur
M.T AHMED ZAID	Maître de conférence	ENP	Invité
M^{me}. S. CHABOU	Chargé de cours	ENP	Invité

سنة عينات من معدن المشطورات درست خواصها و علجت، عينتين اصلها من مناجم تحلايت بسيق و اربعة اخرى من منجم ويليس بمستغانم.

المرحلة الاولى شملت استخلاص سيليس عديم الشكل لهذه المشطورات عن طريق الاستخلاص صلب-سائل ثم ثمت غسلها تكرارا و حضرت منها محلول سيليكات الصديوم، كما اعيد ترسيب السليس عديم الشكل من هذا المحلول الاخير.

طرق تحاليل خواص السليس عديم الشكل المستنتج تمت بواسطة قياس حبيبات بأشعة الليزر، و انكسار أشعة X و الإشعاع المنقولور X و طريقة قياس مسامية الزئبق للمساحيق.

الكلمات الأساسية : سيليس عديم الشكل، المشطورات، سناد، خواص

Résumé

Six échantillons bruts de diatomites algériennes sont caractérisés et traités. Deux échantillons proviennent du gisement de Tallait (Sig) et quatre autres sont du gisement de Ouillis (Mostaganem).

Dans une première étape, il a été procédé à l'extraction de la silice amorphe contenue dans ces diatomites par le procédé d'extraction solide-liquide suivi de lessivage acide répété de ces mêmes extraits en silice et leur caractérisation.

Enfin, des silicates de sodium à base de ces mêmes extraits en silice amorphe traités ont été préparés et caractérisés puis reprecipités en silice et caractérisé à nouveau.

Pour la caractérisation des poudres résultantes, nous avons utilisé la granulométrie laser, la diffraction-RX, la fluorescence-X et la porosimétrie de mercure de poudres.

Mots clés : Silice amorphe, Diatomite, Excipient, Caractérisation

Absract

Six samples of Algerian diatomites of different origins are characterized and treated. Two samples are extracted from Tallait (Sig) mining and four extracted from Ouillis (Mostaganem) quarry.

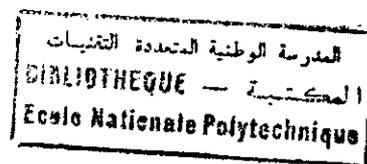
In a first stage, a solid-liquid extraction of these samples was conducted in order to recover amorphous silica followed by repeated washing which was fully characterized by various methods of analysis.

In second part, sodium silicates was prepared from the obtained extracts and characterized, and reprecipitated as amorphous silica and characterized again.

The resulting solid powder was in turn analysed by the classical methods such as laser granulometry, RX flurescence, RX diffraction and mercury porosimetry.

Key words : Amorphous silica, Diatomite, Excipient, Characterization

Remerciements



Que Monsieur O. HADJADJ-AOUL, Maître Conférences à l'ENP, qui m'a proposé le sujet de ce Magister et accepté de le diriger, trouve ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude. Son expérience et sa rigueur scientifique ont permis de me guider utilement dans ma démarche. L'intérêt, qu'il a constamment accordé à l'aboutissement de ce travail, a été pour moi un motif supplémentaire d'assiduité.

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

Aussi, je tiens à remercier les membres du Jury qui ont bien voulu accepter de juger ce travail. Je cite:

- Monsieur Le Professeur M.H. GUERMOUCHE, qui a bien voulu évaluer ce travail.
- Monsieur Le Professeur A.ADDOUN qui a bien voulu juger ce travail.
- Monsieur Le Professeur H. KERDJOUJ qui a bien voulu accepter d'examiner ce travail.
- Monsieur T. AHMED ZAID, Maître Conférences à l'ENP, qui a bien voulu accepter de juger ce travail et dont je ne saurai le remercier suffisamment pour sa précieuse collaboration et ses conseils judicieux.

Toute ma reconnaissance à Monsieur M.BELKADI, responsable de service au Centre de Recherche et Développement-Sonatrach de Boumerdes, pour l'assistance sans réserve qu'il m'a toujours accordé. Son enthousiasme dans le travail, sa curiosité scientifique et sa conception moderne des relations humaines, resteront pour moi un exemple.

A Monsieur R TALAMALI, responsable de service au Centre de Recherche et Développement-Sonatrach de Boumerdes, je dois marquer toute ma reconnaissance pour m'avoir soutenu et encouragé pour l'aboutissement de ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont:

- à Monsieur A.CHARA, responsable de service au Centre de Recherche et Développement-Sonatrach de Boumerdes.
- à Monsieur A.DJAFFAR, responsable au Laboratoire de Traitement et Valorisation de l'ORGM de Boumerdes, pour sa sollicitude sans réserve dans l'accomplissement de mes travaux.
- à Monsieur M.MAHFOUD du Laboratoire de Rhéologie de l'USTHB
- à Monsieur S.KORICHI, Département Génie Chimique de l'ENP.
- à l'ensemble du personnel CRD-Sonatrach de Boumerdes.

Sommaire

Introduction	01
---------------------------	----

CHAPITRE I Les silices

I.1- Les silices cristallines anhydres.....	06
I.2- Les silices cristallines hydratées.....	06
I.3- Les silices amorphes usuelles.....	06
I.3.1- Les silices précipitées.....	07
I.3.2- Les silices colloïdales.....	07
I.3.3- Les gels de silices.....	08
I.4- Les différents systèmes de gels.....	09
I.5- Obtention des silices amorphes.....	10
I.5.1- Les diatomites.....	10
I.5.2- Structure des diatomites	10
I.5.3- Surfaces de la diatomite.....	11
I.5.4- Application de la diatomite.....	13
I.6- Conclusions.....	14

CHAPITRE II Localisation des gisements de diatomites et caractérisation des échantillons étudiés

II.1- Gisement de tallait près de Sig.....	16
II.2- Gisement de Ouillis près de Mostaganem.....	16
II.3- Présentation des échantillons de diatomite étudiés.....	17
II.4- Préparation et caractérisation des échantillons de diatomite bruts étudiés	17
II.4.1- Préparation des échantillons bruts de diatomite	18
II.4.2- Analyse granulométrique des échantillons de diatomite tout venant.....	19
II.4.2.1- Protocole opératoire.....	19
II.4.2.2- Résultats et discussion.....	23
II.4.3- Analyse par diffraction –RX des échantillons bruts de diatomite	24
II.4.3.1- Protocole opératoire	24
II.4.3.1- Résultats et discussion	24

II.4.4- Analyse par fluorescence –X des diatomites étudiées.....	25
II.4.4.1- Protocole opératoire.....	25
II.4.4.2- Résultats et discussion.....	26
II.4.5- Porosité de mercure de poudres des échantillons bruts de diatomite.....	27
II.4.5.1- protocole opératoire.....	28
II.4.5.2- Résultats et discussion	29
II.5- Caractérisation rhéologique des échantillons bruts de diatomites	29
II.5.1- Protocole opératoire.....	29
II.5.2- Résultats et discussion	31
II.6- Conclusions.....	34

CHAPITRE III Extraction et purification de la silice amorphe à base de diatomites

III.1- Extraction solide-liquide de la silice amorphe à base de diatomites étudiées.....	36
III.1.1- Protocole opératoire.....	37
III.1.1.1- Résultats et discussion.....	39
III.1.2- Caractérisation des extraits en silices amorphes à base de diatomites.....	42
III.1.2.1-Analyse par granulométrie laser des extraits en silice amorphe	42
III.1.2.1.1- Résultats et discussion	42
III.1.2.2-Analyse par diffraction -RX des extraits en silice amorphe.....	47
III.1.2.2.1- Résultats et discussion	47
III.1.2.3- Analyse par fluorescence -X des extraits en silice amorphe	48
III.1.2.3.1- Résultats et discussion	48
III.1.2.4- Porosimétrie de mercure de poudres des extraits en silice amorphe.....	50
III.1.2.4.1- Résultats et discussion.....	51
III.2- Lessivage des extraits en silice amorphe.....	51
III.2.1- Protocole opératoire du lessivage acide	52
III.3- Broyage des extraits en silice amorphe lessivés par voie humide.....	53
III.3.1- Pulpage des extraits en silice amorphe lessivés.....	53
III.3.2- Protocole opératoire de broyage.....	53
III.4- Caractérisation des extraits en silice lessivés et broyés.....	54
III.4.1- Analyse par granulométrie laser des extraits en silice lessivés et broyés.....	54
III.4.1.1-Résultats et discussion.....	54

III.4.2- Analyse par diffraction-RX laser des extraits en silice lessivés et broyés	59
III.4.2.1- Résultats et discussion	59
III.4.3- Analyse par fluorescence-X des extraits en silice lessivés et broyés.....	60
III.4.3.1- Résultats et discussion.....	60
III.4.4- Porosimétrie de mercure des extraits en silice lessivés et broyés.....	62
III.4.4.2- Résultats et discussion.....	63
III.5- Conclusions.....	63

CHAPITRE IV Elaboration de silice de précipitation à base de diatomites

IV.1- Préparation de silicates de sodium à base d'extraits en silice amorphe	65
IV.1.1- Essai préliminaires de préparation de silicates de sodium.....	65
IV.1.2- Protocole de préparation de Na_2SiO_3	66
IV.1.3- résultats et discussion.....	68
IV.2- Caractérisation rhéologique des solutions de silicates de sodium.....	72
IV.2.1- Protocole opératoire.....	72
IV.2.2- Résultats et discussion.....	73
IV.3- Elaboration de silice de précipitation à base de silicates de sodium.....	75
IV.3.1- Procédure expérimentale.....	75
IV.3.2-Résultat et discussion.....	79
IV.4- Caractérisation des silices de précipitations	79
IV.4.1- Analyse par granulométrie laser.....	79
IV.4.1.1- Résultats et discussion	83
IV.4.2- Analyse par diffraction -RX.....	84
IV.4.2.1- Résultats et discussion.....	84
IV.4.3- Analyse par fluorescence-X.....	85
IV.4.3.1- Résultats et discussion.....	86
IV.4.4- Porosimétrie de mercure de poudres des silices de précipitations obtenues.....	87
IV.4.4.1- Résultats et discussion.....	87
IV.5- Conclusions.....	93
Conclusion	94
Bibliographie.....	97

Liste des symboles et abréviations utilisés

d_a : densité apparente (gm/L)

d_T : densité totale (g/mL)

DBP : dibutylphtalate

EGS_A, **EGS_B** : extrait en silice amorphe à base de diatomite de Sig

EOMK-I, **EOMK-II**, **EOGS** et **EOBK** : extraits en silices amorphes à base de diatomites de Ouillis

GS_A, **GS_B** : diatomites provenant de gisement de Tallait (Sig)

OBK : diatomite provenant de carrière Boukhalfa (Ouillis)

OGS : diatomite provenant de la carrière Georges Sène (Ouillis)

OMK-I, **OMK-II** : diatomites prélevés de la carrière Mékhalif (Ouillis)

k : consistance du fluide ou de structure

n : indice d'écoulement ou structure

N_{SI-OH} : nombre de silanols (nm²)

S_{SI-OH} : surface moyenne occupée par silanol (en nm² par silanols)

PAF : pertes au feu

PEGS_A = **PGS_A** et **PEGS_B** = **PGS_B** : silices de précipitation à base des extraits de diatomites des Sig

PEOMK-I = **POMK-I**, **PEOMK-II** = **POMK-II**, **PEOGS** = **POGS** et **PEOBK** = **POBK** : silices de précipitation à base des extraits des diatomites de Ouillis

tg : temps de gel

tr : présence en trace

Φ : nombre de mole de groupements silanols par m² de surface spécifique (en $\mu\text{mol} / \text{m}^2$)

V_I : volume total d'intrusion du mercure (mL/g)

δ : surface spécifique (m²/g)

\varnothing_v : diamètre moyen des pores (volume) (μm)

φ : porosité (%)

η_a : viscosité apparente (Pa.s)

γ : vitesse de cisaillement (s⁻¹)

τ : contrainte de cisaillement (Pa. s)

المدسة الوطنفة الصعدة الففبفباف
SIBLIOTHEQUE — المفكفبفة
Ecolo Nationale Polytechnique

Introduction

La silice amorphe trouve des applications dans nombre de domaines industriels, notamment, l'industrie pharmaceutique et cosmétique comme excipient dans plusieurs préparations. Les silices amorphes proviennent de trois sources, l'une naturelle et qui fait l'objet de la présente étude, les deux autres synthétiques [1].

Nombre de formes de silice sont utilisées comme excipient. Elles sont pour la plupart des silices dites colloïdales auxquelles on attribue le nom de gels de silice et de silices précipitées [2]. Ces silices sont le plus souvent sous forme très pure, poreuse et amorphe. Elles sont surtout reconnues par leurs caractéristiques particulières. Ces caractéristiques sont liées soit à une aire de surface interne et une dureté élevées soit à une nature uniforme et chimiquement inerte. Leur capacité d'absorption des liquides permet de les utiliser dans un large éventail d'applications dont les catalyseurs, les agglomérants pour produits alimentaires et pharmaceutiques, les cosmétiques, les désodorisants, les comprimés vitaminés, les dentifrices, les vernis à ongles, ... [2]. En 1919, W. A. Patrick fut pionnier dans la production de gel de silice d'excellente qualité, de volume poreux important, de grand pouvoir adsorbant, d'apparence vitreuse très stable à températures élevées [3]. Le procédé de préparation de gel de silice consiste à l'ajout d'acide chlorhydrique à 10 % dans un volume de silicate de sodium. Le gel ainsi obtenu est lavé et séché entre 75 et 120° [3].

La silice SiO_2 est l'un des composants majoritaires de la croûte terrestre. Elle se présente sous forme de nombres de variétés cristallisées (tel le quartz, la tridymite, la cristobalite, etc.) et amorphes hydratées [4]. Au début des années 70, nombre de travaux furent consacrés aux propriétés particulières de ce solide et notamment sa réactivité en milieu aqueux [4]. R. K. Iler fut le premier auteur d'un ouvrage entièrement consacré aux traitements liés à la solubilité, à la polymérisation, aux propriétés de surfaces de la silice. Par ailleurs, peu de travaux relatifs à la précipitation ou à la gélification de la silice en milieu basique à pH compris entre 10 et 13 sont rapportées par la littérature. C'est sur ces travaux que se fonde la technologie moderne pour la fabrication de gel ou de sol de silice stable à particules uniformes [5]. Il faut signaler que dans une formulation, l'excipient est souvent présent en quantité majeure. Enfin, l'industrie pharmaceutique utilise en grande partie les silices amorphes de synthèse. La connaissance de ses propriétés chimiques et physico-chimiques permet de mieux comprendre son rôle et d'optimiser son emploi dans une préparation [1,6]. Ainsi, les silices sont utilisées dans nombre de formes galéniques. Elles servent à absorber les liquides, à modifier leur viscosité, à améliorer l'écoulement, à la manipulation et à la conservation des poudres [7,8].

Enfin, l'industrie pharmaceutique utilise grandement les silices amorphes de synthèse. Bien que ces silices possèdent des caractéristiques intéressantes, leur coût de fabrication demeure onéreux [2,6].

De ce fait, la valorisation des diatomites, silices naturelles très abondantes en Algérie, en substance auxiliaire pharmaceutique serait très intéressante. L'emploi de la diatomite en pharmacie implique la connaissance précise des natures des impuretés qu'elle recèle, de sa distribution granulométrique, de sa porosité et de son comportement rhéologique [9].

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'un projet national de recherche en santé (PNRS), agréé par l'Agence National de Développement de Recherche en Santé (ANDRS) et figure parmi les préoccupations d'un projet mixte de coopération Algéro-Française (CMEP) en partenariat avec les laboratoires de génie Chimique de l'ENSIACET de Toulouse.

Dans cette étude, six échantillons bruts de diatomites algériennes sont caractérisés et traités. Deux échantillons proviennent du gisement Tallait (Sig) et les quatre autres sont du gisement de Ouillis (Mostaganem). Dans une première étape, nous avons procédé à l'extraction solide-liquide de la silice amorphe contenue dans ces diatomites suivie de lessivage répété des extraits de silice et leur caractérisation. Enfin, du silicate de sodium a été préparé à partir de ces extraits en silice amorphe traités à l'acide puis reprecipité par le procédé sol-gel en silice amorphe. Cette silice amorphe, d'une pureté améliorée a été à son tour caractérisée par différentes méthodes d'analyse dont la granulométrie laser, la diffraction-RX, la fluorescence-X et la porosimétrie de mercure de poudres.

Chapitre premier

Les silices

Les silices

Les silices pulvérulentes amorphes sont principalement utilisées en tant que substance auxiliaire pharmaceutique. La connaissance de leurs propriétés chimique et physico-chimique permet de mieux comprendre leur rôle et d'optimiser leur emploi dans une préparation [1,6]. Aussi, les silices sont utilisées dans nombre de formes galéniques. Elles servent pour absorber les liquides, modifier leur viscosité, améliorer l'écoulement, la manipulation et la conservation des poudres [7,8].

Le silicium, symbole Si numéro atomique 28 est le second élément, le plus abondant à la surface de la terre, constituant 27% de la masse de l'écorce terrestre. Il se place loin derrière l'élément le plus abondant : l'oxygène, qui en constitue 49,2%. Le silicium n'existe pas à l'état libre dans la nature. On ne le trouve qu'au degré d'oxydation +4, l'oxydant étant principalement l'oxygène. Les oxydes de silicium, sous forme de silice et de silicates, constituent à eux seuls près des trois quarts en masse de l'écorce terrestre. Le sable, le granit, l'amiante, le feldspath, l'argile, le mica, le silex sont quelques exemples de minéraux communs constitués de silicates de différents métaux. Le quartz ou cristal de roche, l'améthyste, l'agate, le jaspe, l'opale sont quelques exemples de silicates plus rares [1].

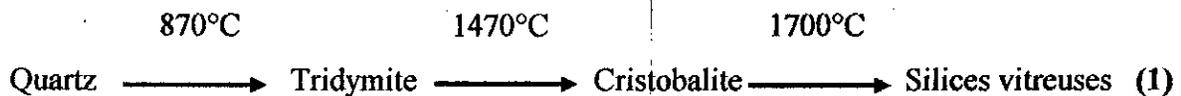
Compte tenu de l'abondance des oxydes de silicium sur l'écorce terrestre, ils ont été utilisés depuis l'antiquité pour plus ou moins soulager les maux de la nature humaine. L'utilisation des oxydes de silicium en tant que principe actif demeure de nos jours rare [1]. Pourtant la silice est classée comme substance auxiliaire pharmaceutique et elle est très utilisée dans l'industrie pharmaceutique pour ses qualités physico-chimiques[1].

La silice existe, sous différentes formes. Il nous paraît intéressant de rappeler dans cette partie les différentes espèces siliceuses. En effet, Iler a proposé de regrouper les silices en fonction de leurs solubilités pour obtenir la classification suivante [5].

- Silices cristallines anhydres.
- Silices cristallines hydratées comme H-magadiite et H-kenyaite.
- Silices amorphes composées de subdivisions colloïdales comme aérogels, aérosils et sphérosils

I.1- Les silices cristallines anhydres

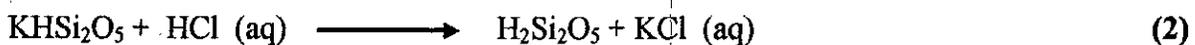
Parmi les silices cristallines on distingue le quartz, constituant principal du sable, la cristobalite, la k eatite, la coesite et la stishovite. Il faut signalé que la cristobalite est stable à pression atmosphérique et les autres le sont à pression élevée. Elles sont très fréquentes dans la nature [10]. Enfin, les différentes formes de silices cristallines comme le quartz, la tridymite et la cristobalite peuvent se transformer spontanément en fonction de la température selon le schéma de réactionnel suivant [10].



En outre, à pression de 300 atm et à la température comprise entre 500 et 625 C, la k eatite est obtenue à partir de la cristobalite. Quant à la coesite, elle est obtenue à partir de silice amorphe mais à la même température que la k eatite [10].

I.2- Les silices cristallines hydratées

Les silices cristallines hydratées sont toujours obtenues en solution aqueuse acide à partir des cristaux tels que le disilicate de sodium (Na_2SiO_5), $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la gillispite (BaFeSiO_{10}), KHSiO_5 ou la magadiite ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}_{4.5}$ ou 4-6) [10].



I.3- Les silices amorphes usuelles

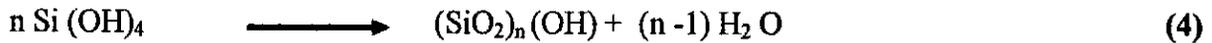
Les silices amorphes usuelles les plus étudiées et les plus utilisées dans l'industrie ne révèlent pas de structure cristalline par diffraction-RX. Contrairement aux silices cristallines naturelles comme le quartz, la tridymite ou la cristobalite, qui sont constituées par un réseau cristallin [11]. La silice cristalline est à l'origine de la maladie de la silicose [12]. Parmi le large éventail de silices amorphes, on reconnaît les silices précipitées, les gels de silices, les silices colloïdales appelées aussi sols de silice, les silices de pyrohydrolyse et les silices à l'arc [11].

1.3.1- Les silices colloïdales

Les silices précipitées résultent de l'action d'un acide (tel que H_2SO_4 ou CO_2 ou encore HCl), sur une solution de silicate de sodium. La réaction se passe généralement à $\text{pH} > 7$. Cette réaction peut être schématisée de la façon suivante [11].



Quant à l'acide silicique formé, il se polymérise plus ou moins rapidement selon la réaction.



Nombre de paramètres interviennent dans l'étape de polymérisation. Nous pouvons citer le pH, la température, les concentrations, l'agitation, la force ionique et la durée de la réaction.

Selon que l'acide silicique se déshydrate en silice, on peut obtenir principalement des gels de silice de consistance et de dureté variables ou encore des silices pulvérulentes à particules sphériques de granulométrie, de porosité et de surface variables [11].

La silice précipitée dans les solutions acides (sauf dans HF) est un solide insoluble, mais soluble dans les solutions alcalines à $\text{pH} > 9$. Les groupes silanols (Si-O-H) présents en surface leur confèrent un caractère hydrophile. Quant à l'eau physisorbée, elle peut s'éliminer par chauffage à 180°C [11]. La prise d'huile (DBP), le diamètre moyen des pores et la surface spécifique de la silice précipitée sont respectivement de 10 à $300 \text{ m}^2/\text{g}$, de 10 à 50 nm et de 20 à $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [13].

Les propriétés de la silice précipitée lui permettent de servir d'antiagglomérant, ainsi que d'agents de conditionnement, de suspension et de contrôle de viscosité, dans les dentifrices, les désodorisants, les vernis à ongles et les comprimés vitaminés [14].

1.3.2- Les silices colloïdales

Les silices colloïdales sont des suspensions aqueuses stables de particules quasi sphériques dont le diamètre est compris entre 10 et 100 nm. En général, la teneur en SiO_2 de ces suspensions ne dépasse pas 50% en masse. Toutefois, il faut signaler que le passage sur résine échangeuse de cations d'une solution aqueuse de silicates de sodium ou de son électrodialyse donne une suspension acide de colloïdes instable à faible diamètre. Pour stabiliser les particules colloïdales et prévenir leur coagulation, le pH doit être ajusté à 9. Ensuite tout en portant à 100°C , on procède à la croissance du diamètre des particules colloïdales de la suspension basique [11]. A cet effet, les plus petites particules de cette suspension se dissolvent et les espèces siliciques résultantes se polymérisent à la surface des plus grosses particules. Ainsi, il est obtenu des particules de silice quasi sphériques et de diamètre compris entre 8 et 10 nm [11]. Cette phase de croissance est dite autogène. Le sol ainsi obtenu est

maintenu à pH 9 après concentration par évaporation et est soumis à une nouvelle étape de croissance exogène si l'on souhaite des colloïdes de diamètre plus élevé [11].

Les silices colloïdales sont aussi utilisées en pharmacie, notamment dans le domaine des poudres dermatologiques [2]. En effet, la silice colloïdale permet l'introduction de quelque solution aqueuse. Dans les comprimés elle sert de désintégrant ou comme lubrifiant. Elles sont également employées dans la fabrication des suppositoires pour augmenter leur viscosité. Dans les émulsions et suspensions, elle est utilisée en tant qu'agents stabilisants des pommades surtout pour leurs propriétés de donner des gels de consistance molle, non seulement avec de l'eau mais aussi avec des alcools, des huiles ou des essences [2].

1.3.3- Les gels de silice

Le gel de silice est aussi obtenu par interaction d'un acide comme H_2SO_4 , mais aussi HCl et CO_2 , sur une solution de silicate de sodium [15]. Lorsque le pH est maintenu < 7 , la teneur de la solution est de 40 à 150 g SiO_2/L . La suspension de l'hydrogel issue est filtrée, lavée et séchée sans frittage. On obtient alors un aérogel. Mais lorsque le procédé s'effectue avec frittage on obtient donc un xérogel.

Les caractéristiques physico-chimiques d'un gel de silice est de présenter une surface spécifique élevée de 300 à 1000 m^2/g pour un pH de formation compris entre 5 et 8. En outre, les gels de silice présente une pureté élevée supérieure à 99,5 % [11].



Enfin, on peut noter que le broyage des gels de silice produit également des silices pulvérulentes à particules irrégulières [1]. A cet égard, il faut préciser que le terme "gel" représente une classe variée de systèmes, dont le point commun est leur constitution en réseau tridimensionnel emprisonnant un solvant réalisant ainsi un composite liquide-solide [16,17].

Un gel est donc un système dispersé dont la taille des particules est de 1 et 100 μm .

La classification des différents systèmes en fonction de la taille des particules dispersées dans le liquide permet de mieux situer le gel [18].

Tableau I.1 : Classification des systèmes dispersés en fonction de la taille des particules [19]

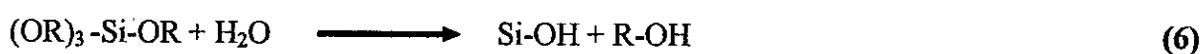
Système	Molécule	Colloïdale	Microscopique	Macroscopique
Taille particulaire	0,1-1 m μ	1-100 m μ	100m μ - 100 μ	> 100 μ
	Solution	Gel de silice	Suspension	Suspension

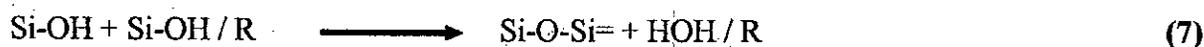
Les gels sont à la fois extrêmement familiers et des systèmes particulièrement étranges. Familiers parceque présents dans notre quotidien à travers les produits cosmétiques ou "de beauté", les pommades, les desserts ou les colles. Etranges parceque cadrant mal avec notre classification habituelle entre solides, liquides et gaz [18].

En général, un gel s'obtient par addition de précurseurs dilués en solution. Les précurseurs dans l'agrégation génèrent des polymères de structure tridimensionnelle, désordonnée et poreuse. Après quelque temps ou temps de gels tg, il y apparaît un polymère de la taille de l'échantillon. L'ensemble du système ainsi formé se fige entre les états apparent et passant de liquide à solide. On parle alors de transition sol-gel [16,17]

I.4- Les différents systèmes des gels

On distingue les gels temporaires et permanents. Les premiers proviennent d'enchevêtrement topologique des polymères à concentration élevée. Ils peuvent gonflés à l'aide de solvants. A l'inverse, de véritables liaisons sont à l'origine des gels permanents. Ces liaisons sont classées selon leur force de liaison. Les gels, dits physiques, ce sont des produits réversibles et résultant du fait d'une énergie de liaison proche de l'énergie thermique (Vander Waals ou liaison H.....). Quant aux gels dits chimiques ce sont des produits irréversibles et dus à des liaisons covalentes. Ils sont le résultat de l'agrégation par condensation de monomères polyfonctionnels. D'un mélange de monomères di-fonctionnels, on peut obtenir des gels faiblement réticulés générant des chaînes linéaires et des monomères tri ou tétra- fonctionnels [19,20]. La diminution ou la suppression des précurseurs di-fonctionnels conduit souvent à des gels fortement branchés. Les résines epoxy et les gels de silices illustrent bien ces types de systèmes. Les gels de silices sont par exemple obtenus à partir de tétra- alkoxydes de silicium, les deux réactions de base étant les suivantes.





L'intérêt majeur pour les gels de silice réside dans le fait que leurs synthèses offre de multiples degrés de liberté qui permet de réaliser une large classe de matériaux à structure et aux propriétés variées [5,19].

1.5-Obtention des silices amorphes

Les silices utilisées dans les préparations pharmaceutiques sont toujours des formes pulvérulente et amorphe[6]. Ces silices proviennent aussi bien des sources synthétiques que naturelle. La terre de diatomées est une ressource de silice pulvérulente d'origine naturelle.

1.5.1-Les diatomites

Les diatomites ou terres à diatomées, terres siliceuses ou kieselguhr sont des carapaces de diatomées déposées il y a quelques millions d'années. Il faut noter que les diatomées sont des plantes aquatiques microscopiques unicellulaires et appartenant à la famille des algues. Ces algues pullulent dans les lacs et certains fonds marins. Au fur et à mesure que la substance végétale de l'algue se décompose, les carapaces siliceuses s'accumulent au cours des âges et constituent des gisements [21]. Il en existe près de 16.000 espèces de diatomites formant de vastes dépôts de sédimentation dans diverses parties du globe [22].

Enfin, la diatomite se présente dans la nature sous forme de roches fines, granuleuses ou feuilletées. La diatomite peut être extraite à ciel ouvert ou en galerie suivant l'importance des réserves [21].

1.5.2- Structure des diatomites

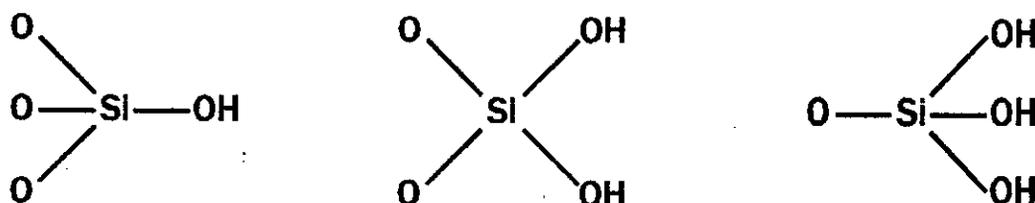
Les squelettes des diatomites sont constitués essentiellement de SiO_2 , $n\text{H}_2\text{O}$ ou silices hydratées associées à des impuretés d'oxyde minéraux. Ces derniers sont essentiellement des oxydes alcalins, alcalinoterreux, de fer et d'aluminium. En outre ces squelettes de terres diatomées peuvent renfermées des argiles du type bentonite, kaolin, ... [23, 24].

La nature et la quantité des impuretés minérales sont souvent liées à l'origine et à la genèse des gisements de diatomite. La diatomite naturelle peut être de couleur blanche ou blanc jaunâtre ou gris clair ; mais très friable ou peu dense et assez compacte sur le plan mécanique est dotée d'une résistance thermique importante. Ces matériaux sont souvent des adsorbants à macro pores, dont la surface spécifique peut varier de 1 à quelques dizaines de m^2/g . En outre,

ils sont de porosité de l'ordre de 70%. La dimension de leurs macro pores est d'environ 1µm [23].

I.5.3- Surface de la diatomite

La surface des diatomites est siliceuse à 90% environ. Elle est formée d'oxyde de silicium SiO₂. Cette surface de diatomites dans leur masse renferme essentiellement des liaisons Si-O. Chaque atome de silicium est relié à quatre atomes d'oxygène. Enfin et en surface, les atomes de silicium ont tendance à maintenir leur coordination tétraédrique ou bien octaédrique avec l'atome d'oxygène [23]. En effet, les atomes d'oxygène complètent leur valence libre par un atome d'hydrogène. Ils constituent ainsi les groupements hydroxyles de sorte qu'il soit possible d'identifier les différentes structures en présence. Ces différentes structures sont résumées par le schéma suivant.

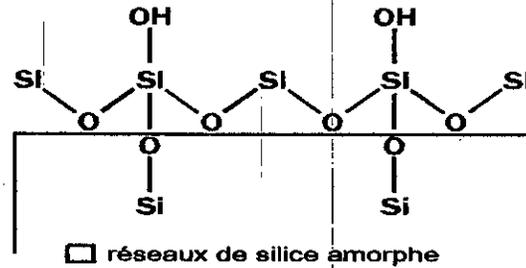


La probabilité de présence de ces différentes structures diminue considérablement, lorsque l'on passe de la première à la dernière structure. Naturellement, ces groupements coexistent toujours avec des groupements siloxanes de surface sous forme -Si-O-Si- [21]. Souvent le taux de silanols de surface dépend de la nature de la forme de silice en présence. Dans le cas des silices amorphes, ce taux de silanols peut être lié au procédé de son obtention. Ce taux peut être exprimé soit en nombre de silanols par nanomètre carré ($N_{\text{Si-OH}}$ en nm²), soit en surface moyenne occupée par silanol ($S_{\text{Si-OH}}$ en nm² par silanols) ou en nombre de mole de groupements silanols par mètre carré de surface spécifique (Φ en µmol / m²). Ces trois grandeurs sont reliées par les relations [1].

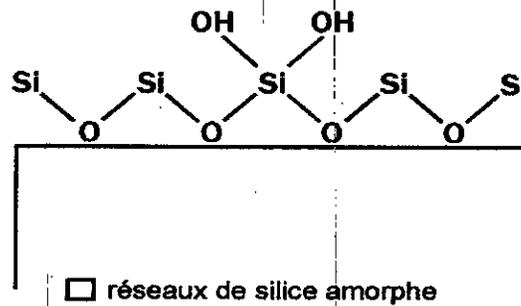
$$N_{\text{Si-OH}} = 1 / S_{\text{Si-OH}} = 0.602 \Phi \quad (1)$$

La surface des oxydes de silicium est généralement recouverte de groupes hydroxyles OH qui jouent un rôle important dans les propriétés d'adsorption de silice. On en distingue quatre types de silanols [1,23]. Il s'agit de groupes silanols isolés, géminés et vicinaux.

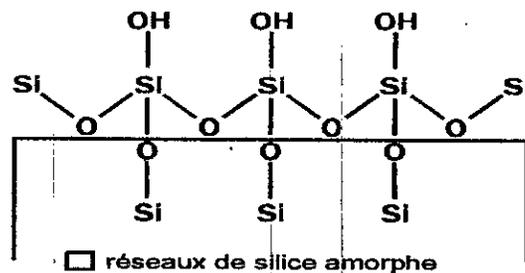
Les groupes silanols isolés où l'atome de silicium est relié par trois liaisons avec la masse. Quant au quatrième silanol, il porte un groupe hydroxyl isolé qui ne peut interagir avec un autre groupe silanol voisin ainsi résumé par le schéma suivant.



Les groupes silanols géminés ou deux groupes silanols sont liés à un même atome de silicium comme le souligne le schéma suivant.



Enfin, les groupes de silanols vicinaux sont portés par deux atomes de silicium voisins comme le montre la figure suivante.



Il faut préciser que ces groupements silanols sont responsable du caractère hydrophile de la surface de silice parce qu'ils peuvent interagir avec l'eau à l'aide de la liaison hydrogène. Nombre de groupements silanols peut produire une surface soit très hydrophile ou inversement.

Autrement dit, les silanols isolés sont donc prédominants aux surfaces deshydratées. Lorsque le degré d'hydratation augmente, la proportion liés s'accroît au détriment du nombre de silanols libres [5].

1.5.4- Application de la diatomite

Avec les milliers de tonnes commercialisées par an, les diatomites sont souvent des matériaux fort prisés. Ce sont des matériaux qui trouvent des applications multiples dans nombre de domaines divers. Parmi ses applications on connaît la filtration, le renforcement, la purification, dans l'agriculture, en tant que supports de chromatographie ou de catalyseur, en tant que matériaux de construction, dans la pharmacie,... [21,25,26].

Les diatomites sont utilisées dans la filtration des jus de fruits, la bière, les huiles, le raffinage du sucre. En effet, la grande porosité et la structure insoluble et non compressible confèrent à ce matériau un pouvoir filtrant important. Aussi, ces produits sont souvent employés comme charge renforçante des polymères dans la fabrication des matériaux composites, la peinture,... Grâce à leur pouvoir adsorbant, les diatomites sont également employées comme adsorbants industriels dans la purification des solvants et la clarification de l'eau. Egalement, les diatomites sont très utilisés en tant que supports de chromatographie en phase gazeuse, pour leur faible surface spécifique, leur grande ouverture de pores et leur facilité de désactiver leur surface chimique. En outre et grâce à l'activité des sites actifs superficiels et sa résistance thermique, la diatomite est employée comme supports de catalyseurs. L'usage de ces supports est particulièrement recommandé pour les réactions ayant lieu dans des conditions sévères de température et de pression [21,25,27]. En pharmacie, la diatomite peut être valorisée en substances auxiliaires pharmaceutiques.

Enfin, il faut signaler que géographiquement les gisements de silice pour l'industrie sont répartis inégalement dans le monde. La production mondiale est de plus de quelques centaines millions de tonnes [11]. Les Etats-Unis sont le principal producteur, consommateur et pourvoyeur du marché mondial de la diatomite. En outre, il faut signaler que la production de l'union européenne a atteint plus de 500.000 tonnes. L'Algérie se distingue par des ressources potentielles importantes en diatomite. En effet, il en existe de grands gisements de diatomites près de Mohammadia (Sig) et Mostaganem. Actuellement, ces gisements sont exploités à

faible capacité de production. La production peut être développée. La consommation mondiale en diatomite excède 2 millions de tonnes.

I.6- Conclusions

La silice peut être utilisée comme excipient dans l'industrie pharmaceutique pour ces qualités physico-chimiques. Aussi, les gels de silice peuvent être obtenus principalement par réaction de l'acide sur les silicates de sodium. A cet égard, il faut signaler que les gels résultants présente un caractère hydrophile important et un système poreux très développé. La diatomite ou kieselguhr est une silice naturelle provenant de la décomposition des algues marines ou d'eaux douces fossilisées il y a quelques millions d'années. Il faut préciser qu'en dépit de son appartenance à la famille des silices, sa structure moléculaire demeure particulière. L'étude et la valorisation en substances auxiliaires pharmaceutique de la diatomite d'Algérie, des gisements de Tallaït de Sig près d'Oran et de Ouillis près Mostaganem, nous paraissent intéressantes.

Chapitre deuxième

Localisation des gisements de diatomites et caractérisation des échantillons étudiés

Localisation des gisements de diatomites et caractérisation des échantillons étudiés

Le bassin du Cheliff, composé de formations datées du Miocène, Pliocène et Quaternaire, susceptible de contenir des gisements de diatomite se situe principalement dans le Nord-Ouest et principalement dans la région de Sig et de Mostaganem [28]. Le gisement de diatomite de Tallaït, anciennement dénommé Grimez, est situé à 10 kilomètres au Sud-Est de la ville de Sig. Quant au second gisement de Ouillis, il est situé à 9 kilomètres au Nord de Sidi Abelkader M'Zara et à 03 kilomètres de la ville de Mostaganem [28].

II.1-Gisement de Tallaït près de Sig

Le gisement de Tallaït est un gisement souterrain dont l'accès s'effectue à l'aide de galeries souterraines en bifurcations diverses. Ces bifurcations représentent des repères d'accès et de relais pour le centre du gisement. A l'intérieur et sur les murs de ces galeries, affleurent de haut en bas, trois couches de kieselguhr de type massive, litée et inerte ou troisième catégorie. La première couche correspond aux roches de diatomite massives riches en silice amorphe. Quant à la seconde couche, elle correspond à la diatomite de qualité litée, elle est moins riche en silice amorphe et est partiellement associée en carbonates. Il s'agit du minerai de première et deuxième classe[27]. Les réserves exploitables de ce gisement sont estimées, à fin Mars 2003, à environ 10.000.000 tonnes [29].

II.2- Gisement de Ouillis près de Mostaganem

Le gisement de Ouillis est un ensemble d'affleurements de couches de kieselguhr apparaissant sous forme de bancs sur une hauteur d'environ 12 mètres. Ces couches sont distinctes sur de très longues distances sous forme de couches intercalaires variables où la puissance en diatomite augmente en profondeur et celle des stériles diminue. Les couches de kieselguhr potentielles se localisent, en général, à la base et seraient relativement plus faibles que celles du gisement de Sig. Ce gisement se divise en trois parties, les fronts ouest, nord et nord-est. Les carrières d'exploitation dans ces fronts sont respectivement dénommées carrières Mékhalif, Boukhalifa et Georges Sène [28]. La carrière Mékhalif du front ouest renferme deux catégories de couches de kieselguhr distinctes. La première catégorie de couche de diatomite est située sur les hauteurs des bancs du flanc gauche supérieur de cette carrière [30].

La deuxième catégorie se rapporte aux couches de kieselguhr des bancs du flanc droit de cette carrière. Le prélèvement des échantillons provient de divers endroits de la plupart des couches apparentes. Enfin, les réserves exploitables de ce gisement sont évaluées à plus de 480 000 tonnes [28].

II.3- Présentation des échantillons de diatomite étudiés

Pour les besoins de cette étude, six échantillons sont considérés. Ils proviennent respectivement des gisements de Sig et de Mostaganem. Ces échantillons ont été recueillis lors de la campagne d'échantillonnage de Février 1993 [30].

Pour les échantillons de diatomites prélevés dans le gisement de Sig, ils ont été dénommés respectivement GS_A ; GS_B . Les indices A, B désignent respectivement les couches massives et litées. La couleur de ces diatomites est en général gris clair. Elles sont peu denses et assez compactes. D'autres types d'échantillons de diatomites provenant du gisement Ouillis et respectivement des carrières de Mekhalif, de George Sène et de Boukhalfa sont également étudiés. Le premier échantillon de Mekhalif est dénommé OMK-I est peu compacte, friable et de couleur blanche jaunâtre. Quant au second échantillon de Mekhalif, il est dénommé OMK-II de couleur brune à vert foncé est plus dur et plus compact que le précédent. Un troisième échantillon de la carrière George Sène du front nord-est est dénommé OGS. Cet échantillon d'aspect gris blanchâtre, de masse compacte et stratifiée est légèrement plus friable que l'échantillon OMK-II. Enfin, un quatrième échantillon de diatomite dénommé OBK de couleur gris beige et de dureté moins comparable à celle de l'échantillon OMK-II est étudié. Il provient de la carrière Boukhalfa du front-nord [28].

II.4- Préparation et caractérisation des échantillons de diatomite bruts étudiés

Pour la valorisation de ces matériaux minéraux en substance auxiliaire pharmaceutique et leur caractérisation par diverses techniques analytiques, à savoir l'analyse granulométrique, la diffraction-RX, la fluorescence-X, et l'analyse par porosimétrie de mercure des poudres, l'ensemble des échantillons de diatomites ont nécessités une préparation. Pour une silice de type substance auxiliaire pharmaceutique et à titre indicatif, nous donnons en général les caractéristiques d'une silice amorphe du commerce dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Propriétés caractéristiques de silice amorphe du commerce [13]

Paramètres Significatifs	
Teneur en SiO ₂	≥98 %
Couleur	très blanche
Surface spécifique (B.E.T)	20-300 m ² /g
Diamètre moyen des pores	10-50 nm
Tailles de particule	≤ 10 μm
Densité apparente	0,25 g/cm ³

II.4.1- Préparation des échantillons bruts de diatomite

Les échantillons de diatomites tout venant GS_A, GS_B, OMK-I et OBK sont friables et peu compactes et leur pulvérisation est réalisée à l'aide d'un mortier. Quant aux échantillons OMK-II et OGS de consistance très dure, ils sont broyés dans un concasseur à roues dentées de granulométrie entre 5-10 mm environ. Ensuite la pulvérisation est poursuivie à l'aide d'un broyeur à disque. Ces deux broyages ont été réalisés au laboratoire de Traitement et Valorisation des Minerais de l'Office National en Recherche Géologique et Minière (ORGM) de Boumerdès. Le schéma de procédé de préparation est illustré par la figure II.1.

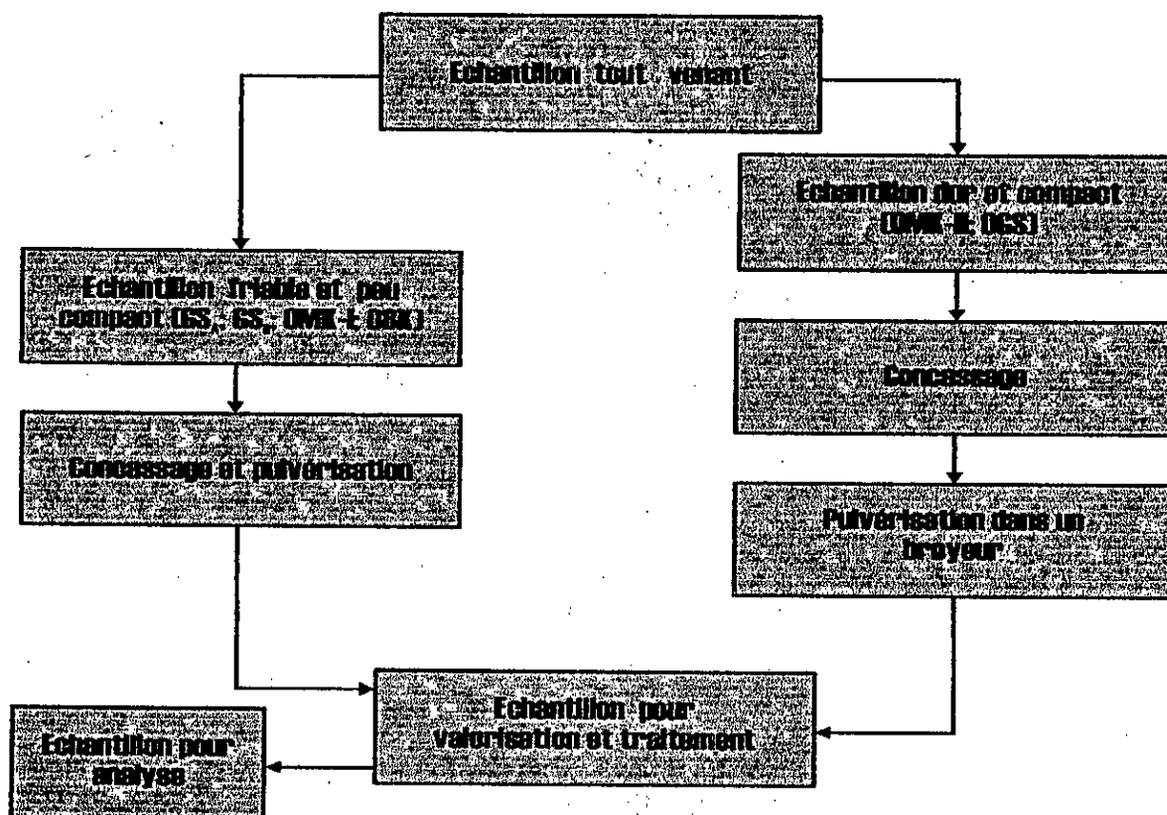


Figure II.1: Schéma de procédé de préparation de minerais de diatomites tout venant

II.4.2- Analyse granulométrique des échantillons de diatomites tout venant

L'objet de l'analyse granulométrique est de déterminer la distribution granulométrique et la dimension des particules [31]. L'analyse granulométrique de nos échantillons a été réalisée par voie humide. Le granulomètre utilisé est un granulomètre à diffraction laser de type Mastersizer de marque Malvern Instruments. Cet appareil est relié à un ordinateur de type Compaq Pentium. La précision de mesure couvre une gamme comprise entre 0,05 μm et 3,5 mm. L'ensemble de ces mesures ont été réalisées au sein de la Direction Géologie du Centre de Recherche et développement CRD/ Sonatrach de Boumerdes.

II.4.2.1- Protocole opératoire

Une masse aliquote de 5g d'échantillon est pesée au millième près puis imprégnée dans l'eau distillée dans un rapport solide /liquide en masse : 1/15. La suspension ainsi obtenue est soumise à une agitation de 1150 tours/mn durant 30 mn. Enfin, une petite quantité de la suspension résultante est prélevée pour être ensuite introduite dans l'échantillonneur du granulomètre laser. Les résultats cummülés obtenus par gisement sont représentés par les figures II.2 a - II 2b - II.3a - II. 3b - II. 3c - II. 3d et tableaux II. 2 et II. 3.

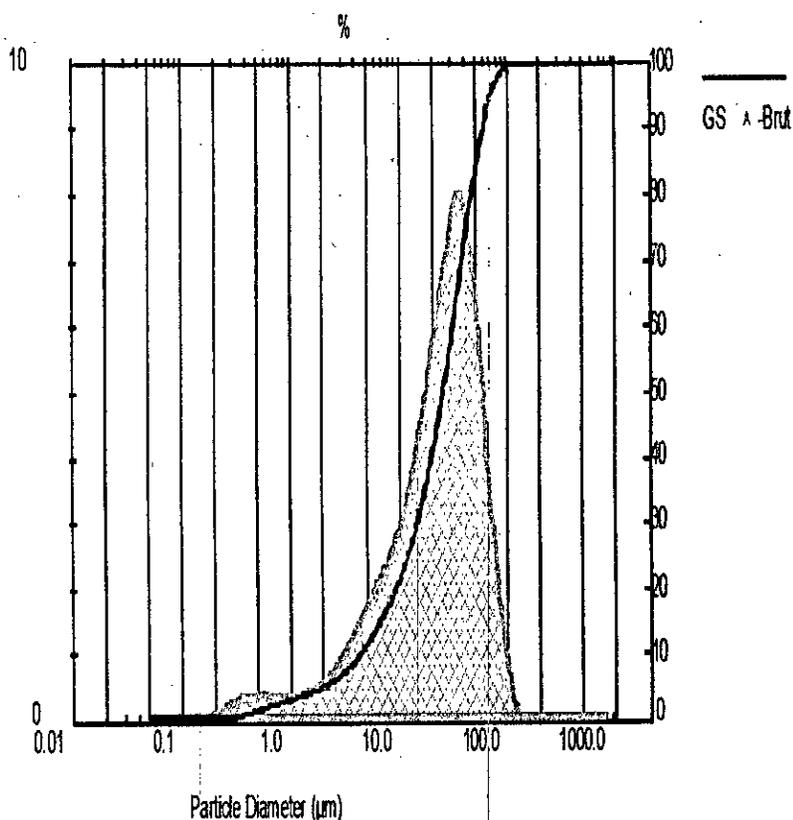


Figure II. 2a : Analyse granulométrique de l'échantillon GS_A brut

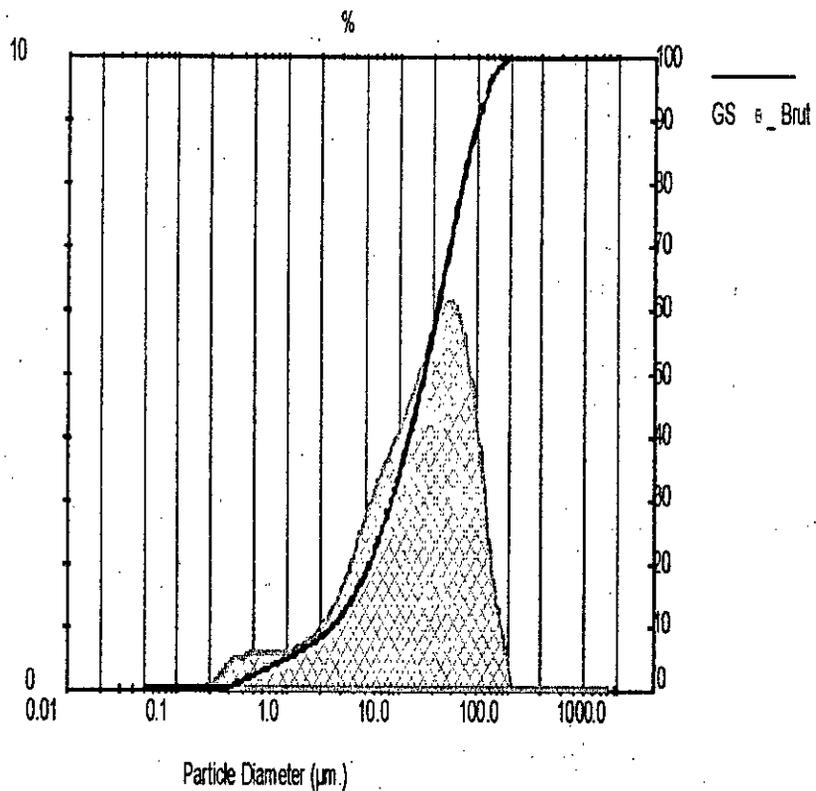


Figure II. 2b : Analyse granulométrique de l'échantillon GS_B brut

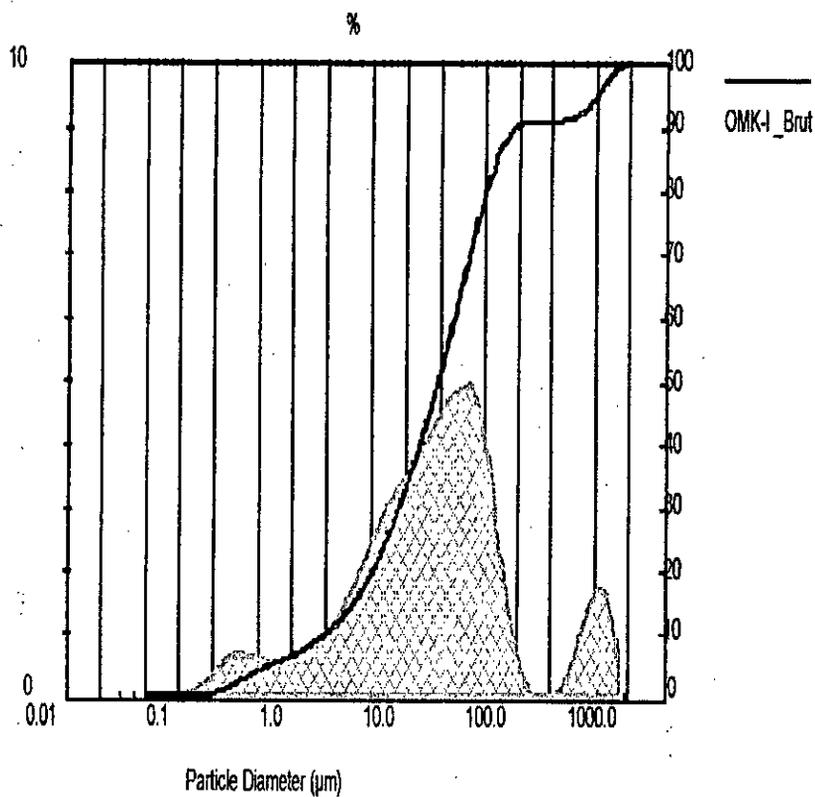


Figure II. 3a : Analyse granulométrique de l'échantillon OMK-I brut

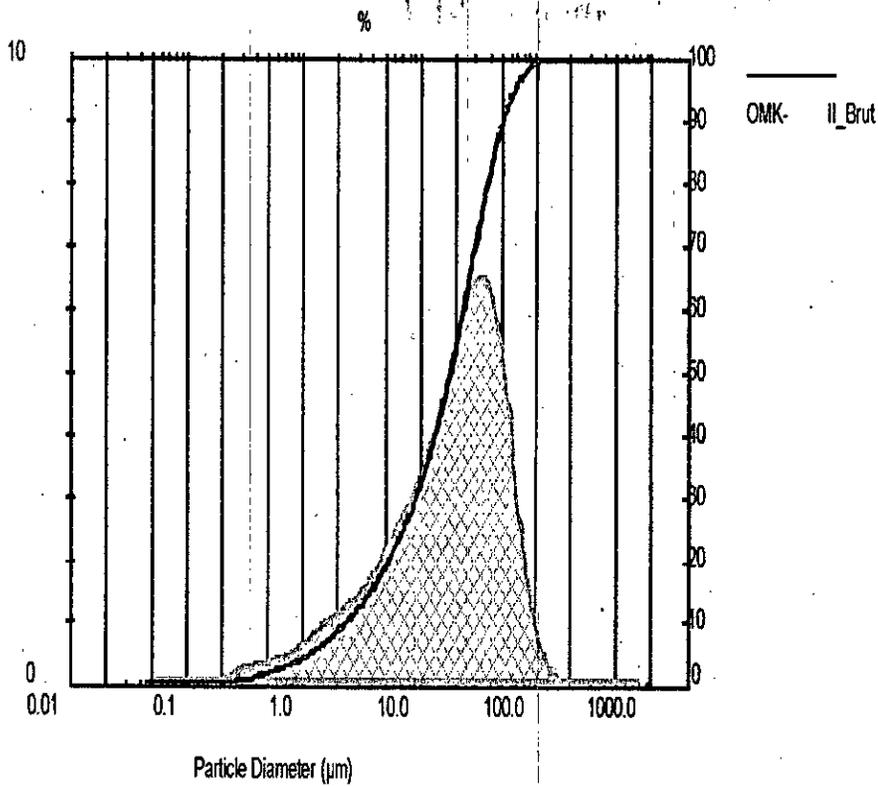


Figure II. 3b : Analyse granulométrique de l'échantillon OMK-II brut

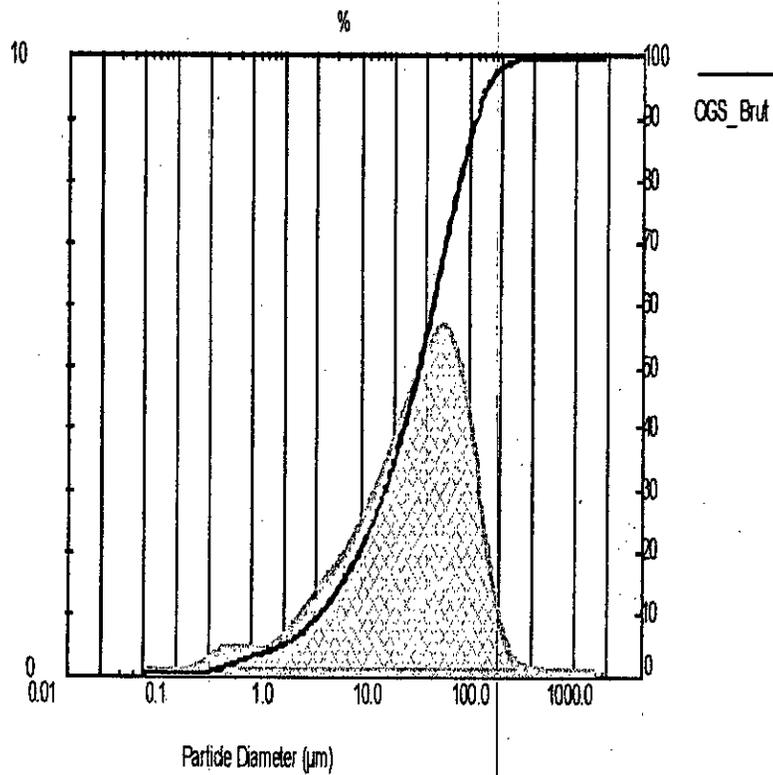


Figure II. 3c : Analyse granulométrique de l'échantillon OGS brut

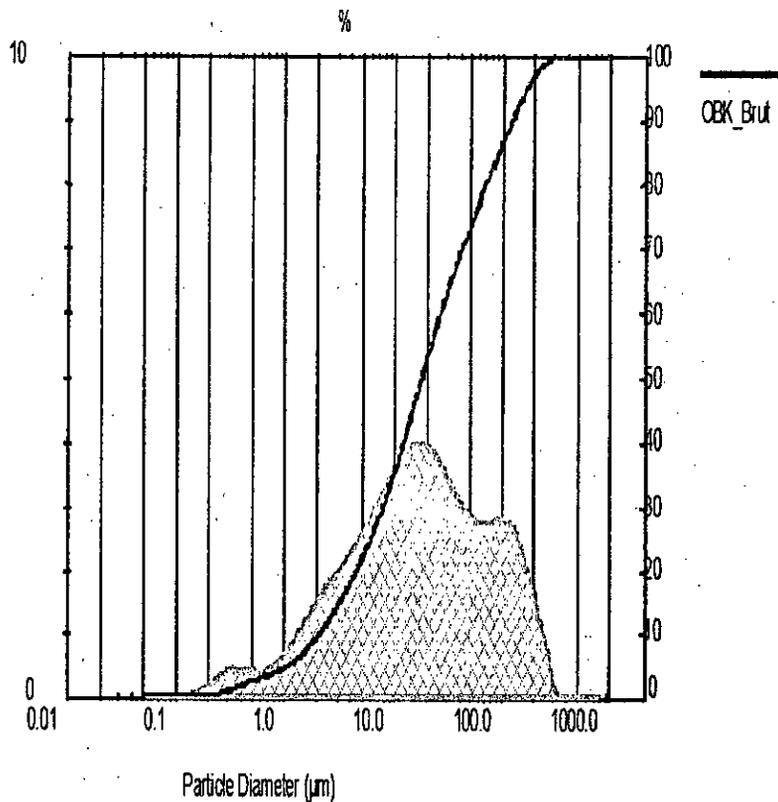


Figure II. 3d : Analyse granulométrique de l'échantillon OBK brut

II.4.2.2- Résultats et discussion

L'analyse granulométrique des échantillons brut de diatomite GS_A , GS_B , OMK-II, et OGS révèle une courbe de fréquence monomodale. Quant aux échantillons OMK-I et OBK ont l'allure d'une courbe de fréquence trimodale.

Tableau II. 2 : Paramètres granulométriques des diatomites du gisement de Sig

Paramètres Echantillons	D (v ; 0,1) Fines Particules (µm)	D (v ; 0,5) Médiane (µm)	D (v ; 0,9) Grosses Particules (µm)	D (4 , 3) Diametre Moyen (µm)	Span Span = 1 (T.bonne uniformité)	Gamme Granulométrique (µm)
GS_A	4,26	25,03	58,09	28,91	2,183	0,13-103,58
GS_B	2,47	16,70	49,70	22,05	2,813	0,13-103,58

Tableau II. 3 : Paramètres granulométriques des diatomites du gisement Ouillis

Parametre Echantillons	D (v ; 0,1) Fines Particules (μm)	D (v ; 0,5) Médiane (μm)	D (v ; 0,9) Grosses Particules (μm)	D (4, 3) Diametre Moyen (μm)	Span Span = 1 (T.bonne uniformité)	Gamme Granulométrique (μm)
OMK-I	1,94	19,03	91,02	66,94	4,681	0,07 – 754,23
OMK-II	2,70	20,88	58,51	26,71	2,673	0,13 – 140,58
OGS	2,14	17,16	56,33	24,73	3,158	0,07 – 258,95
OBK	2,06	17,53	58,51	120,90	6,777	0,08 – 301,68

Le paramètre « span » est relatif à l'homogénéité de la granulométrie. Il tend vers l'unité pour les échantillons GS_A, GS_B, OMK-II, et EOGS. Cela montre que ces échantillons présentent une granulométrie bien classée. Par ailleurs la valeur du span se situe en dessous de 7, valeur considérée comme limite décrivant l'homogénéité moyenne de la granulométrie des échantillons OMK-I et OBK. Pour la mesure de la gamme granulométrique, on considère qu'elle est constituée de 10% de particules fines [D(v ; 0,1)], de 50% de particules moyennes [D(v ; 0,5)] et de 90% de particules grosses [D(v ; 0,9)]. Enfin le diamètre moyen D(4, 3) de l'ensemble de nos diatomites est compris entre 22 et 120 μm . Il est à remarquer que la taille des particules est de loin supérieures à celles des particules des silices amorphes dont les dimensions sont inférieure à 10 μm [13].

II.4.3- Analyse par diffraction-RX des échantillons bruts de diatomite

Pour l'évaluation qualitative des minéraux contenus dans nos échantillons de diatomites des gisements de Sig et de Ouillis, l'ensemble des mesures été effectuées au laboratoire Rayons-X de Centre de Recherche et de Développement (CRD) / Sonatrach à Boumerdès.

II.4.3.1- Protocole opératoire

L'échantillon à analyser est finement pulvérisé jusqu'à l'obtention d'une granulométrie inférieure à 125 μm . Le remplissage des portes échantillons a été réalisé du côté arrière de l'évidement. Cette précaution permet d'une part, une répartition statistique des grains et d'autre part d'éviter une orientation préférentielle des plans de diffraction. Les résultats de l'analyse minéralogique par diffraction-RX, sont rapportés par la figure II. 4 et le tableau II. 4.

II.4.3.2- Résultats et discussion

L'examen des résultats d'analyse des échantillons de Sig montre la présence de quartz, de calcite, de dolomite et de silice amorphe à des teneurs respectivement de 4%, de 4 à 10%, de 2 à 3% et de 83 à 90%.

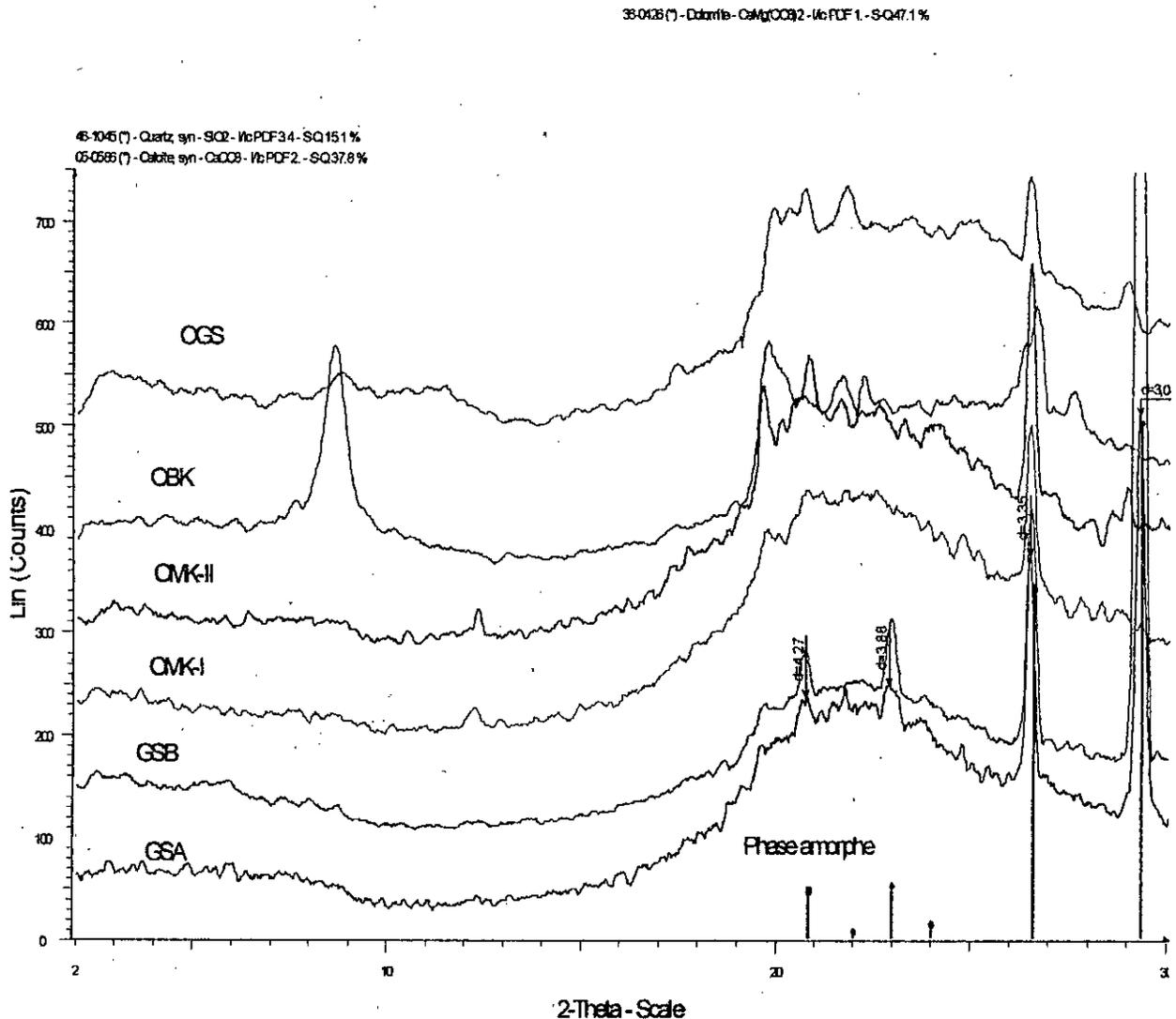


Figure II. 4 : Diffractogrammes des échantillons bruts de diatomites

Quant aux échantillons de Ouillis, ils révèlent des teneurs en quartz de 1 à 2% environ. Les autres minéraux argileux et non argileux comme la cristobalite, la tridymite, la kaolinite et Halloysite sont présents en traces. Il faut signaler que les teneurs en silice amorphe sont de l'ordre de 95 à 98%.

**Tableau II. 4 : Principaux minéraux de constitution des diatomites
révélés par diffraction-RX**

Echantillons	Minéraux non argileux (%)								Minéraux argileux (%)	
	Quartz	Calcite	Dolomite	Cristobalite	Tridymite	Gypse	Hallite	Silice amorphe	Kaolinite	Halloysite
GS _A	4	4	2	-	-	-	-	90	-	-
GS _B	4	10	3	-	-	-	-	83	-	-
OMK-I	2	-	-	tr	-	-	-	97	tr	-
OMK-II	2	-	-	tr	-	tr	tr	95	tr	tr
OGS	1	tr	-	tr	-	-	-	98	-	-
OBK	tr	-	-	tr	-	-	-	98	tr	tr

tr = présence de trace

Rappelons que la silice cristalline, représentée par le quartz, la cristobalite et la tridymite est indésirable pour l'application envisagée en raison de sa toxicité. Par conséquent son élimination est impérative.

II.4.4- Analyse par fluorescence-X des diatomites étudiées

Pour l'évaluation quantitative des principaux constituants de nos diatomites nous avons eu recours à la fluorescence-X. L'ensemble de ces analyses ont été effectuées au laboratoire Rayons-X du Centre de Recherche et de Développement (CRD)/ Sonatrach à Boumerdes.

II.4.4.1- Protocole opératoire

L'analyse par fluorescence-X a été effectuée à l'aide d'un appareil de marque Bruker-AXS, de type SRS-3400. Les échantillons sont mélangés tout d'abord avec du tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) puis conditionnés sous forme de perles. Les perles ainsi obtenues sont soumises à l'analyse. Avant d'effectuer ces analyses nous avons préalablement déterminé les pertes au feu (PAF) subies par chacun des échantillons à 1100°C durant trois heures en utilisant des creusets en faïence. Enfin, l'appareillage a été préalablement étalonné à l'aide d'étalons de référence.

II.4.4.2- Résultats et discussion

Les résultats obtenus sur chaque échantillons de diatomites tout venant sont rapportés dans les tableaux II. 5a et II. 5b.

Tableau II. 5a : Constitutions des diatomites tout venant du gisement de Sig

Constituants Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
GS _A	72,30	2,27	0,88	6,24	1,48	0,02	0,24	0,45
GS _B	55,70	2,72	1,17	15,03	2,10	0,027	0,24	0,58
Constituants Echantillons	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	Rb ₂ O (%)	PbO (%)
GS _A	0,100	0,132	0,038	0,06	<0,005	0,0250	0,0011	<0,001
GS _B	0,097	0,143	0,029	0,04	<0,005	0,0326	0,0030	0,0016
Constituants Echantillons	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	Cl (%)	V (%)	PAF (%)	Total (%)
GS _A	0,0164	0,0143	0,0039	0,0039	0,067	0,0038	15,60	99,90
GS _B	0,0051	0,0030	<0,003	0,0077	0,087	0,0040	21,90	99,92

Il en ressort de ces résultats que les teneurs des différents constituants sont de 56 à 76% en SiO₂ ; de 2 à 14% en Al₂O₃ ; de 0,88 à 4% en Fe₂O₃ ; de 0,11 à 15% en CaO ; de 0,25 à 2% en MgO ; de 0,24 à 1,40% en Na₂O ; de 0,067 à 2% en Cl. Les autres constituants mineurs sont MnO, K₂O, P₂O₅, TiO₂, Cr₂O₃ et SO₃. Enfin parmi les constituants présents à l'état de traces, on retrouve ZrO₂, SrO, Rb₂O, ZnO, CuO, NiO, BaO et V. On peut reconnaître dans ces traces quelques métaux lourds comme ZrO₂, SrO, Rb₂O, ZnO, CuO, NiO, BaO et V.

Il faut signaler que la silice amorphe en tant que substance auxiliaire pharmaceutique doit être de teneur supérieur ou à 98% [7]. Afin d'enrichir nos diatomite en SiO₂ en éliminant les impuretés d'oxydes minéraux et de métaux lourds, un lessivage intense est recommandé.

Tableau II. 5b : Constitutions des diatomites tout venant du gisement Ouillis

Constituants Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
OMK-I	76,39	3,00	1,71	0,43	0,51	0,022	0,57	0,46
OMK-II	66,07	5,50	1,05	0,11	0,45	0,049	0,49	0,48
OGS	64,48	9,75	1,10	1,13	0,25	0,033	0,45	0,44
OBK	55,22	13,99	4,37	1,12	0,34	0,040	1,40	0,74
Constituants Echantillons	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	Rb ₂ O (%)	PbO (%)
OMK-I	0,022	0,143	0,044	0,04	<0,005	0,0083	0,0023	0,0033
OMK-II	0,036	0,143	0,045	0,72	<0,005	0,0054	0,0032	<0,001
OGS	0,106	0,404	0,044	0,25	0,005	0,0276	0,0054	0,0054
OBK	0,123	0,498	0,037	0,07	0,0075	0,0385	0,0098	0,0065
Constituants Echantillons	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	Cl (%)	V (%)	PAF (%)	Total (%)
OMK-I	0,0089	0,0048	<0,001	0,1392	1,980	0,0044	14,50	100,01
OMK-II	0,0257	0,0037	0,0200	0,1020	0,768	0,039	24,43	100,51
OGS	0,0125	0,0036	0,0041	0,1327	0,573	0,0067	22,20	99,86
OBK	0,0147	0,0062	0,0092	0,3319	0,432	0,0038	20,97	99,81

II.4.5- Porosité de mercure de poudres des échantillons bruts de diatomites

Pour l'évaluation des propriétés de surfaces de nos échantillons de diatomites et leurs produits traités, nous avons eu recours à la porosimétrie de mercure de poudres. Cette analyse permet d'accéder à la surface spécifique (δ), aux densités totale (d_T) et apparente (d_a), au diamètre moyen des pores (Φ_v), à la porosité (φ) et au volume total (V_i) d'intrusion du mercure. La technique d'intrusion de mercure permet, en effet, de renseigner précisément sur l'état de la texture poreuse et les propriétés de distribution des pores. L'importance des propriétés de surface pour nos échantillons de diatomites repose sur le pouvoir de rétention qu'ont ces matériaux vis-à-vis de substances médicamenteuses ou de parfums et la possibilité qu'elles offrent de diffuser lentement ces produits vers le milieu extérieurs.

La porosimétrie à mercure de poudres permet d'obtenir des informations précises sur la porosité grossière et moyenne des solides poreux dans une gamme de diamètre s'étendant de 0.003 à 360 μm [32].

II.4.5.1- Protocole opératoire

Le porosimètre utilisé est du type Micromeritics autopore-IV entièrement automatisé et couplé à un micro-ordinateur. L'échantillon à analyser est introduit dans un pénétromètre; ce dernier se compose d'une tige, d'un collier de maintien et d'un bouchon en acier inoxydable. La tige est reliée à un cylindre et une chambre porte échantillon constitué d'un capillaire en verre de diamètre intérieur très précis et régulier. Ce tube capillaire permet de mesurer avec précision le volume du mercure ayant pénétré l'échantillon tout en mesurant le changement de capacité entre la colonne de mercure dans le capillaire et la gaine conductrice sur la surface externe du tube. Lorsque le pénétromètre est rempli, puis pressurisé isostatiquement, le mercure pénètre dans l'échantillon et recule dans le capillaire. Cela modifie proportionnellement la capacité entre la colonne de mercure restante et la gaine externe. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau II. 6a et II. 6b suivant.

Tableau II. 6a : Propriétés de surface des échantillons de diatomites de Sig

Echantillons bruts	δ (m^2/g)	d_T (g/mL)	d_a (g/mL)	Φ_v (μm)	ϕ (%)	V_t (mL/g)
GS _A	11,05	0,67	2,33	0,81	76,50	1,41
GS _B	5,6	0,91	2,49	0,80	68,00	0,75

Tableau II. 6b : Propriétés de surface des échantillons de diatomite de Ouillis

Echantillons bruts	δ (m^2/g)	d_T (g/mL)	d_a (g/mL)	Φ_v (μm)	ϕ (%)	V_t (mL/g)
OMK-I	8,00	0,78	1,36	0,61	23,07	0,84
OMK-II	1,60	1,06	1,90	2,33	33,72	0,27
OGS	4,00	1,04	2,02	1,97	48,70	0,47
OBK	7,80	1,15	2,27	0,75	24,47	0,98

II.4.5.2- Résultats et discussion

Il en ressort de ces résultats que la densité apparente de nos diatomites varie de 1,3 à 2,5 g/mL. Il faut signaler que ces densités apparentes sont supérieures par comparaison avec celle de la silice amorphe qui est de 0,25 g/mL [13].

On remarque également que les diatomites de Sig sont plus poreuses que celles de Ouillis avec une porosité à hauteur de 76%.

D'autre part, le diamètre moyen de pores de l'ensemble des diatomites est supérieur à 50 nm. Cela confère à ces diatomites une texture de macropores [33]. Le volume poreux des échantillons GS_A, GS_B, OMK-I, et OBK sont élevés comparativement à ceux des échantillons

OMK-II et OGS. Enfin, les surfaces spécifiques de ces diatomites sont faibles comparées aux valeurs généralement rencontrées dans les silices en usage dans le domaines pharmaceutique, et qui peuvent atteindre plusieurs centaines de m^2/g [13].

II.5- Caractérisation rhéologique des échantillons bruts de diatomites

La valorisation de nos diatomites en pharmacie implique leur usage soit sous forme sèche ou pâteuse. Leur utilisation sous ces deux formes nécessite donc leur caractérisation rhéologique. En vue d'identifier leur comportement rhéologique, nous avons préparé des suspensions aqueuses à partir de ces diatomites. L'étude rhéologie à été réalisé au Laboratoire de rhéologie à la faculté de physique / Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B).

II.5.1- Protocole opératoire

Cinq grammes d'échantillon est pesée au millième près, puis imprégnée à l'eau distillée dans un rapport massique solide /liquide : 1/15. La suspension ainsi obtenue est soumise à une agitation de 1150 tours/mn durant 30 mn. Enfin et pour analyse, il est prélevé de cette suspension une petite quantité pour l'introduire dans le cylindre extérieur du rhéomètre. Le rhéomètre utilisé est du type low shear 40 et de marque CONTRAVES à cylindre coaxiaux. Le cylindre extérieur est mobile et le cylindre intérieur est fixe. Cette conception des cylindres permet d'obtenir des valeurs de viscosités en fonction des vitesses de cisaillements imposés par cet appareil. Les résultats obtenus par gisement sont regroupés dans les tableaux II. 7 et II. 8

Tableau II. 7 : Viscosités des suspensions aqueuses à base des diatomites de Sig

Vitesse de cisaillement (s^{-1})	Viscosité η (Pa. s) des suspensions	
	GS _A T= 19°C	GS _B T= 17,5°C
1E-4	7,18	8,454
2E-4	4,22	4,227
5E-4	2,11	1,606
1E-3	1,26	0,8454
0,002	0,422	0,4227
0,005	0,211	0,1606
0,01	0,105	0,08453
0,02	0,0422	0,0427
0,05	0,0211	0,01691
0,1	0,0126	0,00845
0,2	0,00422	0,00486
0,5	0,00295	0,00211
1	0,0019	0,00169
2	0,00137	0,00127
5	0,00114	0,00106
10	0,00101	7,3E-4
20	9,6E-4	8,4E-4
50	9,2E-4	9,2E-4
100	9,7E-4	9,5E-4

Tableau II. 8 : Viscosités des suspensions aqueuses à base des diatomites de Ouillis

Vitesse de cisaillement (s^{-1})	Viscosité η (Pa. s) des suspensions			
	OMK-I T = 18°C	OMK-II T = 17°C	OGS T = 17.5°C	OBK T = 18.5°C
1E-4	38	8,03	7,609	9,722
2E-4	17,9	4,227	4,016	5,072
5E-4	7,18	1,775	1,606	2,113
1E-3	3,59	0,8454	0,8031	1,099
0,002	1,69	0,4015	0,4015	0,5072
0,005	0,718	0,1775	0,1606	0,2113
0,01	0,38	0,0887	0,08031	0,1057
0,02	0,19	0,0422	0,04015	0,05072
0,05	0,0718	0,0211	0,02112	0,02198
0,1	0,0359	0,0147	0,01267	0,0126
0,2	0,0179	0,0052	0,00739	0,00676
0,5	0,00844	0,0029	0,00338	0,00338
1	0,00442	0,0019	0,00211	0,00211
2	0,00264	0,0015	0,00158	0,00126
5	0,00156	0,0012	0,00118	0,00106
10	0,00126	1E-3	0,00106	0,00101
20	0,00116	1E-3	9,7E-4	9,5E-4
50	0,00103	9E-4		9,7E-4
100	9,7E-4			9,8E-4

II.5.2- Résultats et discussion

Le comportement rhéologique des suspensions de diatomites étudiées est résumé par les rhéogrammes des figures II. 5 et II. 6. Ils expriment la viscosité apparente en fonction des taux de cisaillements imposé par le rhéomètre utilisé.

Les figures II. 5 et II. 6 montrent un même comportement rhéologique pour l'ensemble des suspensions à base des diatomites considérées. En outre et sur ces rhéogrammes, il apparaît deux régions distinctes quant aux vitesses de cisaillement imposées.

Pour de fortes vitesses de cisaillement, la viscosité de ces suspensions tend vers la viscosité d'un fluide newtonien. Quant aux faibles valeurs de vitesses de cisaillement, le comportement de nos fluides semble pseudo plastique conformément à la « loi puissance » D'OSTWALD-DE WEALE [34].

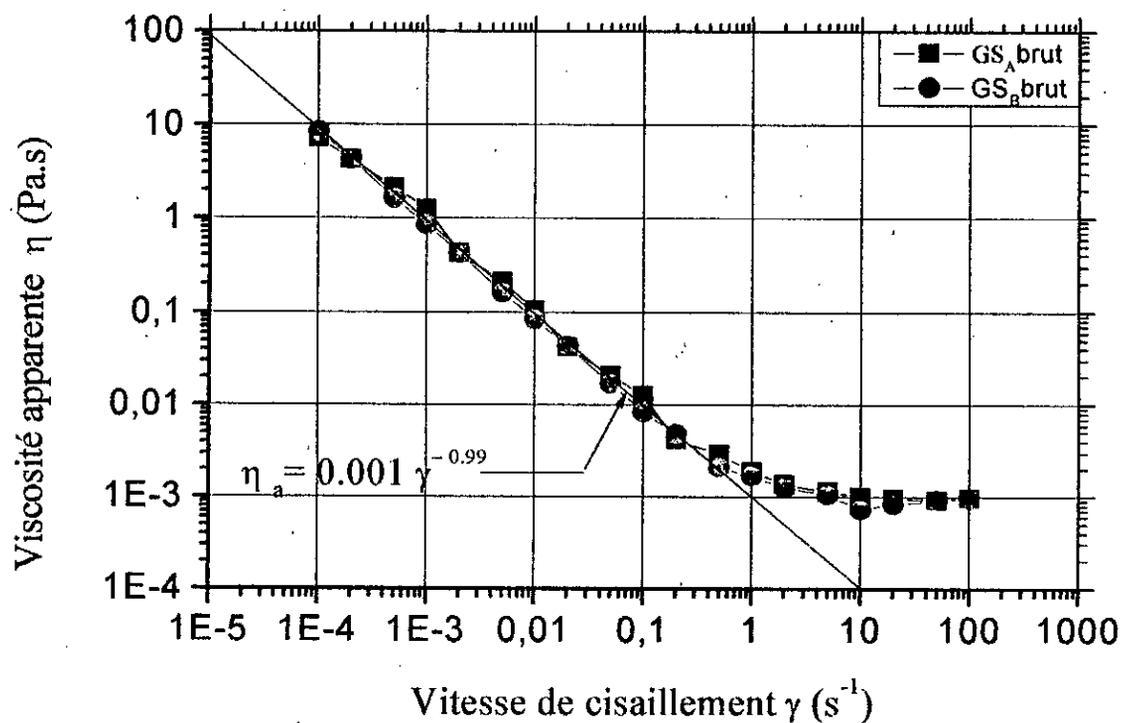


Figure II. 5 : Comportement rhéologique de suspensions aqueuses à base de diatomites de Sig

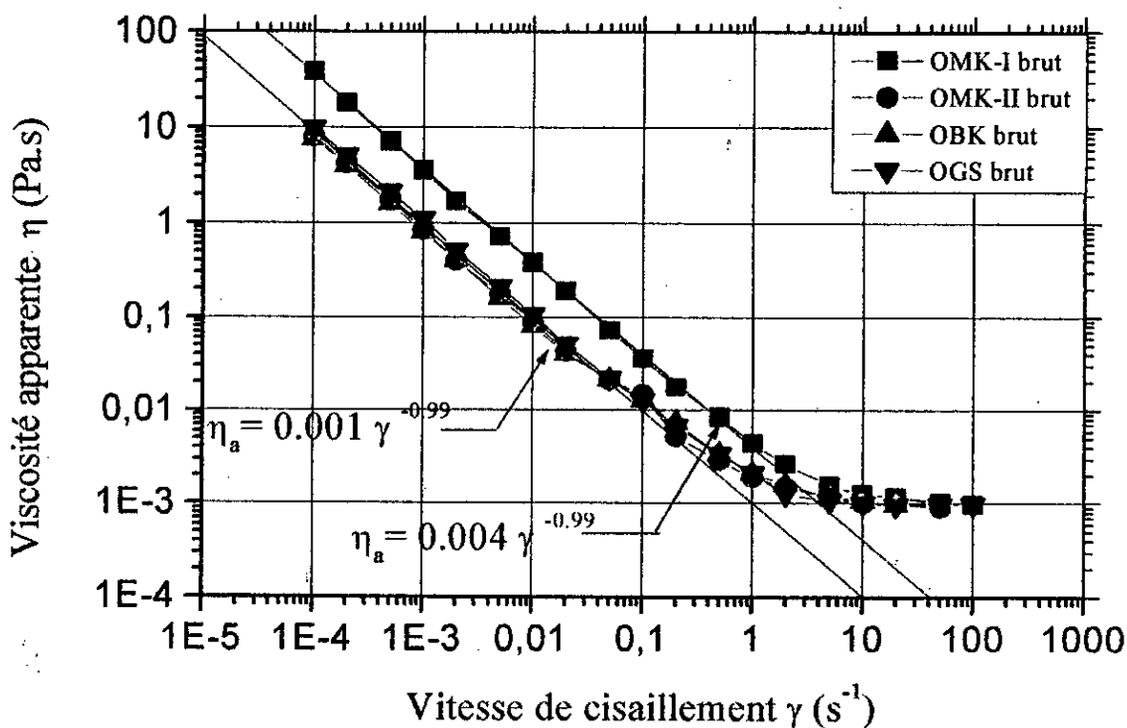


Figure II. 6 : Comportement rhéologique de suspensions aqueuses à base de diatomites de Ouillis

La « loi puissance » D'OSTWALD-DE WEALE est exprimée par la relation [34,35] :

$$\tau = k \gamma^n \text{ et } 0 < n \leq 1 \quad (2)$$

Où τ : Contrainte de cisaillement

k : Consistance du fluide

n : Indice d'écoulement ou de structure

Le rapport $\eta_a = \tau / \gamma \quad (3)$

Où η_a : Viscosité apparente

τ : Contrainte de cisaillement

γ : Vitesse de cisaillement

On constate que la viscosité apparente décroît progressivement lorsque la vitesse de cisaillement γ augmente. Ce comportement est dit rhéofluidifiant et la courbe d'écoulement ne devient linéaire que pour les grandes valeurs de vitesse de cisaillements γ [34]. A ces fortes vitesses de cisaillement la viscosité apparente des suspension obtenu tend vers une valeur limite et dans la plus part des cas cette valeur limite est la viscosité Newtonien du solvant, par conséquent, on peut déduire la viscosité Newtonien du solvant utilisé pour ces suspensions est de 10^{-3} Pa.s. Il faut noter que la relation (2) met bien en évidence le fait que : $\eta_a = k \gamma^{n-1}$ décroît lorsque la vitesse de cisaillement γ croit puisque $n < 1$.

Les valeurs de k et n calculées sont rapportées dans les tableaux II. 9 et II.10 suivants.

Tableau II. 9 : Valeurs de k et n des suspensions à base de diatomites de Sig

Echantillons	n	k
GS _A	0,01	0,001
GS _B	0,01	0,001

Tableau II. 10 : Valeurs de k et n des suspensions à base de diatomites de Ouillis

Echantillons	n	k
OMK-I	0.1	0,004
OMK-II	0,01	0,001
OGS	0,01	0,001
OBK	0,01	0,001

II.6- Conclusions

Des résultats de caractérisation des diatomites étudiées, il apparaît une quasi-absence d'argiles. Les minéraux non argileux tel que, la silice cristalline ou quartz se présente dans la phase solide sous forme finement dispersée. La présence de cette silice cristalline constitue une limite quant à son emploi dans l'industrie pharmaceutique.

La mise en évidence du caractère rhéologique des suspensions à base des diatomites étudiées est impérative pour explorer les possibles applications potentielles dans les domaines envisagés.

La Diatomite algérienne est constituée de macropores et d'une faible surface spécifique. La diatomite de Sig est d'une porosité plus élevée par rapport à celle de Ouillis.

En vue d'enrichir nos diatomites en SiO_2 et d'éliminer les impuretés en oxydes minéraux constituant des sites actifs qui pourraient être incompatibles avec les qualités requises pour une substance auxiliaire pharmaceutique, la séparation de la silice cristalline de nos diatomites et leur lessivage intense serait souhaitable.

Chapitre troisième

Extraction et purification de la silice amorphe à base de diatomites

Extraction et purification de la silice amorphe à base de diatomites

Les résultats de la caractérisation de nos diatomites ont montré la présence indésirable de la silice cristalline en forme d' α -quartz. Cette présence de SiO_2 cristalline même en teneur infime limite bien l'emploi de ces diatomites dans nombre d'applications industrielles, notamment l'industrie pharmaceutique. En effet, l'utilisation de ces diatomites telles quelles pourrait être une source pathologique de silicose. Cette maladie est une pneumoconiose habituellement provoquée par l'inhalation de poussières contenant de la silice cristalline libre (bioxyde de silicium SiO_2 , quartz) [36]. Elle est caractérisée par la fibrose pulmonaire nodulaire discrète ou la fibrose pseudo tumorale, constituant ainsi une atteinte respiratoire. La silicose est l'une des maladies professionnelles les plus anciennes qui tue toujours des milliers de personnes chaque année partout dans le monde [36,37].

En conséquence, le traitement de ces diatomites est impératif quant à leur utilisation dans le domaine pharmaceutique. Il nous paraît nécessaire de commencer tout d'abord par procéder à l'élimination de cette silice cristalline du contenu de nos diatomites avant de les purifier davantage par lessivage acide. La séparation est réalisée à l'aide du procédé d'extraction.

III.1- Extraction solide-liquide de la silice amorphe à base de diatomites étudiées

L'extraction est un procédé qui a pour objet d'extraire, de séparer ou de dissoudre, par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide, un ou plusieurs composants (solide ou liquide) mélangés à un solide. La diversité des matières premières à traiter en extraction solide-liquide induit l'emploi de processus très variées. On distingue les processus continus ou discontinus, avec la phase solide en lits fixe, mobile ou dispersés [38].

Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'extraction en discontinu. Cette extraction est une technique qui consiste à la mise en mouvement des solides dans le liquide par action mécanique dans des mélangeurs. Ce procédé est applicable pour les opérations discontinues mettant en jeu des particules de toutes tailles pour lesquelles la vitesse d'extraction est lente. Elle s'applique bien au cas d'extractions continues à grande échelle de fines particules. Enfin, le solide et le solvant sont mis en contact intime par agitation mécanique et l'extraction est

procédée en discontinu [39]. Lorsque l'extraction est jugée suffisante, l'agitation est arrêtée et le liquide est séparé du solide par décantation.

La décantation est le déplacement de particules solides ou de gouttes de liquide dans un milieu fluide sous l'action d'un champ d'accélération. Elle peut être gravitaire ou centrifuge [40].

La décantation statique ou gravitaire en milieu aqueux fait appel à la sédimentation des particules solides sous l'action de la pesanteur. Elle est en continu quand on extrait en permanence les matières qui sont déposées sous-verse ou boues et que l'on recueille simultanément et séparément le liquide clarifié surverse ou surnageant ou liquide clair.

Nombre de facteurs régissent la séparation solide-liquide. La taille des particules, leur distribution granulométrique, leurs différentes masses volumiques que ce soit du solide ou du liquide, constituent les principaux facteurs. Il faut signaler que les particules les plus fines possèdent la vitesse de sédimentation la plus lente. La différence entre les masses volumiques du solide et du liquide, la forme, les caractéristiques superficielles des solides et la viscosité du liquide, influent notablement sur la vitesse de sédimentation [41].

L'extraction de la silice amorphe à base des échantillons différents de diatomites considérées a été opérée sur la base de paramètres hydrodynamiques prédéfinis et optimisés. Il s'agit du rapport solide/liquide et le temps de décantation. L'identification de ces paramètres sont indispensables pour conduire l'élimination de la silice cristalline indésirable et dispersée dans nos diatomites. L'extraction en quantité suffisante de silice amorphe à base d'échantillons de diatomites d'Algérie passe par l'optimisation de ces paramètres. Il en est résulté que pour un rapport massique solide/liquide: 1/30 et un temps de décantation de deux heures, l'élimination de la silice cristalline a été possible comme l'indiquent les diffractogrammes de ces extraits (voir figures III.6). L'extraction de la silice amorphe à base de nos diatomites a été réalisée avec les moyens du Laboratoire de Traitement et de Valorisation des Minerais de l'Office Nationale de Recherche Géologique et Minière (ORGM) de Boumerdès.

III.1.1- Protocole opératoire

Une masse aliquote de 200 g d'échantillon brut de diatomite est macérée à l'eau distillée à 100°C dans un rapport solide /liquide en masse : 1/30. Le mélange ainsi obtenu est ensuite soumis à une agitation à 1150 tours/min durant 1heure. La suspension est laissée en décantation pendant 02 heures [42,43]. Le surnageant résultant est siphonné et centrifugé. Cette opération est répétée quatre fois sur chaque masse aliquote d'échantillon. L'extrait de silice amorphe recueilli est séché à 105°C. Enfin et en raison de la densité élevée des

échantillons OGS, OBK, il en est résulté une suspension à décantation rapide. Pour l'extraction de la silice amorphe à base de ces échantillons, il a été procédé au tamisage humide de la suspension agitée résultante à l'aide d'un tamis de mailles 80 μ m. L'extrait de silice amorphe ainsi obtenu est séché à 105°C. Enfin, la dénomination de chacun des extraits en silice amorphe obtenus à base des diatomites de Sig et de Ouillis est successivement EGS_A, EGS_B, EOMK-I, EOMK-II, EOGS, EOBK. Le procédé d'extraction est illustré par la figure III.1 suivante.

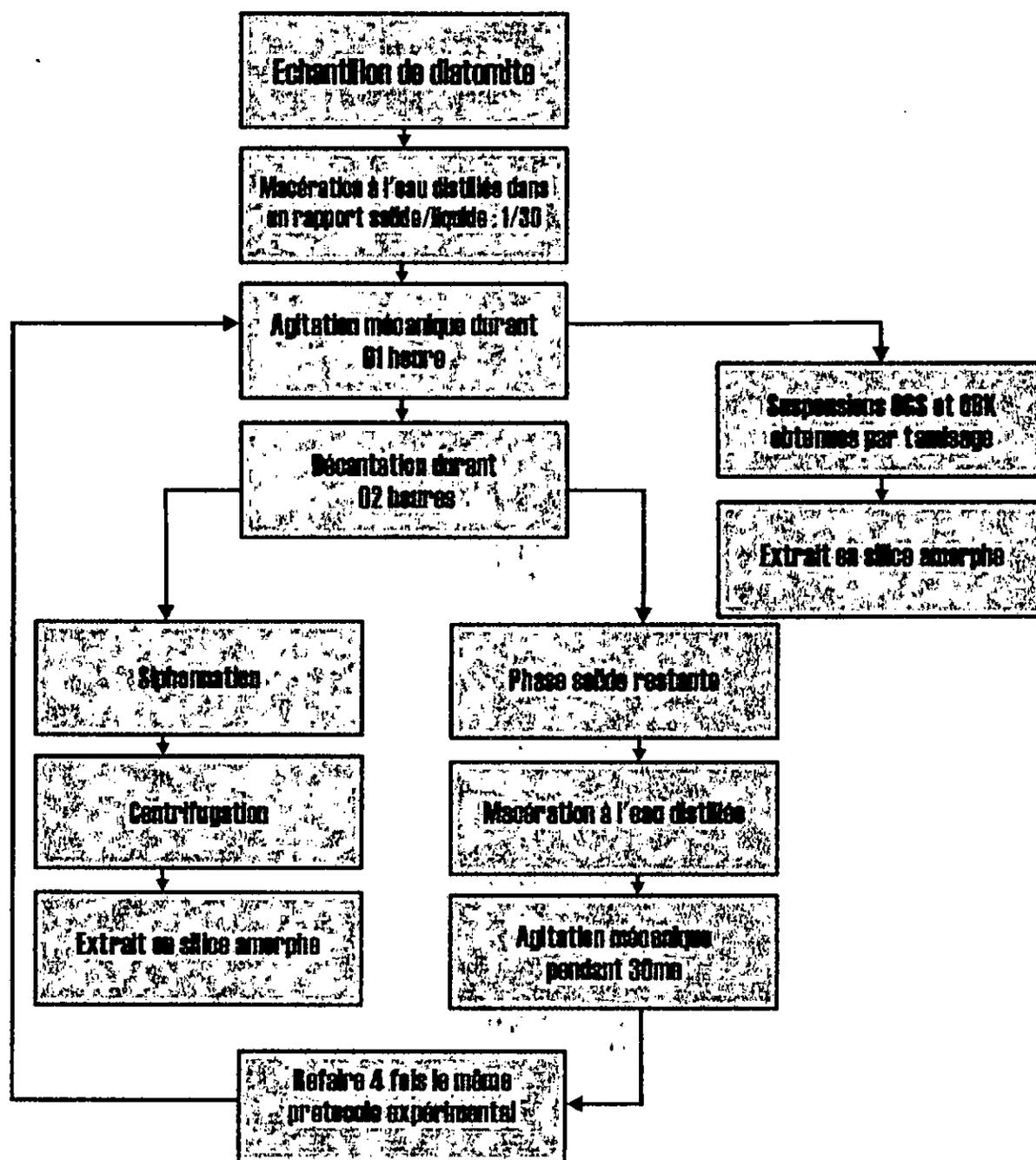


Figure III. 1 : Procédé d'extraction de silice amorphe à base des diatomites étudiées

III.1.1.1- Résultats et discussion

Les masses et les rendements obtenus en silices amorphes extraites de nos diatomites sont regroupés dans les tableaux III. 1 - III. 2 et les figures III. 2a - III. 2b - III. 3a - III. 3b.

Tableau III. 1 : Masses en silice amorphe extraite à base de diatomites

Teneur en silice amorphe extraite (g)				
Nombre d'extraction	EGS_A	EGS_B	OMK-I	OMK-II
1	28,08	24,88	58,06	44,72
2	12,80	11,58	18,88	20,01
3	9,33	6,22	10,48	10,11
4	6,54	5,5	7,26	6,85
5	3,22	3,34	5,95	3,95
Masse totale (g)	59,97	51,52	100,63	78,92
1	34,7	26,35	53,46	49,89
2	14,54	11,86	14,78	18,25
3	8,02	7,03	9,45	9,96
4	5,3	5,36	6,66	7,58
5	4,34	3,85	4,98	5,26
Masse totale (g)	66,9	54,45	89,33	90,94
1	25,6	25,07	61,12	40,02
2	13,67	10,05	21,58	17,72
3	7,98	7,52	11,45	9,58
4	5,28	5,24	7,63	6,5
5	2,92	3,33	5,5	3,45
Masse totale (g)	55,45	51,21	107,28	77,27
1	27,34	29,01		
2	11,38	10,50		
3	8,55	7,87		
4	5,82	5,32		
5	4,5	3,08		
Masse totale (g)	57,59	55,78		

Tableau III. 2 : Rendement massique en silice amorphe à base de diatomites

Echantillons de diatomites	Masse de diatomite (g)	Masse en silice amorphe extraite (g)	Rendement en silice amorphe (%)
GS_A	800	239,91	29,98
GS_B	800	212,96	26,62
OMK-I	600	297,24	49,45
OMK-II	600	247,13	41,18
OGS	400	283,12	70,78
OBK	400	190,28	47,57

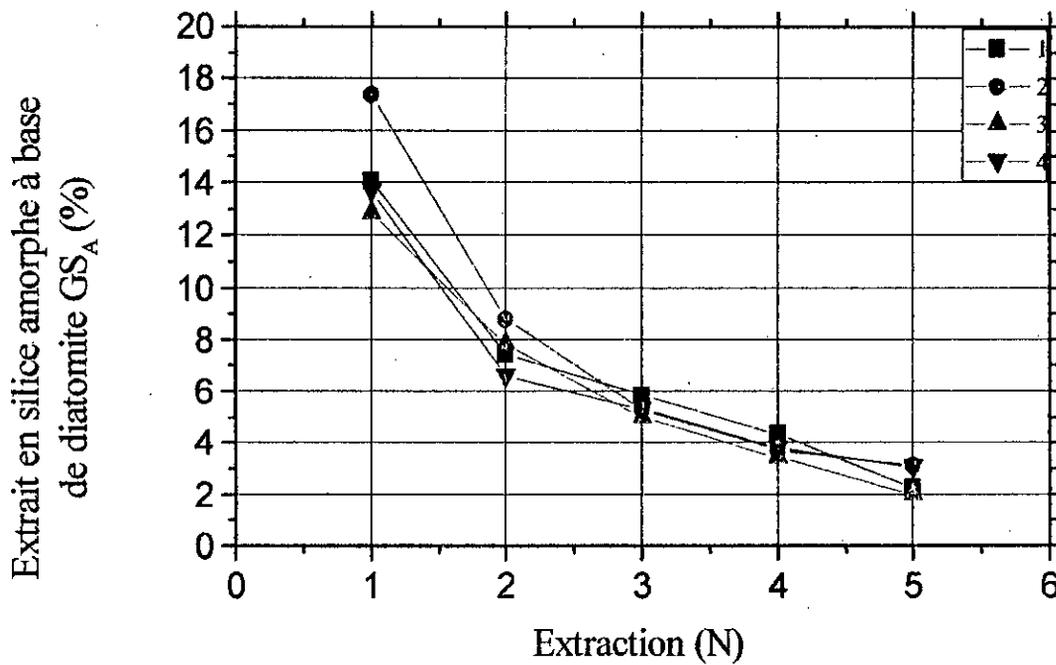


Figure III. 2a : Rendement en extraits de silice amorphe à base de la diatomite GS_A de Sig

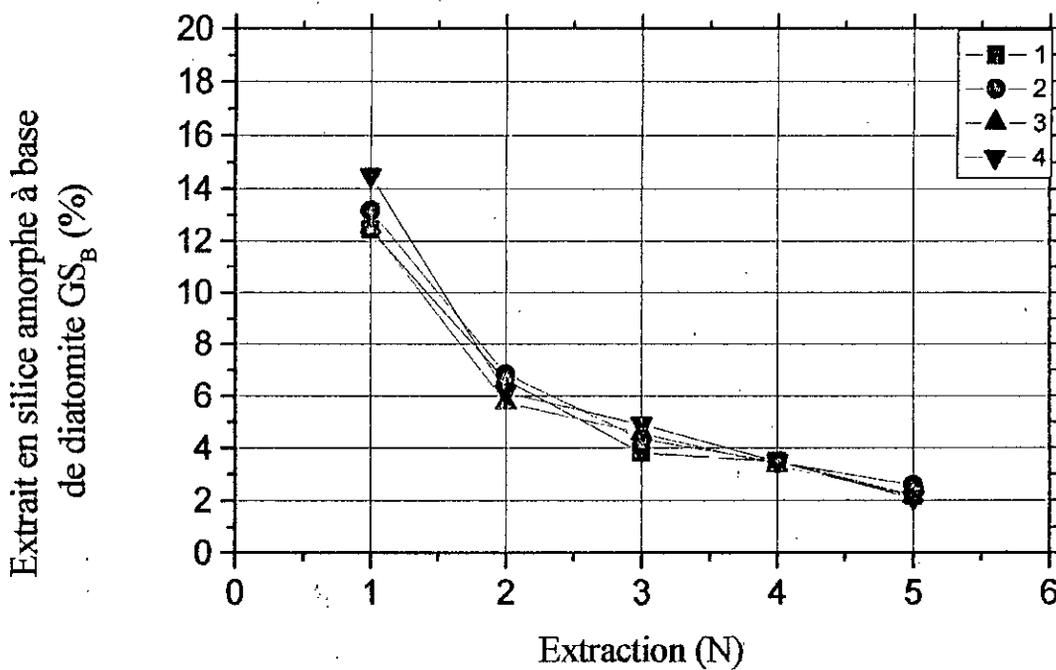


Figure III. 2b : Rendement en extraits de silice amorphe à base de la diatomite GS_B de Sig

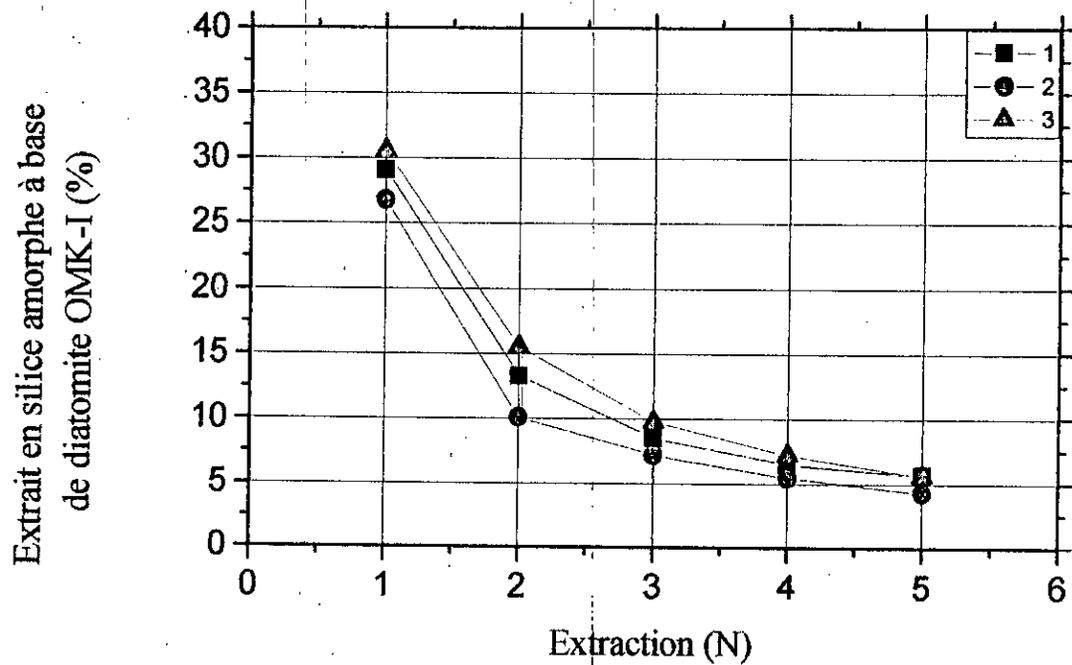


Figure III. 3a : Rendement en extraits de silice amorphe à base de la diatomite OMK-I de Ouillis

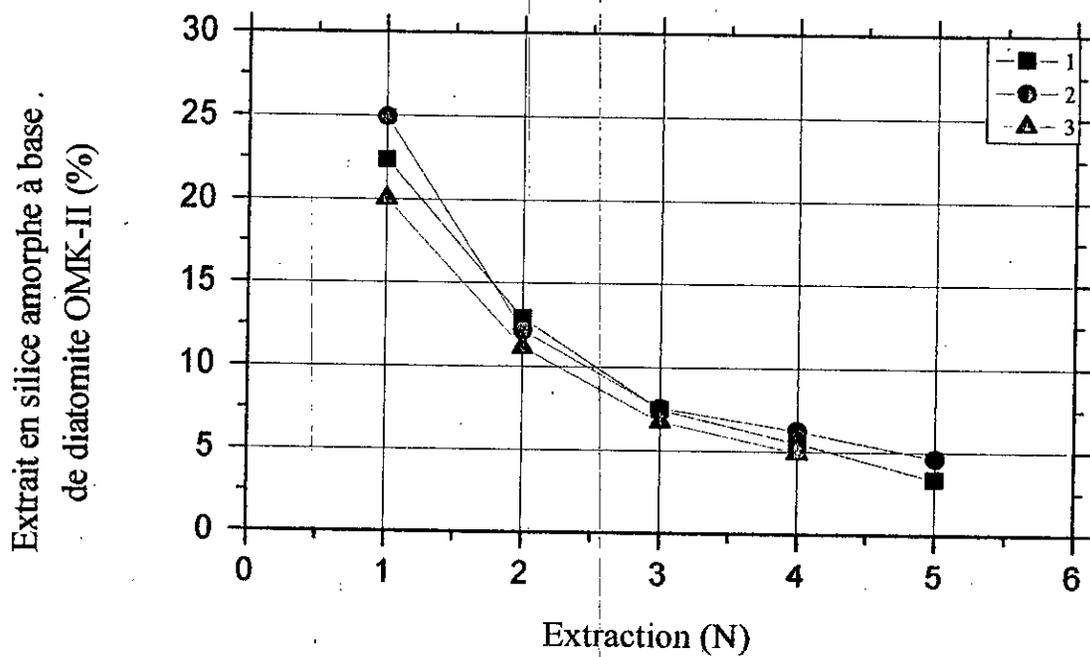


Figure III. 3b : Rendement en extraits de silice amorphe à base de la diatomite OMK-II de Ouillis

L'examen des courbes de rendement en extrait de silice amorphe à base des diatomites GS_A, GS_B, OMK-I et OMK-II révèle différents rendements mais dans une cadence décroissante. En effet, les quantités en extraits de silice amorphe pour l'ensemble des échantillons deviennent très faibles à partir de la quatrième opération d'extraction. Pour les échantillons de Sig, il est observé un rendement respectif de 26% et 30%. Par ailleurs, ce même rendement est respectivement de 49%, 41%, 71% et 48% pour les échantillons OMK-I, OMK-II, OBK et OGS de Ouillis. Enfin, il faut signaler que l'ensemble des suspensions obtenues ont un pH neutre. Il correspond à celui de l'eau distillée, sauf pour la suspension de l'échantillon OBK présente un pH = 4. Ce pH est probablement généré par la présence d'ions chlorures.

III.1.2- Caractérisation des extraits en silice amorphe à base de diatomites

La caractérisation des extraits en silice amorphe à base de nos diatomites étudiées a été menée par granulométrie laser, par diffraction-RX, par fluorescence-X et par porosimétrie de mercure de poudres.

III.1.2.1- Analyse par granulométrie laser des extraits en silice amorphe

Le protocole opératoire suivi pour l'analyse par granulométrie laser est identique à celui indiqué précédemment. Le granulomètre laser utilisé est de marque Malvern de type Mastersizer doté d'une large gamme de mesure allant de 0,05 μm à 3500 μm . Les résultats obtenus par gisement sont représentés par les figures III. 4a - III. 4b - III.5a - III.5b - III.5c - III. 5d et regroupés dans les tableaux III. 3a - III. 3b.

III.1.2.1.1- Résultats et discussion

L'analyse granulométrique des extraits de silice amorphe obtenus EGS_A, EGS_B, EOMK-I, EOMK-II, EOGS et EOBK présente une courbe de fréquence monomodale. Ils en résulte que ces extraits sont constitués de particules fines par rapport aux échantillons bruts des diatomites. En outre, on peut relever que les extraits EGS_A, EGS_B, EOMK-I et EOMK-II possèdent une gamme granulométrique de 0,07 à 56,23 μm . Par conséquent, ces extraits seraient composés de fines particules comparativement aux extraits EOGS et EOBK.

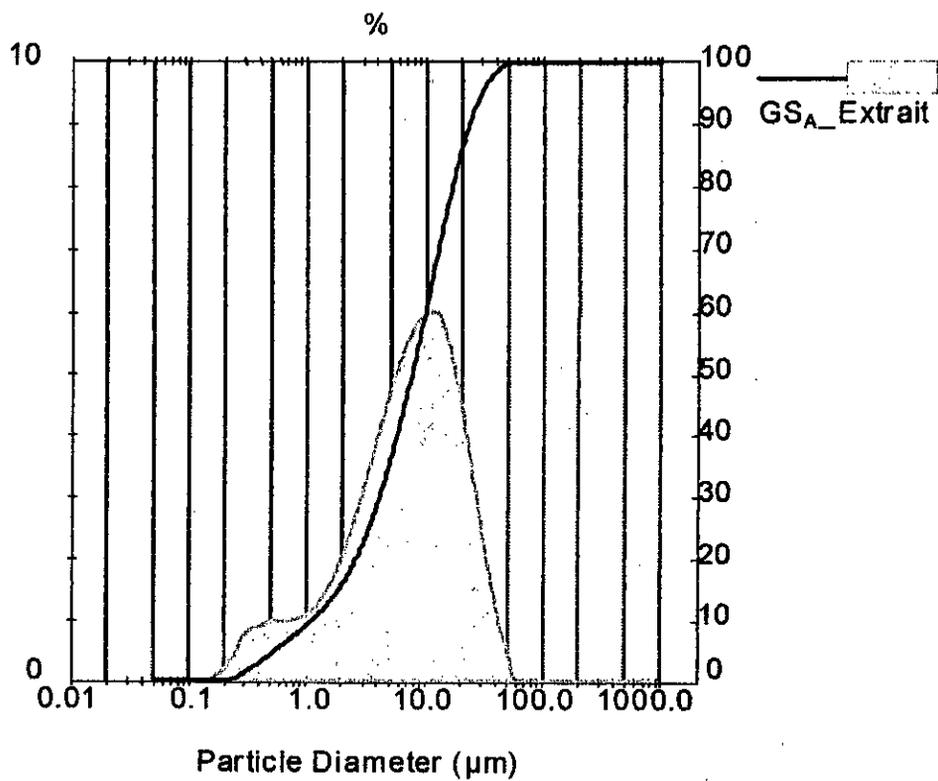


Figure III. 4a : Analyse granulométrique de l'extrait en silice amorphe à base de diatomite GS_A

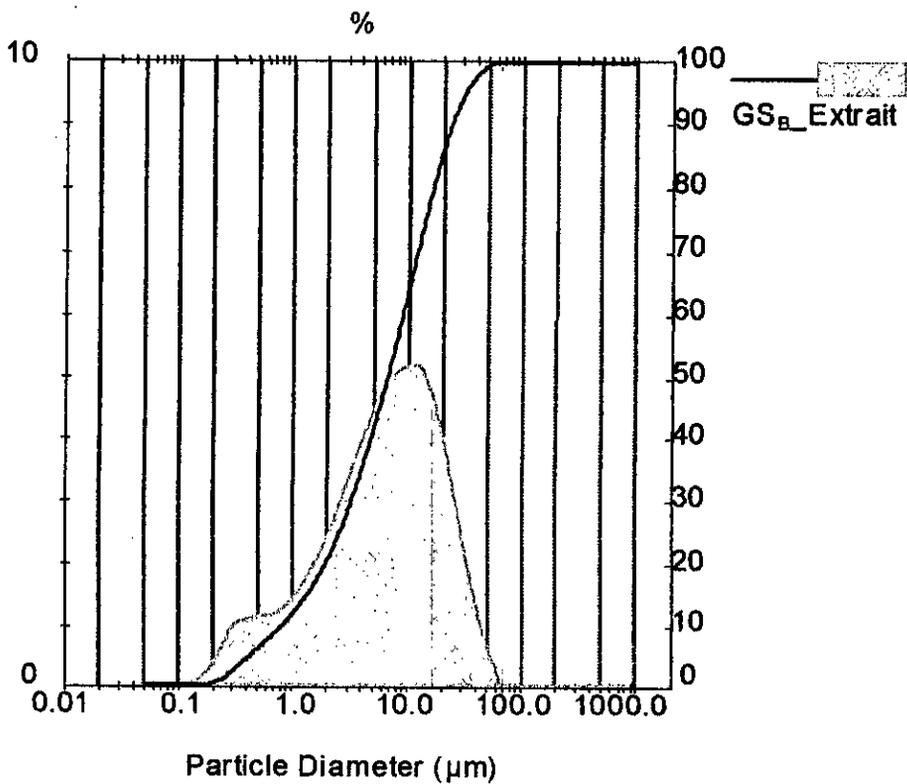


Figure III. 4b: Analyse granulométrique de l'extrait en silice amorphe à base de diatomite GS_B

Tableau III. 3a : Paramètres granulométriques des extraits en silice amorphe à base de diatomites de Sig

Paramètres Echantillons	D (v ; 0,1) Fines Particules (μm)	D (v ; 0,5) Médiane (μm)	D (v ; 0,9) Grosses Particules (μm)	D (4, 3) Diametre Moyen (μm)	Span Span = 1 (T.bonne uniformité)	Gamme Granulométrique (μm)
EGS _A	1,12	7,70	23,53	10,45	2,910	0,09 - 48,27
EGS _B	0,80	6,72	24,01	10,07	3,454	0,07 - 56,23

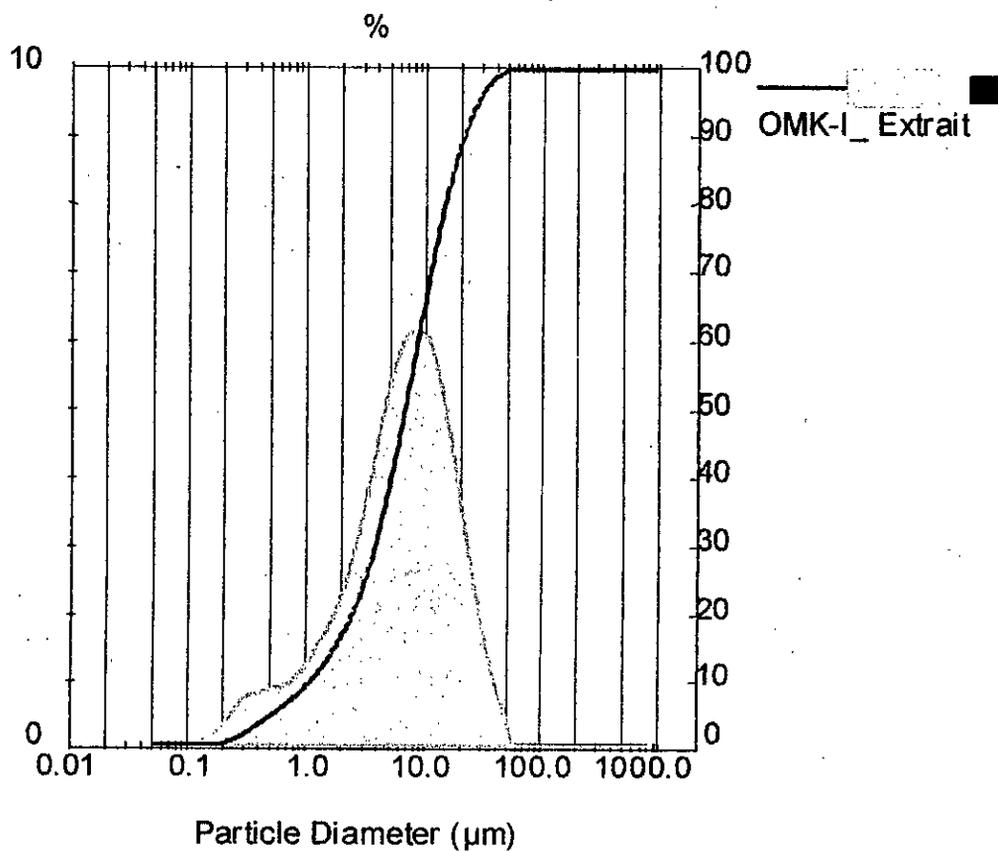


Figure III. 5a : Analyse granulométrique de l'extrait en silice amorphe à base de diatomite OMK-I

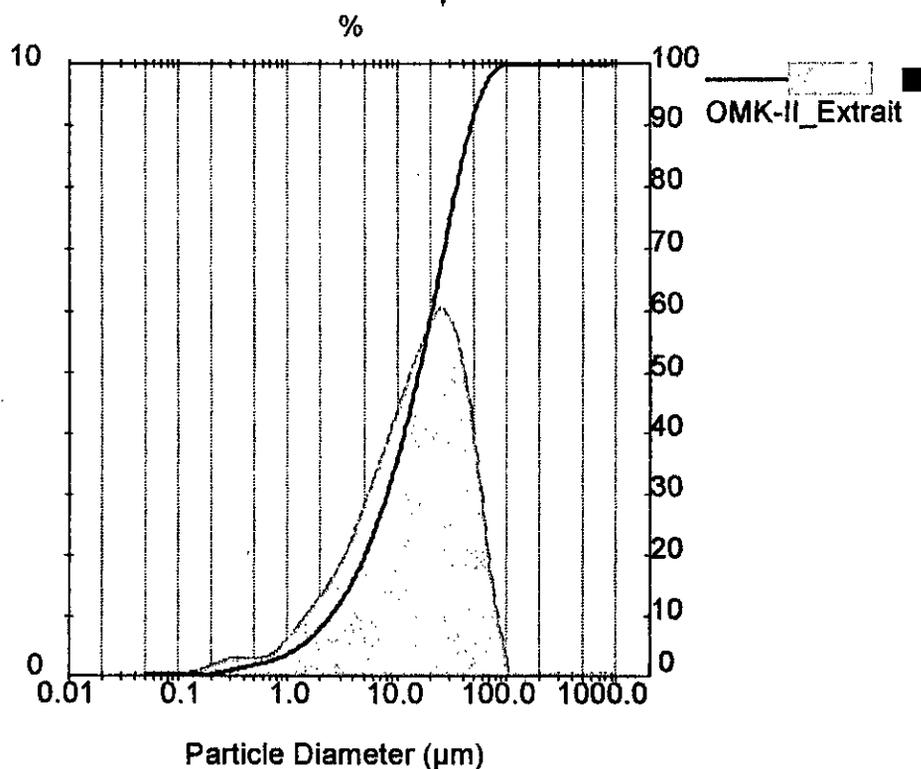


Figure III. 5b : Analyse granulométrique de l'extrait en silice amorphe à base de diatomite OMK-II

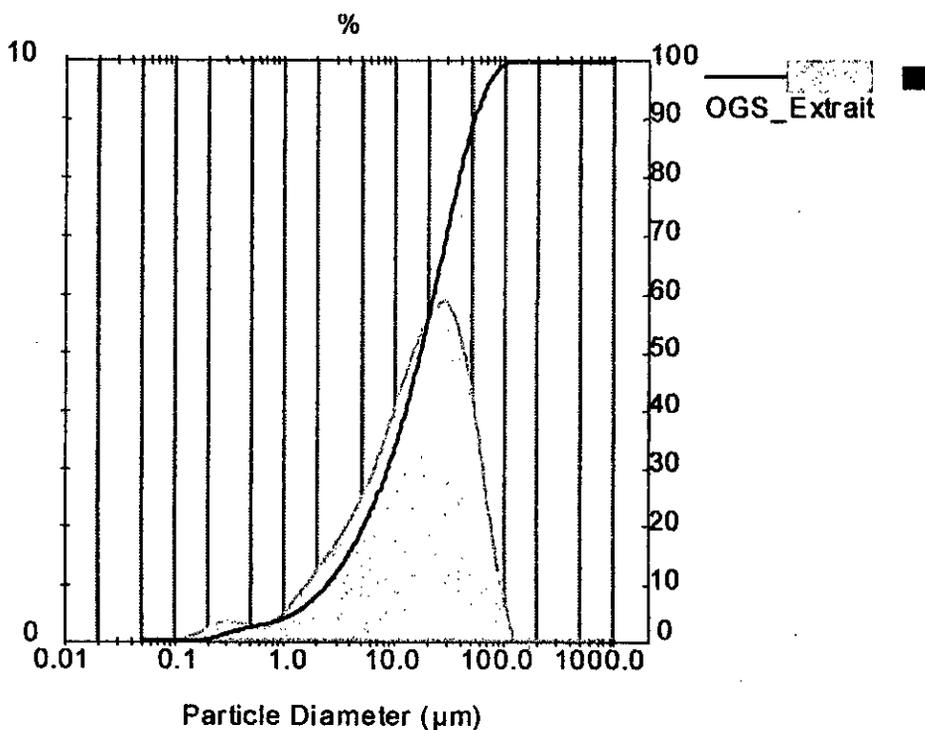


Figure III. 5c : Analyse granulométrique de l'extrait en silice amorphe à base de diatomite OGS

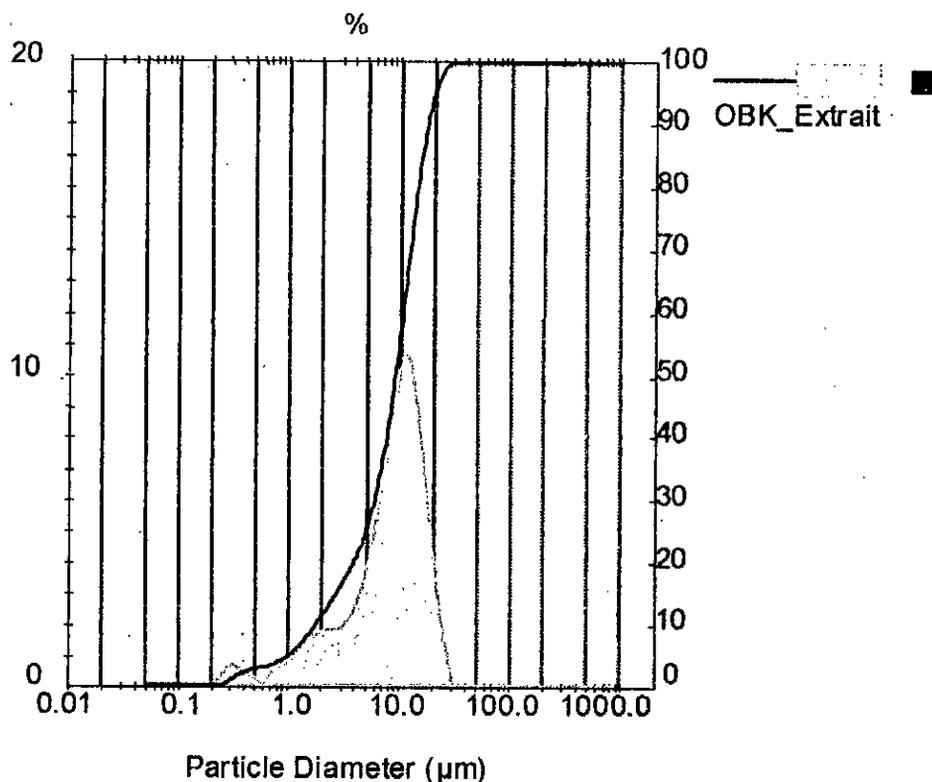


Figure III. 5d : Analyse granulométrique d'extrait en silice amorphe à base de diatomite OBK

Tableau III. 3b : Paramètres granulométriques des extraits en silice amorphe à base de diatomites de Ouillis

Paramètres Echantillons	D (v ; 0,1) Fines Particules (µm)	D (v ; 0,5) Médiane (µm)	D (v ; 0,9) Grosses Particules (µm)	D (4, 3) Diametre Moyen (µm)	Span Span = 1 (T.bonne uniformité)	Gamme Granulométrique (µm)
EOMK-I	1,10	6,70	20,78	9,27	2,936	0,07 - 48,27
EOMK-II	1,76	9,23	17,68	9,62	1,725	0,13 - 26,20
EOGS	2,48	17,28	53,22	23,35	2,937	0,06 - 103,58
EOBK	2,48	15,75	47,30	20,97	2,846	0,07 - 88,91

En outre, ces résultats montrent que le span est proche de l'unité pour l'ensemble des extraits de silice amorphe. Cela montre que ces extraits présentent une granulométrie bien classée.

Par ailleurs, le diamètre moyen des particules [D(4, 3)] est environ 10 µm pour les extraits EGS_A, EGS_B, EOMK-I et EOMK-II. Il est à noter que la valeur de ce diamètre est identique à celle de la silice amorphe. Quant au diamètre moyen des extraits EOGS et EOBK est environ de 20 µm.

III.1.2.2- Analyse par diffraction-RX des extraits en silice amorphe

Le protocole opératoire appliqué est similaire à celui poursuivi dans le chapitre précédent. Le diffractomètre utilisé est de marque Philips PW 1710, à radiation (1,5418 Å) Cu-K α . Les résultats obtenus sont rapportés par les diffractogrammes de la figure III.6 et le tableau III.4.

III.1.2.2.1- Résultats et discussion

L'analyse minéralogique des diffractogrammes des extraits en silice amorphe EGS_A, EGS_B et EOBK montre une quasi absence de silice cristalline. Par contre ceux des extraits en silice amorphes EOMK-I, EOGS et EOMK-II semblent receler des traces de α -quartz dont la teneur serait largement inférieure à 0,05%.

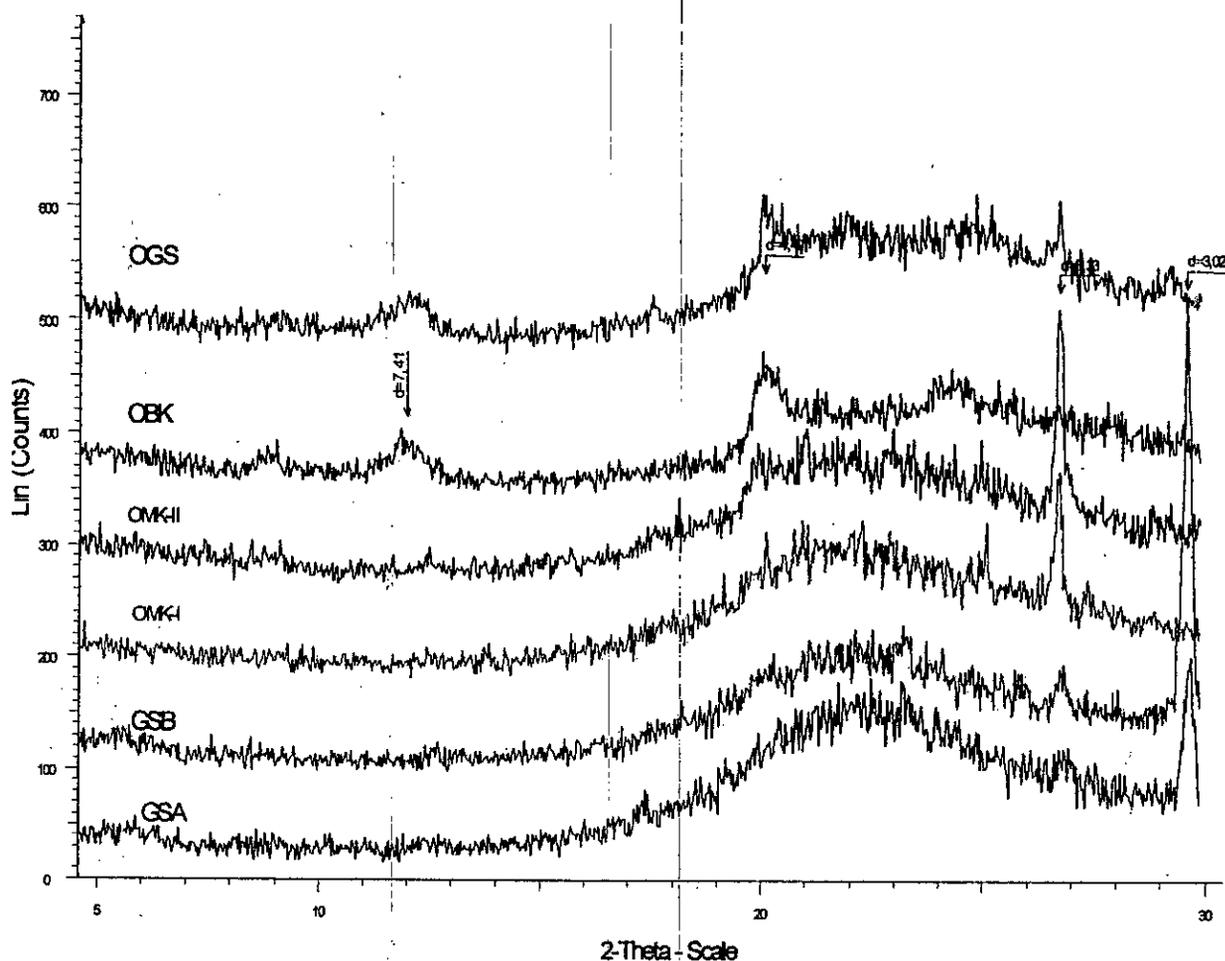


Figure III.6 : Diffractogrammes des extraits en silice amorphe à base des diatomites

A l'issue de cette extraction, les minéraux argileux initialement présents dans les bruts en traces tel que la kaolinite et l'halloysite ont complètement disparus des extraits de diatomites EOMK-I, EOMK-II, EOGS et EOBK. Quant aux minéraux non argileux présents dans ces

dernières diatomites à l'état brut, il a été relevé l'élimination de la calcite, de la dolomite, de la cristobalite et de la tridymite.

En outre, l'accroissement du taux des teneurs en silices amorphes dans tous les extraits obtenus est remarquable. Enfin, cette extraction a entraînée une nette diminution de la teneur en calcite dans les extraits en silices amorphes notamment dans les échantillons EGS_A et EGS_B par rapport à GS_A et GS_B.

Tableau III. 4 : Principaux minéraux de constitution des extraits et bruts des diatomites révélés par diffraction-RX.

Echantillons	Minéraux non argileux (%)								Minéraux argileux (%)	
	Quartz	Calcite	Dolomite	Cristobalite	Tridymite	Gypse	Halite	Silice amorphe	Kaolinite	Halloysite
EGS _A	-	1	-	-	-	-	-	99	-	-
GS _A	4	4	2	-	-	-	-	90	-	-
EGS _B	-	2,5	-	-	-	-	-	97,5	-	-
GS _B	4	10	3	-	-	-	-	83	-	-
EOMK-I	tr	-	-	-	-	-	-	≈100	-	-
OMK-I	2	-	-	tr	-	-	-	97	tr	-
EOMK-II	tr	-	-	-	-	-	-	≈100	-	-
OMK-II	2	-	-	tr	-	tr	tr	95	tr	tr
EOGS	tr	-	-	-	-	-	-	≈100	-	-
OGS	1	tr	-	tr	-	-	-	98	-	-
EOBK	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
OBK	tr	-	-	tr	-	-	-	≈100	tr	tr

tr = présence de trace

I.12.3- Analyse par fluorescence-X des extraits en silice amorphe

Pour cette analyse, nous avons utilisé un appareil de marque Bruker-AXS, de type SRS-3400.

Les résultats obtenus sont rapportés dans les tableaux III. 5a et III. 5b.

III.1.2.3.1- Résultats et discussion

L'analyse des extraits en silice amorphe à base de diatomites révèle en général une augmentation des teneurs en SiO₂ qui se situent entre 60 à 80%, parallèlement une diminution de celles en impuretés que sont les oxydes minéraux et les métaux lourds.

En effet, la teneurs en oxydes minéraux chute à des valeurs comprise entre 0,01 à 2,25% tandis que celles des métaux lourds restent confinées dans l'intervalle entre 0,001 à 0,0577%. Par ailleurs, le contenu en aluminates Al_2O_3 dans les extraits EOBK, EOGS, EOMK-I et EOMK-II serait à hauteur de 4 à 15%. Enfin, il est à relever que les teneurs en oxydes CaO et Fe_2O_3 dans EGS_B et EOBK seraient respectivement de 7% et 4%.

Les résultats d'analyse montrent que nos extraits en silice amorphe sont concentrés en SiO_2 avec des teneurs en impuretés. L'élimination de ces impuretés passe par un lessivage de ces extraits en silice amorphe.

Tableau III. 5a : Composition des extraits en silice amorphe de diatomites de Sig

Constituants Echantillons	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)
EGS _A	81,09	1,59	0,74	3,14	0,53	0,026	0,22	0,3
EGS _B	75,01	1,46	0,65	7,10	0,51	0,024	0,18	0,27
Constituants Echantillons	P_2O_5 (%)	TiO_2 (%)	Cr_2O_3 (%)	SO_3 (%)	ZrO_2 (%)	SrO (%)	Rb_2O (%)	PbO (%)
EGS _A	0,072	0,081	0,039	0,06	0,01	0,016	<0,001	<0,001
EGS _B	0,146	0,07	0,038	0,08	0,0094	0,0289	<0,001	<0,001
Constituants Echantillons	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	Cl (%)	V (%)	PAF (%)	Total (%)
EGS _A	0,0324	0,0018	0,001	0,0181	-	-	12,00	99,95
EGS _B	0,0314	0,0021	<0,001	0,0048	-	-	14,40	100,01

Tableau III. 5b : Composition des extraits en silice amorphe de diatomites de Ouillis

Constituants Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
EOMK-I	82,02	4,25	2,25	0,11	0,35	0,02	0,14	0,55
EOMK-II	81,29	4,79	1,37	<0,001	0,33	0,026	0,14	0,74
EOGS	66,71	13,01	0,92	0,07	0,06	0,019	0,29	0,3
EOBK	57,12	14,75	4,50	0,9	0,29	0,034	0,92	0,48
Constituants Echantillons	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	Rb ₂ O (%)	PbO (%)
EOMK-I	0,027	0,179	0,042	0,06	0,0098	0,0064	0,0027	<0,001
EOMK-II	0,031	0,231	0,047	0,2	0,0103	0,0072	0,0029	<0,001
EOGS	0,155	0,496	0,043	0,3	0,0109	0,0393	0,0066	0,0035
EOBK	0,105	0,503	0,038	0,06	0,0096	0,0373	0,0473	<0,001
Constituants Echantillons	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	Cl (%)	V (%)	PAF (%)	Total (%)
EOMK-I	0,0497	0,002	<0,001	0,1277	-	-	9,8	99,98
EOMK-II	0,0320	0,002	<0,001	0,1386	-	-	11,00	100,37
EOGS	0,0468	0,002	<0,001	0,1057	-	-	17,40	99,98
EOBK	0,0577	0,002	0,0029	0,1395	-	-	20,20	100,19

III.1.2.4- Prosimétrie de mercure de poudres des extraits en silice amorphe

Pour l'analyse des propriétés de surface des extraits en silice amorphe à base des diatomites étudiées, nous avons utilisé un porosimètre Micromeritics autopore-IV, entièrement automatisé et couplé à un micro-ordinateur. Les résultats obtenus par gisements et par extrait en silice amorphe sont rapportés par les tableaux III. 6a et III. 6b.

Tableau III. 6a : Propriétés de surface des extraits en silice amorphe de diatomites de Sig

Echantillons	δ (m ² /g)	d _T (g/mL)	d _a (g/mL)	Φ_v (μ m)	ϕ (%)	V ₁ (mL/g)
EGS _A	3,01	0,47	0,87	4,38	69,59	2,62
EGS _B	14,60	0,52	0,82	39,8	36,49	0,70

Tableau III. 6b : Propriétés de surface des extraits en silice amorphe de diatomites de Ouillis

Echantillon	δ (m^2/g)	d_T (g/mL)	d_a (g/mL)	Φ_v (μm)	ϕ (%)	V_i (mL/g)
EOMK-I	2,30	0,39	1,23	2,9954	68,40	1,76
EOMK-II	19,49	0,35	1,04	1,73	66,03	1,87
EOGS	1,55	0,59	1,19	3,32	50,41	0,86
EOBK	21,08	0,81	1,93	2,52	58,2	1,72

III.1.2.4.2- Résultats et discussion

Les résultats d'analyse montrent que les densités apparentes se situent entre 0,82 et 1,9 g/mL, consécutive à la diminution des impuretés en général et des métaux en particulier. Il est à constater que les extraits de diatomites de Sig ont une densité apparente plus faible que celle de Ouillis. Il est à remarque que ces densités apparentes demeurent supérieures à celles des silices amorphes [13].

Il en ressort de ces résultats que les extraits en silices amorphes obtenues présentent une porosité, un volume poreux et une surface spécifique supérieure à celles des échantillons bruts de diatomites. Il est à noter que ce volume et cette surface spécifique sont encore faibles comparativement à celles des silices amorphes en usage pharmaceutique [13].

Enfin, le diamètre moyen des pores serait supérieur à 50 nm. Cela confère à ces extraits en silice amorphe une texture de macropores [33].

III.2- Lessivage des extraits en silice amorphe

L'analyse chimique des extraits en silice amorphe à base de diatomites étudiées révèle que quelques extraits en silice amorphe renferment des oxydes minéraux tels que Al_2O_3 , Fe_2O_3 et CaO en teneurs importantes. A cet effet, le lessivage de ces extraits en silice amorphe serait impératif. En outre, cette opération permettra leur enrichissement en SiO_2 et d'en éliminer les impuretés restantes. De plus, il a été démontré qu'un lessivage poussé pourrait entraîner des modifications dans les propriétés de surface telles que la surface spécifique, la porosité, le volume poreux, la densité, ... [42,45,46].

L'analyse des propriétés de l'énergie de surface et morphologique de la diatomite algérien de Sig avant et après traitement chimique par acide chlorhydrique 0,5 et 6 N soit 5 g dans 100 cm^3 HCl a montré une bonne accessibilité de cet acide à la surface de matériau. De ce fait, HCl peut facilement purifié la surface de diatomite [45,47].

III.2.1- Protocole opératoire du lessivage acide

Le lessivage des extraits en silice amorphe à base d'échantillons bruts de diatomites a été effectué sur la base d'un rapport solide /liquide en volume : 1/2 [48]. Une masse en extrait de silice amorphe et son volume équivalent déterminé, est attaquée par un volume double d'acide chlorhydrique à 10%. L'attaque acide est effectuée à 95-100°C durant 3 heures et à une vitesse d'agitation de 300 à 350 tours /min. A l'issue de cette attaque, le mélange est filtré et lavé à l'eau distillée à 50-60°C jusqu'à la disparition d'ions chlorure soit à un pH neutre. Le gâteau ainsi résultant est séché à 105°C et repesé pour être relavé quatre fois à l'acide chlorhydrique à 20% dans les mêmes conditions opératoire.

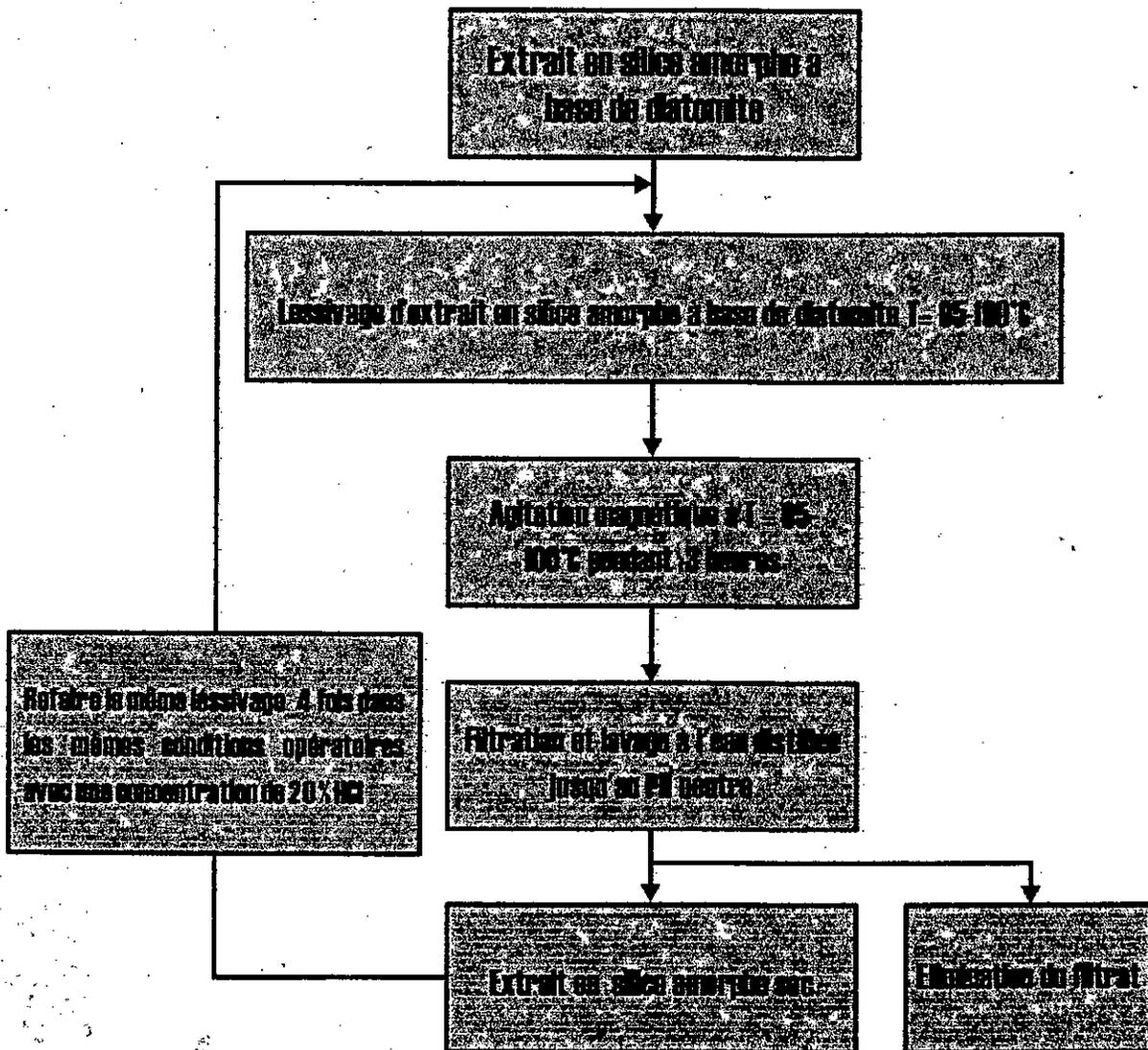


Figure III. 7 : Schéma de procédé de lessivage des extraits en silice amorphe

III.3- Broyage des extraits en silice amorphe lessivés par voie humide

Pour amorphiser toute silice cristalline éventuellement contenue dans nos extraits à base de nos diatomites et d'en assurer une meilleure dissolution par attaque alcaline, il nous a paru

nécessaire après lessivage de les broyer à l'aide d'un broyeur à disque oscillant de laboratoire de marque Fritsch « pulverisette 9 ». Le broyage de ces extraits a été réalisé au Laboratoire de Traitement et de Valorisation des Minerais de l'Office National en Recherche Géologique et Minière (ORGM) de Boumerdès.

III.3.1- Pulpage des extraits en silice amorphe lessivés

Une masse aliquote de 20g en extrait de silice lessivée est mélangée à 90 mL d'eau distillée. La pulpe ainsi résultante prend un volume de 100 mL. C'est le volume recommandé par la notice d'utilisation pour le broyage efficace des garnitures (disque et anneaux) du broyeur.

III.3.2- Protocole opératoire de broyage

Le broyeur à disque oscillant de laboratoire de type « pulverisette 9 » et de marque Fritsch fonctionne selon le principe de broyage à mouvement oscillant. La garniture de broyage fixée sur le plateau oscillant, les éléments broyants (disque et anneaux) accélérés par la force centrifuge broient la pulpe par énergies de choc et friction. Ce broyeur dispose de deux possibilités de vitesse de rotation à savoir 750 et 1000 tours/min.

La pulpe ainsi obtenue est mise dans les garnitures du broyeur pour être ensuite soumise à une vitesse de 1000 tours/min durant 5mn. La pulpe résultante est séchée à 105°C.

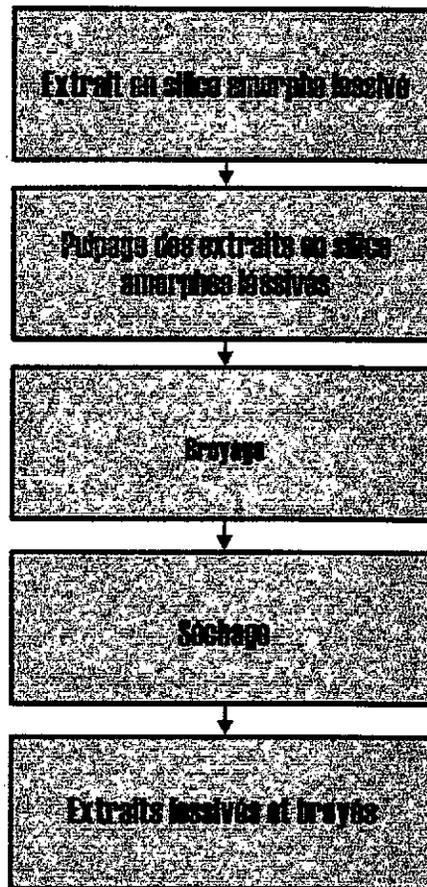


Figure III. 8 : Schéma du procédé de broyage des extraits en silice lessivés

III.4- Caractérisation des extraits en silice lessivés et broyés

La caractérisation des extraits en silice amorphe lessivés et broyés a été menée par analyse granulométrique laser, par diffraction-RX, par fluorescence-X et par porosimétrie de mercure de poudres.

III.4.1- Analyse granulométrique laser des extraits de silices lessivés et broyés

Le protocole suivi ainsi que le granulomètre laser utilisé est identique à celui appliqué précédemment. Les résultats obtenus par gisement sont représentés par les figures III. 9a – III. 9b - III. 10a - III. 10b - III. 10c - III. 10d et regroupés dans les tableaux III. 7a - III. 7b.

III.4.1.1- Résultats et discussion

La distribution granulométrique des extraits en silice amorphe lessivés et broyés EGS_A, EGS_B, EOMK-I, EOMK-II, EOGS et EOBK présente une courbe de fréquence monomodale.

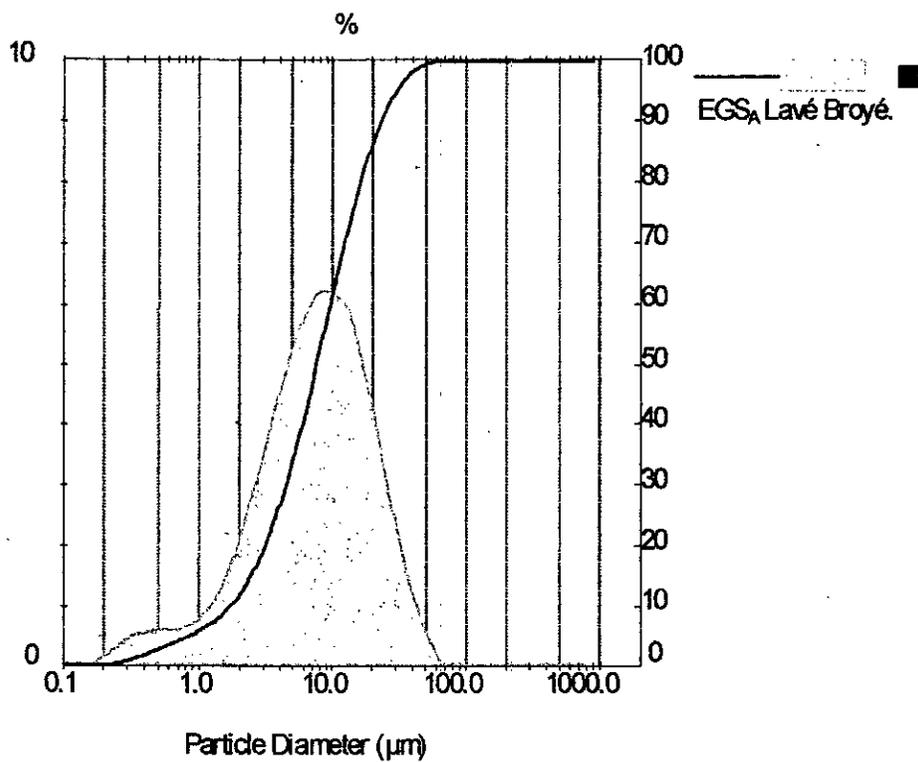


Figure III. 9a : Analyse granulométrique de l' extrait en silice amorphe lessivé et broyé EGS_A

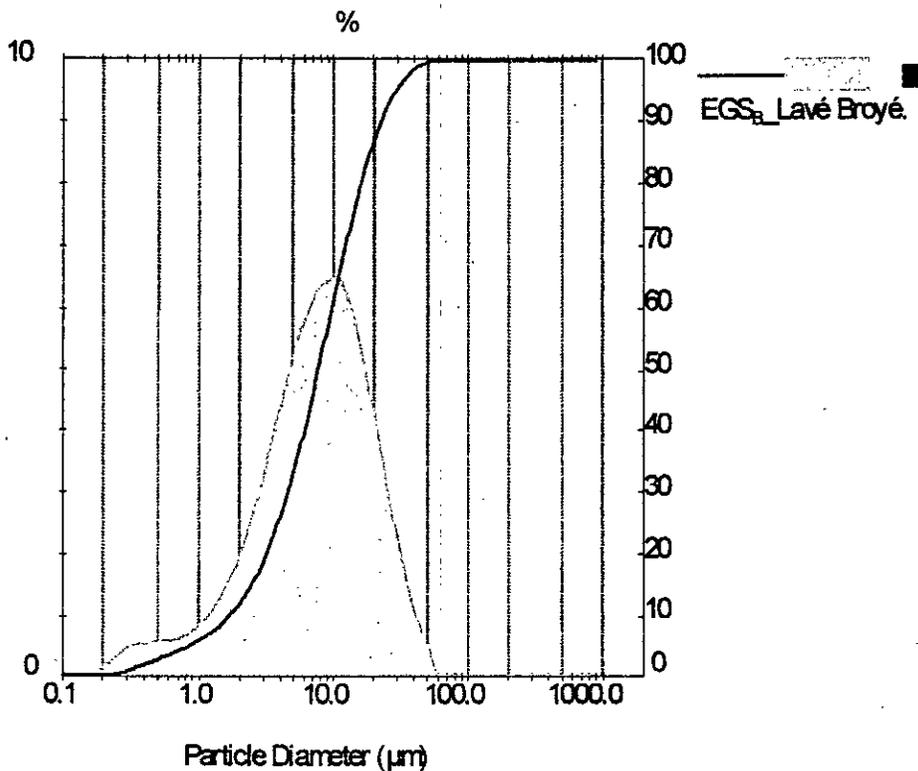


Figure III. 9b : Analyse granulométrique de l' extrait en silice amorphe lessivé et broyé EGS_B

Tableau III. 7a : Paramètres granulométriques des extraits lessivés et broyés en silice amorphe des diatomites de Ouillis

Paramètres Echantillons	D (v ; 0,1) Fines Particules (μm)	D (v ; 0,5) Médiane (μm)	D (v ; 0,9) Grosses Particules (μm)	D (4, 3) Diametre Moyen (μm)	Span Span = 1 (T.bonne uniformité)	Gamme Granulométrique (μm)
EGS _A	1,7	7,59	23,19	10,50	2,80	0,09 - 65,51
EGS _B	1,66	7,72	22,61	10,36	2,713	0,09 - 65,51

Cette distribution est légèrement décalée pour les extraits lessivés et broyés EGS_A, EGS_B, EOMK-I et EOMK-II comparativement aux extraits en silice amorphe qui présente une gamme granulométrique plus faible. Cette nouvelle effet de distribution des tailles de particules est probablement due à l'agglomération des particules.

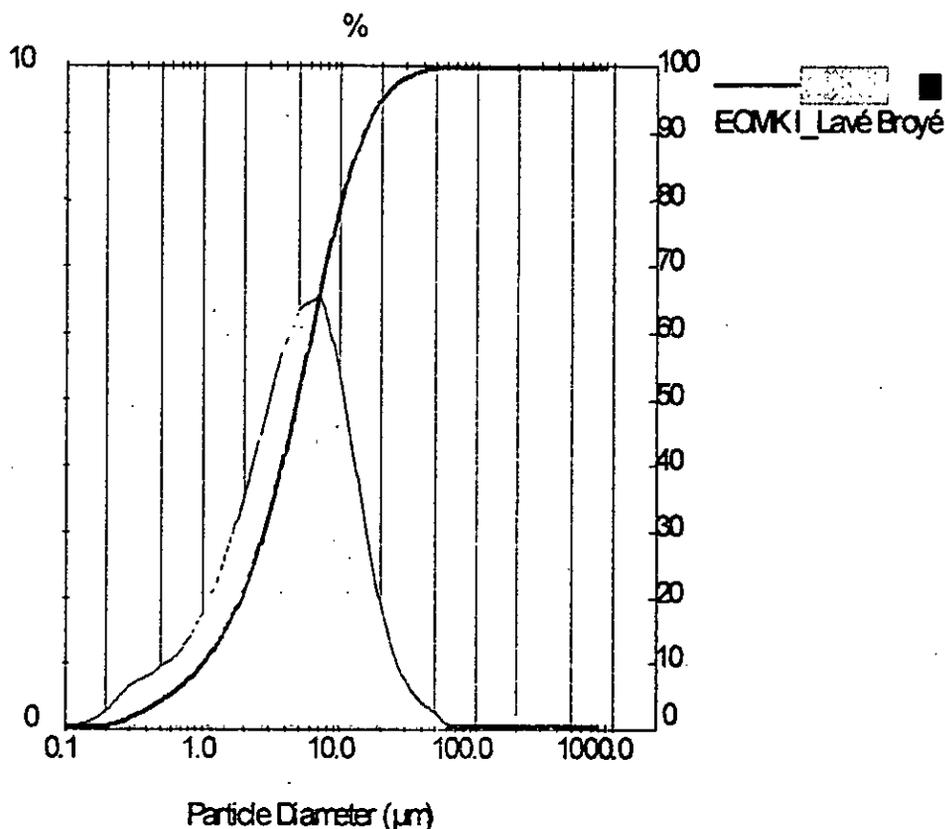


Figure III. 10a : Analyse granulométrique de l'extrait en silice amorphe lessivé et broyé EOMK-I

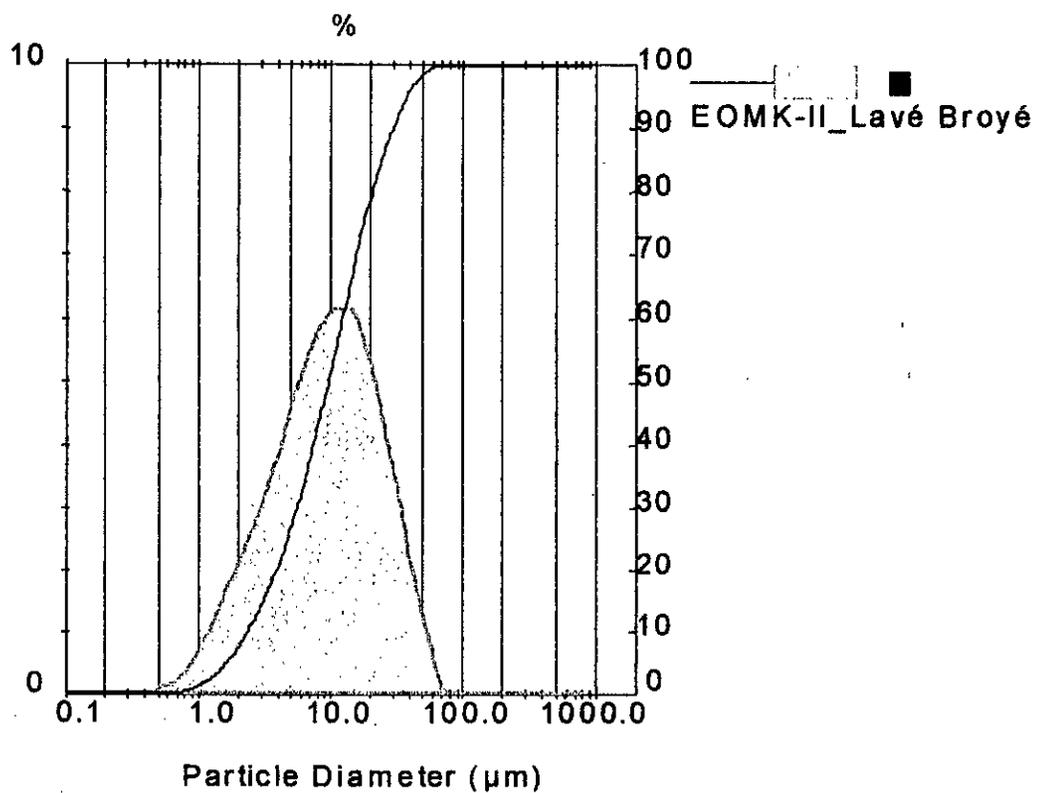


Figure III. 10b : Analyse granulométrique de l'extrait en silice amorphe lessivé et broyé EOMK-II

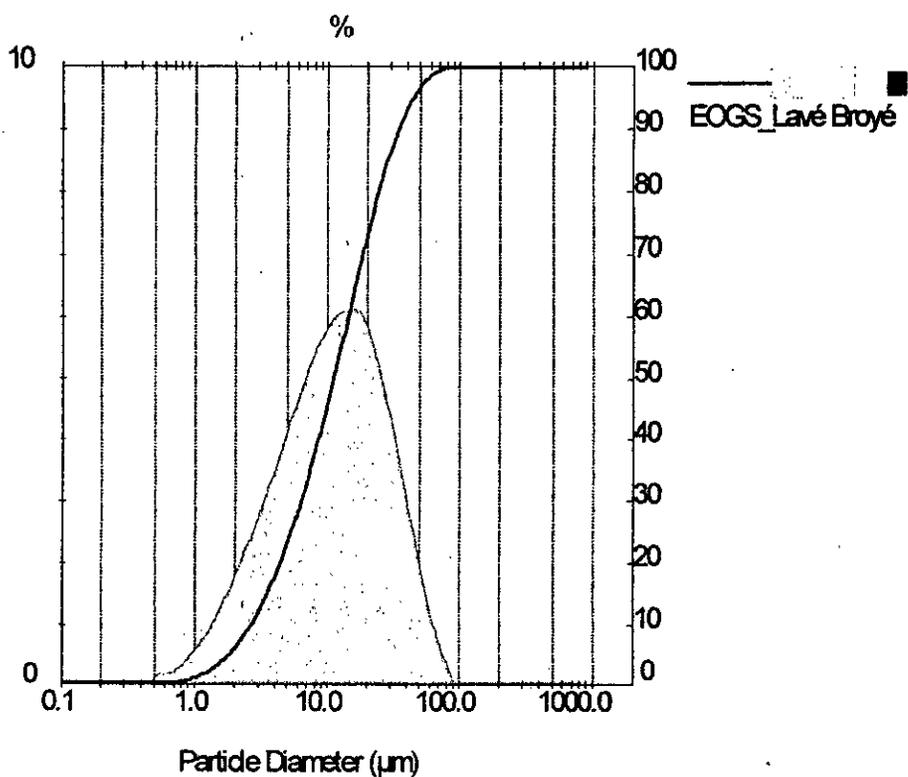


Figure III. 10c: Analyse granulométrique de l'extrait en silice amorphe lessivé et broyé EOGS

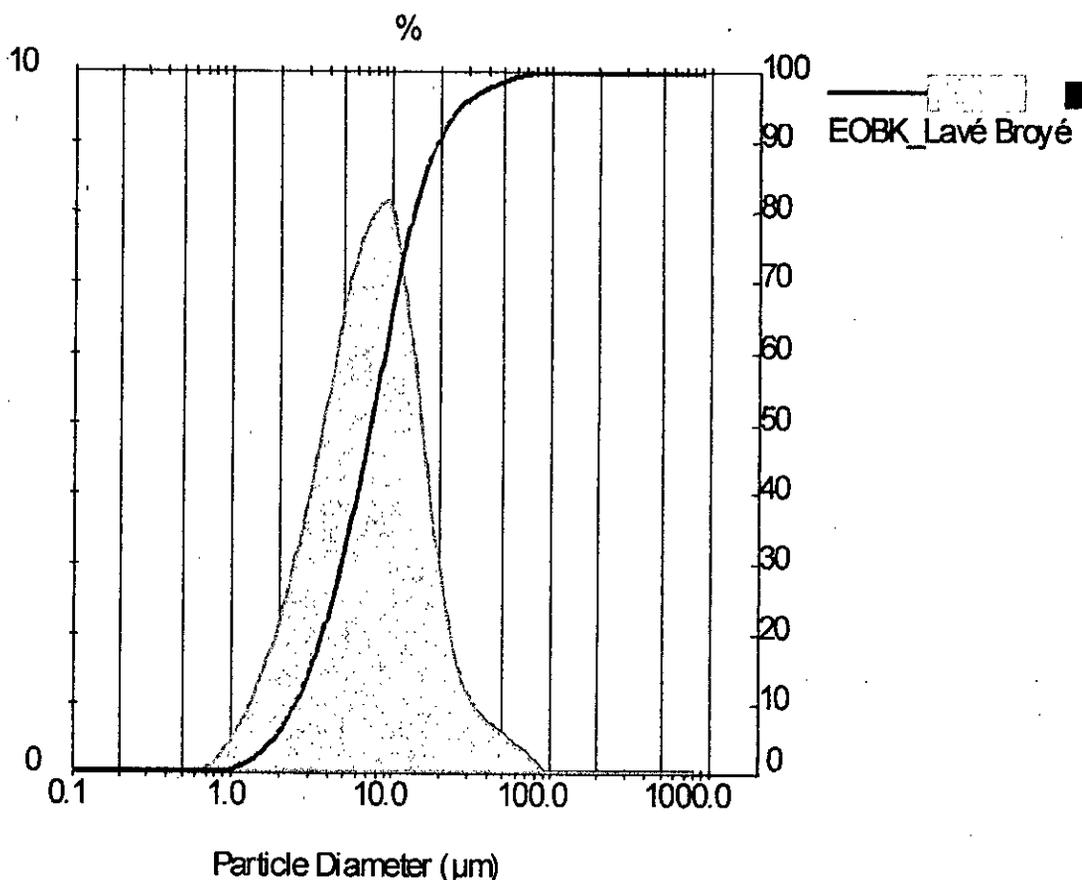


Figure III. 10d : Analyse granulométrique de l'extrait en silice amorphe lessivé et broyé EOBK

Tableau III. 7b : Paramètres granulométriques des extraits lessivés et broyés en silice amorphe des diatomites de Ouillis

Paramètres Echantillons	D (v ; 0,1) Fines Particules (µm)	D (v ; 0,5) Médiane (µm)	D (v ; 0,9) Grosses Particules (µm)	D (4, 3) Diametre Moyen (µm)	Span Span = 1 (T.bonne uniformité)	Gamme Granulométrique (µm)
EOMK-I	1,01	4,81	14,44	6,75	2,794	0,08 - 56,23
EOMK-II	2,37	9,60	29,21	9,6	2,798	0,49 - 65,51
EOGS	2,67	11,14	34,22	15,39	2,831	0,49 - 76,32
EOBK	2,52	7,41	18,89	9,94	2,21	0,58 - 76,32

On distingue de l'analyse granulométrique des extraits lessivés et broyés que le paramètre indiquant l'homogénéité de la granulométrie tend vers l'unité pour l'ensemble des extraits de silices amorphes lessivés et broyés. Il en résulte que ces extraits sont d'une granulométrie bien classée. Enfin, le diamètre moyen des particules [D(4,3)] pour les extraits lessivés et broyés EGS_A, EGS_B, EOMK-I, EOMK-II, et EOBK est environ inférieur à 10 µm. Il est à noter que ce diamètre moyen est égale à celui des particules des silices amorphes [13]. Par conséquent,

ces extraits lessivés et broyés seraient constitués de particules fines et de surface spécifiques probablement élevées.

III.4.2- Analyse par diffraction-RX des extraits en silice lessivés et broyés

Le protocole opératoire appliqué est similaire à celui poursuivi dans le chapitre précédent. Le diffractomètre utilisé est de marque Philips PW 1710, à radiation (1,5418 Å) Cu-k α . Les résultats obtenus sont rapportés par les diffractogrammes de la figure III.6 et le tableau III.4.

III.4.2.1- Résultats et discussion

Le lessivage intense à l'acide chlorhydrique semble avoir permis globalement l'élimination des minéraux tels que la dolomite, la cristobalyte, la tridymite et la calcite contenus dans nos extraits en silice amorphe. Les diffractogrammes de la figure III.11 montrent que les extraits en silices amorphes lessivés et broyés sont constitués d'une phase amorphe à hauteur environ 100%. Par ailleurs, les extraits EOMK-I, EOMK-II et EOGS renferment quelques traces de quartz en teneurs inférieures à 0.05% pouvant être éliminées par l'attaque alcaline lors de la dissolution

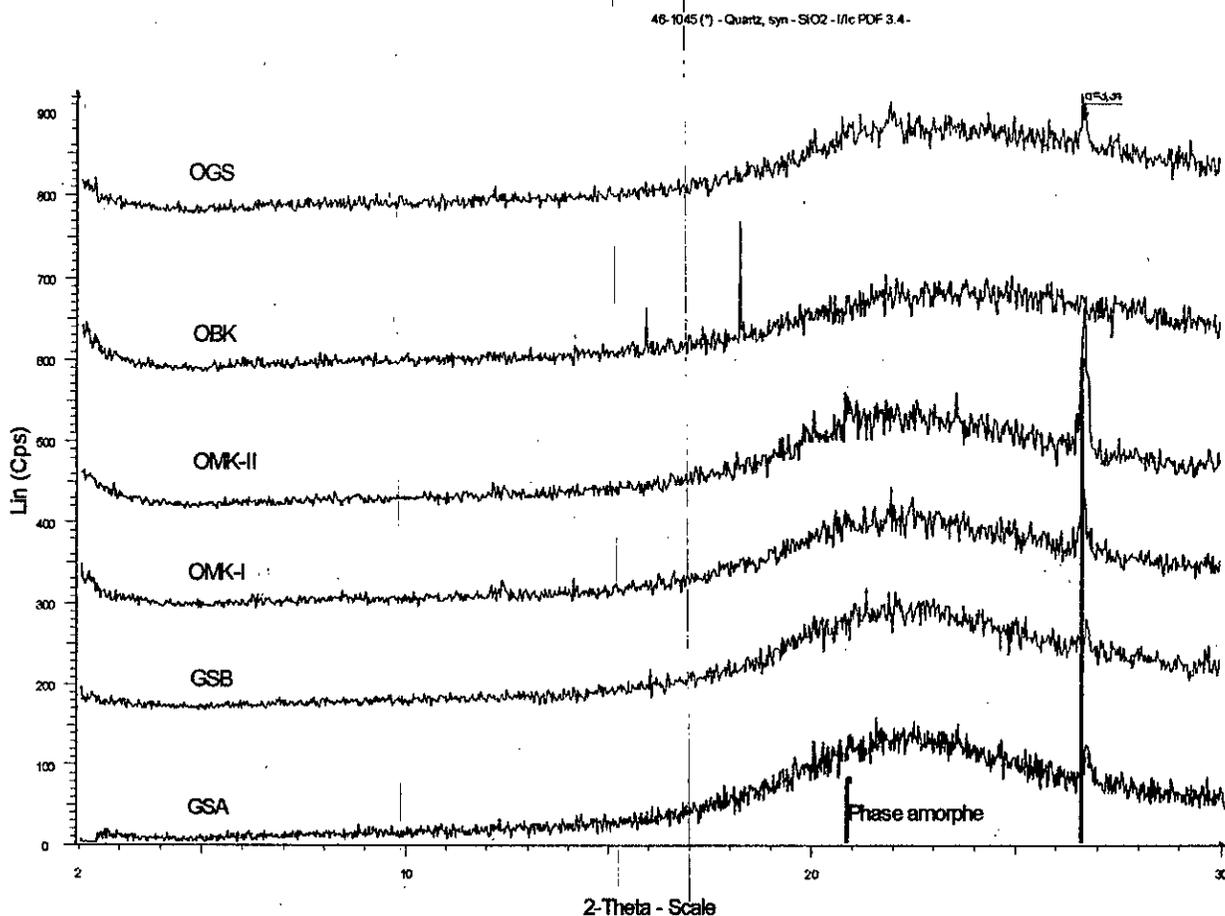


Figure III. 11 : Diffractogramme des extraits de silice amorphes lessivés et broyés

Tableau III. 8 : Principaux minéraux de constitution des extraits en silice amorphe lessivés et broyés

Echantillons	Minéraux non argileux (%)								Minéraux argileux (%)	
	Quartz	Calcite	Dolomite	Cristobalite	Tridymite	Gypse	Hallite	Silice amorphe	Kaolinite	Halloysite
EGS_A	-	-	-	-	-	-	-	≈100	-	-
EGS_B	-	-	-	-	-	-	-	≈100	-	-
EOMK-I	tr	-	-	-	-	-	-	≈100	-	-
EOMK-II	tr	-	-	-	-	-	-	≈100	-	-
EOGS	tr	-	-	-	-	-	-	≈100	-	-
EOBK	-	-	-	-	-	-	-	≈100	-	-

tr = présence de trace

Les diffractogrammes de la figure III.11 montrent que les extraits en silices amorphes lessivés et broyés sont constitués d'une phase amorphe à hauteur de 99,5 à 100% avec absence quasi totale de silice cristalline, de dolomite, de calcite, de cristobalite et de tridymite. Par ailleurs, les extraits EOMK-I, EOMK-II et EOGS renferment quelques traces de quartz pouvant être éliminées par attaque alcaline lors de la dissolution à la soude.

III.4.3- Analyse par fluorescence-X des extraits en silice lessivés et broyés

La caractérisation des extraits en silice lessivés et broyés a été menée à l'aide d'un appareil de marque Bruker-AXS, de type SRS-3400. Les résultats obtenus sont rapportés par les tableaux III. 12a et III. 12b.

III.4 .3.1 Résultats et discussion

De l'analyse des extraits en silice lessivés et broyés par fluorescence-X, il en ressort, globalement, un enrichissement remarquable en SiO₂ et une diminution considérable en impuretés d'oxydes minéraux. En effet, la constitution en silice amorphe par rapport à celle des extraits de départ est de 82 à 93% de SiO₂. Les impuretés d'oxydes minéraux sont inférieures à 0,005 à 0,271% en oxydes métalliques et moins que 0,001 à 0,044 % pour les métaux lourds.

Tableau III. 12a : Constitution des extraits en silice amorphe lessivés et broyés à base des diatomites Sig

Constituants Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
EGS _A	92,14	0,47	0,05	0,01	<0,02	0,021	0,14	0,09
EGS _B	93,11	0,39	0,04	<0,01	<0,02	0,013	0,08	0,08
Constituants Echantillons	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	Rb ₂ O (%)	PbO (%)
EGS _A	<0,005	0,083	0,044	0,03	0,0100	0,0004	<0,001	<0,001
EGS _B	0,027	0,076	0,037	0,04	0,0097	0,0009	<0,001	<0,001
Constituants Echantillons	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	Cl (%)	V (%)	PAF (%)	Total (%)
EGS _A	0,0025	0,0014	<0,001	0,014	-	-	7,00	100,08
EGS _B	0,0015	0,0015	<0,001	0,0084	-	-	6,20	100,08

Les teneurs en Al₂O₃ sont de 1,49 à 4,05% dans les extraits de silice amorphe lavés et broyés EOBK, EOGS, EOMK-I et EOMK-II. Il faut signaler que le lessivage intense à l'acide chlorhydrique a permis d'enrichir les extraits de diatomite en silice amorphe SiO₂, de réduire sensiblement les teneurs en oxydes minéraux et en métaux lourds. De plus, il a été signalé qu'un lessivage acide poussé pourrait entraîner des modifications dans les propriétés de surfaces telles que la surface spécifique et la porosité [44].

Tableau III. 12b : Constitution des extraits en silice amorphe lessivés et broyés à base des diatomites de Ouillis

Constituants Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
EOMK-I	92,51	1,49	0,13	<0,01	0,02	0,015	0,12	0,17
EOMK-II	91,29	1,79	0,12	<0,01	0,05	0,020	0,14	0,26
EOGS	83,80	4,50	0,10	0,04	<0,02	0,014	0,06	0,2
EOBK	82,08	4,04	0,29	0,18	0,02	0,019	0,19	0,20
Constituants Echantillons	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	Rb ₂ O (%)	PbO (%)
EOMK-I	<0,005	0,149	0,036	0,03	0,0100	0,0016	0,0020	<0,001
EOMK-II	<0,005	0,221	0,039	0,02	0,0096	0,0016	<0,001	<0,001
EOGS	0,012	0,273	0,033	0,3	0,0096	0,0020	<0,001	<0,001
EOBK	0,082	0,271	0,036	0,03	0,01	0,0029	<0,001	<0,001
Constituants Echantillons	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	Cl (%)	V (%)	PAF (%)	Total (%)
EOMK-I	0,0034	0,0016	<0,001	0,0059	-	-	5,40	100
EOMK-II	0,0024	0,0015	<0,001	0,0061	-	-	6,10	100,07
EOGS	0,0048	0,0016	<0,001	0,0108	-	-	11,40	100,01
EOBK	0,0022	0,0016	<0,001	0,0078	-	-	13,00	100,44

III.4.4- Porosité de mercure de poudre des extraits en silice lessivés et broyés

L'analyse par porosité de mercure permet d'évaluer les propriétés de surfaces de ces silices. Cette caractérisation a été effectuée à l'aide d'un porosimètre Micromeritics autopore-IV entièrement automatisé, couplé à un micro-ordinateur. Les résultats obtenus reportés par gisements dans les tableaux III. 13a et III. 13b suivant.

Tableau III. 13a : Propriétés de surface des extraits en silice amorphe lessivés et broyés de diatomites de Sig

Echantillons	δ (m ² /g)	d _T (g/mL)	d _a (g/mL)	Φ_v (μ m)	ϕ (%)	V _i (mL/g)
EGS _A	52,16	0,38	0,59	5,20	73,09	1,90
EGS _B	53,65	0,46	0,68	2,30	61,72	2,38

Tableau III. 13b : Propriétés de surface des extraits en silice amorphe lessivés et broyés de diatomites de Ouillis.

Echantillons	δ (m^2/g)	d_T (g/mL)	d_a (g/mL)	Φ_v (μm)	ϕ (%)	V_f (mL/g)
EOMK-I	42,09	0,30	0,61	34,06	63,83	1,52
EOMK-II	45,01	0,27	1,01	61,60	59,00	1,15
EOGS	40,04	0,39	1,67	38,49	53,88	1,26
EOBK	39,02	0,73	0,98	2,08	60,09	1,58

III.4.4.2- Résultats et discussion

Ces résultats révèlent que la densité apparente des extraits en silice amorphe lessivés et broyés a chuté significativement, ce qui confirme encore davantage le départ des impuretés.

Les extraits en silices lessivés et broyés ont une porosité comprise entre 50 et 70% environ, l'extrait EGS_A étant le plus poreux. Le traitement subi par les extraits en silice ne semble pas avoir influé sur la nature de la texture poreuse du matériau ; le diamètre moyen des pores reste supérieur à 50 nm tandis la porosité a globalement augmenté.

En revanche, la surface spécifique des pores de l'ensemble des extraits en silices amorphes lessivés et broyés a augmenté de manière significative pour se situer entre 40 et 50 m^2/g environ. Cette intervalle de valeur de surface spécifique s'insère dans celui des silices du commerce et qui se situe entre 20 et 300 m^2/g [13].

III.5- Conclusions

L'optimisation des paramètres hydrodynamiques ont permis l'extraction de la silice amorphe des diatomites étudiées et l'objectif de l'élimination de la silice cristalline à été atteint. Ces extraits de silice amorphe présente une granulométrie très fine et homogène. De même que les minéraux non argileux tels que la calcite, la dolomite, le quartz la cristobalite et la tridymite initialement présents dans les diatomites à l'état brut, ont quasiment disparu. Il s'ensuit un accroissement sensible en silices amorphes dans tous les extraits obtenus. En revanche, la surface spécifique de pores de l'ensemble des extraits en silices amorphes lessivés et broyés a augmenté de manière significative.

Chapitre quatrième

Elaboration de silices de précipitation à base de diatomites

Elaboration de silices de précipitation à base de diatomites

A l'issue des opérations de lessivage acide et de broyage des extraits en silices amorphes à base de diatomite, nous avons élaboré des silices amorphes propres par le procédé sol-gel. Le procédé sol-gel consiste à reprécipiter la silice amorphe du contenu des silicates de sodium à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique [49-51]. Pour cela nous avons converti les silices amorphes lessivés et broyés obtenues en silicates de sodium [52-54]. La neutralisation des silicates de sodium de synthèse à l'acide chlorhydrique selon le brevet Patrick permet d'obtenir une silice amorphe propre par reprécipitation [3,55]. En outre, le comportement rhéologique de ces silicates de sodium a également été caractérisé pour d'éventuelles applications. Enfin, les silices reprécipitées résultantes ont été évaluées par granulométrie laser, par diffraction-RX, par fluorescence-X et par porosimétrie de mercure de poudres.

IV.1- Préparation de silicates de sodium à base d'extraits en silice amorphe

Avant de procéder à la conversion de nos extraits en silicates de sodium, nous avons procédé tout d'abord à des essais préliminaires pour rechercher le meilleur rendement en silice reprécipitée avec le plus faible résidu possible. Ensuite et sur la base de ces résultats, nous avons converti les silices amorphes lessivés et broyés obtenues en silicates de sodium et caractérisé leur comportement rhéologique.

IV.1.1- Essais préliminaires de préparation de silicates de sodium

Pour rechercher le meilleur rendement en silice reprécipitée avec le plus faible résidu possible, différentes solutions de silicates de sodium à différentes concentrations en extraits de silices ont été préparées par voie hydrothermale [4,56]. La concentration de la solution alcaline d'attaque a été fixée à 1,5mole/L de NaOH [4]. En outre, le comportement rhéologique des silicates de sodium résultant a été également caractérisé à l'aide d'un rhéomètre. Enfin, les silices reprécipitées résultantes ont été évaluées par différentes méthodes d'analyses citées ci-dessus.

IV.1.2- Protocole de préparation de Na_2SiO_3

Une masse aliquote d'extrait en silice amorphe lessivé à l'acide chlorhydrique, broyé et préalablement séché à 105°C est mélangée avec 40 mL de solution d'hydroxyde de sodium bouillante à 1,5 mole/l dans un bêcher en Téflon [3]. Le bêcher, soigneusement couvert à l'aide de polyvinyle, est placé, durant 45 min, sur une plaque chauffante à agitation magnétique réglant à 170°C . A l'issue de cette attaque, le mélange ainsi obtenu est transféré dans un récipient en polyvinyle pour une décantation de 24 heures. La solution de Na_2SiO_3 obtenue est séparée du résidu n'ayant pas réagit. Le schéma de cette préparation est illustré par la figure IV.1. Les résultats des essais préliminaires sont rapportés par les tableaux IV .1, IV .3a, et IV .3b.

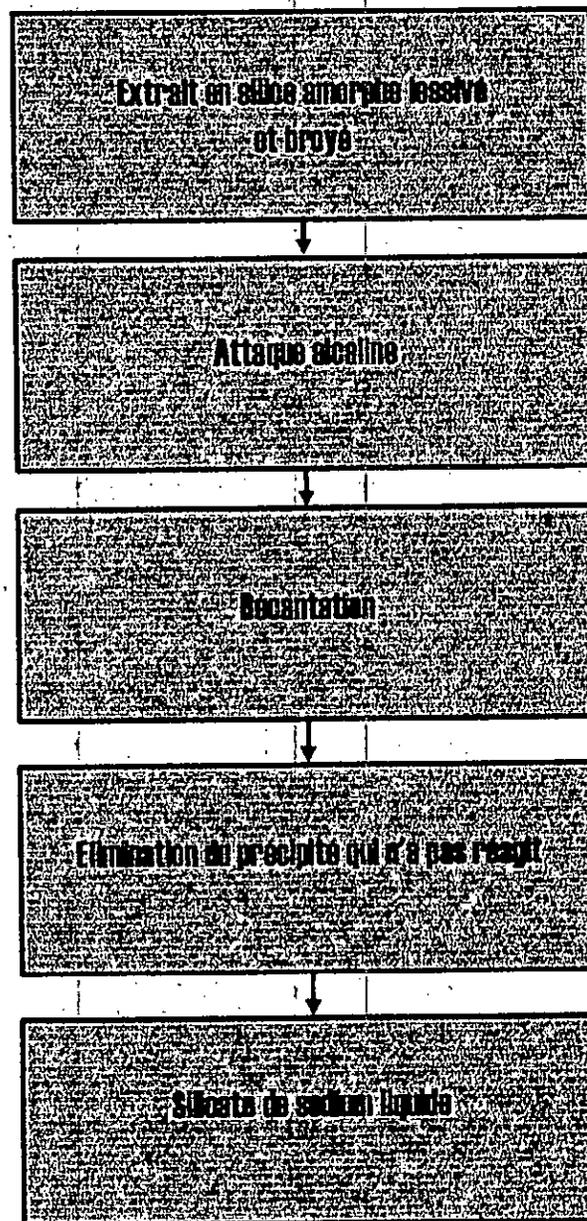


Figure IV. 1 : Schéma de préparation de Na_2SiO_3 à base de silices amorphes

Tableau IV. 1 : Essais préliminaires de préparation de Na_2SiO_3 à base de diatomites de Sig

Quantité en SiO_2 Introduite		Extrait en silice amorphe à base de diatomite GS_A			Extrait en silice amorphe à base de diatomite GS_B		
(g)	(mole/L)	EGS_A (g)	PH (Na_2SiO_3 + résidu)	SiO_2 dissout (mole/l)	EGS_B (g)	PH (Na_2SiO_3 + résidu)	SiO_2 dissout (mole/l)
1	0,416	1,085	13,65	0,385	1,0739	13,50	0,3808
2	0,833	2,17	13,05	0,776	2,147	12,90	0,7744
3	1,25	3,25	12,2	1,1788	3,22	11,85	1,163
4	1,666	4,34	11,3	1,586	4,295	11,17	1,5673
7	2,916	7,59	11,34	1,1211	7,517	11,2	1,1101
8	3,333	8,68	11,28	0,803	8,59	11,16	0,7890
9	3,75	9,76	11,32	0,599	9,665	11,22	0,5045
10	4,166	10,85	11,35	0,379	10,739	11,2	0,3567

Tableau IV. 2 : Evolution de la quantité de silice dissoute et du PH en fonction de la quantité de silice introduite initialement dans une solution d'hydroxyde de sodium (mol/L)[4]

SiO_2 Introduit (mole/L)	SiO_2 dissout (mole/L)	PH
0,42	0,4	13,25
0,83	0,92	12,00
1,25	1,10	12,80
1,66	1,40	11,50
2,92	0,80	11,10
3,33	0,65	11,10
3,75	0,55	11,10
4,16	0,47	11,10

Tableau IV. 3a : Essais préliminaires de préparation de Na_2SiO_3 à base de diatomites de Ouillis (OMK-I et OMK-II)

Quantité en SiO_2 Introduite		Extrait en silice amorphe à base de diatomite OMK-I			Extrait en silice amorphe à base de diatomite OMK-II		
(g)	(mole/L)	EOMK-I (g)	PH (Na_2SiO_3 + résidu)	SiO_2 dissout (mole/L)	EOMK-II (g)	PH (Na_2SiO_3 + résidu)	SiO_2 dissout (mole/L)
1	0,416	1,08	13,62	0,3810	1,095	13,60	0,3789
2	0,833	2,161	12,70	0,7681	2,191	12,50	0,7695
3	1,25	3,242	11,40	1,1762	3,286	11,30	1,1627
4	1,666	4,323	11,32	1,0528	4,381	11,25	1,098
7	2,916	7,566	11,40	0,8076	7,668	11,27	0,8279
8	3,333	8,647	11,45	0,5971	8,763	11,23	0,5048
9	3,75	9,728	11,39	0,3547	9,858	11,28	0,3507
10	4,166	10,809	11,41	0,2860	10,954	11,24	0,3089

Tableau IV. 3b : Essais préliminaires de préparation de Na_2SiO_3 à base de diatomites de Ouillis (OGS et OBK)

Quantité en SiO_2 introduite		Extrait en silice amorphe à base de diatomite OGS			Extrait en silice amorphe à base de diatomite OBK		
(g)	(mole/L)	EOGS (g)	PH (Na_2SiO_3 + résidu)	SiO_2 dissout (mole/L)	EOBK (g)	PH (Na_2SiO_3 + résidu)	SiO_2 dissout (mole/L)
1	0,416	1,193	13,63	0,3633	1,2180	13,58	0,3840
2	0,833	2,86	12,50	0,94707	2,436	12,60	0,7804
3	1,25	3,579	11,35	1,1867	3,654	11,98	1,1672
4	1,666	4,773	11,30	1,1089	4,873	11,26	1,5702
7	2,916	8,353	11,34	0,778	8,528	11,30	1,1924
8	3,333	9,546	11,28	0,534	9,746	11,20	0,8503
9	3,75	10,739	11,33	0,378	10,964	11,27	0,607
10	4,166	11,933	11,30	0,298	12,18	11,28	0,3549

IV.1.3- Résultats et discussion

Les solutions aqueuses de silicates de sodium issues des attaques alcalines des extraits en silice amorphe sont des liquides visqueux et collants de couleur marron-nègre. Les caractéristiques de liquides visqueux et collants sont concordant avec ceux rapportés par la bibliographie [54,57]. Par ailleurs, la couleur de nos solutions de silicates de sodium n'est pas translucide comme il est signalé dans la bibliographie [54,57]. Cette coloration serait probablement le fait d'impuretés.

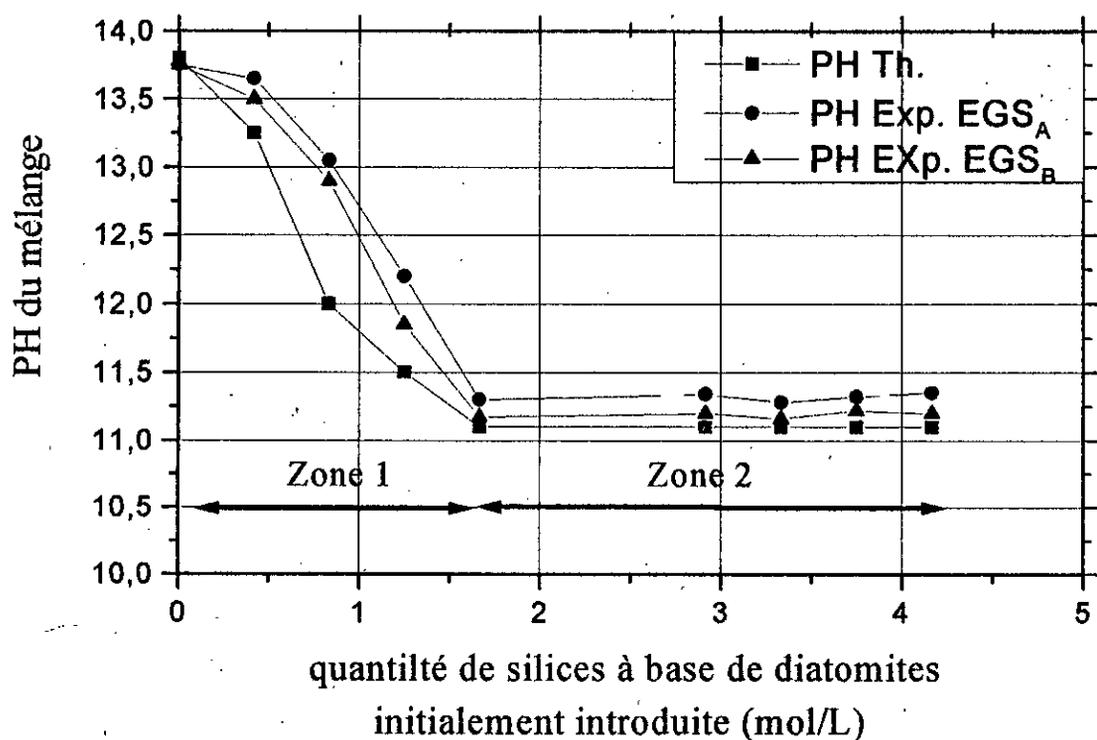


Figure IV. 2a : Evolution du PH en fonction de la quantité de diatomites de Sig introduite initialement (mol/L)

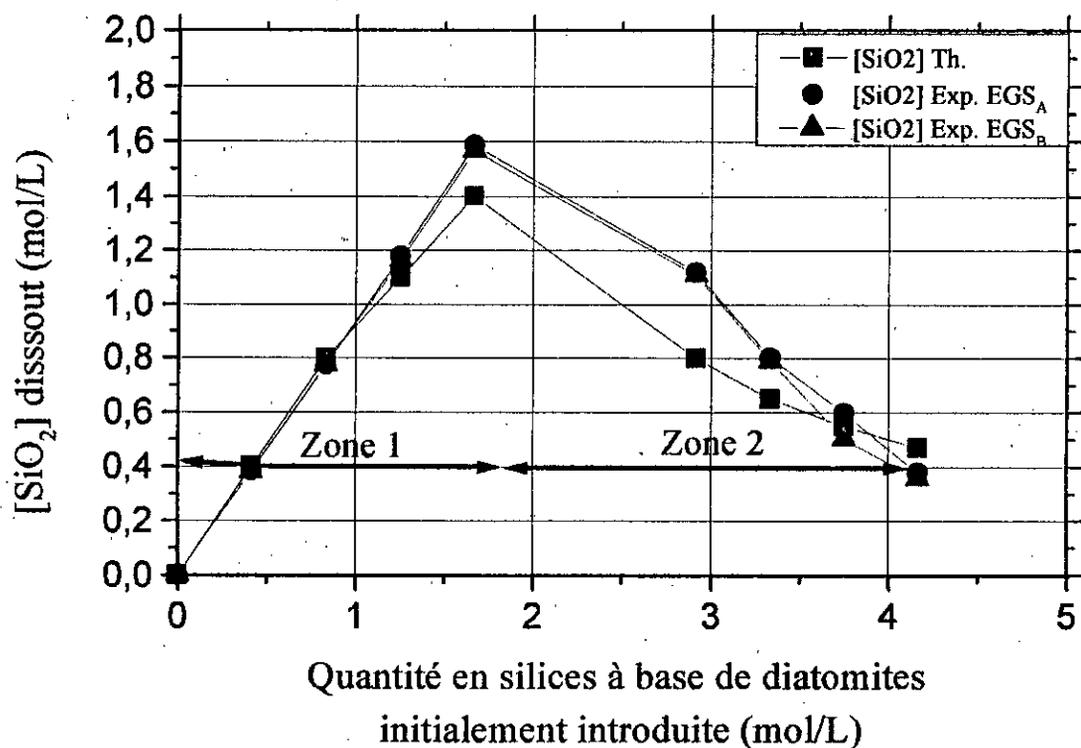


Figure IV. 2b : Evolution de la quantité de silice dissoute en fonction de celle de diatomites de Sig introduite

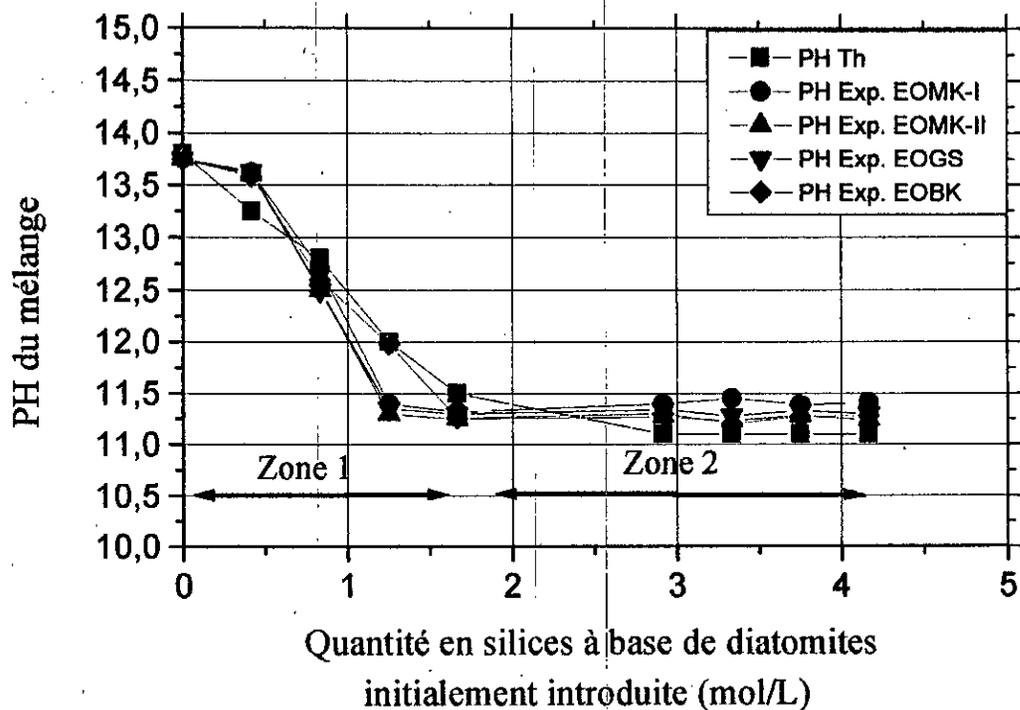


Figure IV. 3a : Evolution du pH en fonction de la quantité de diatomites de Ouillis

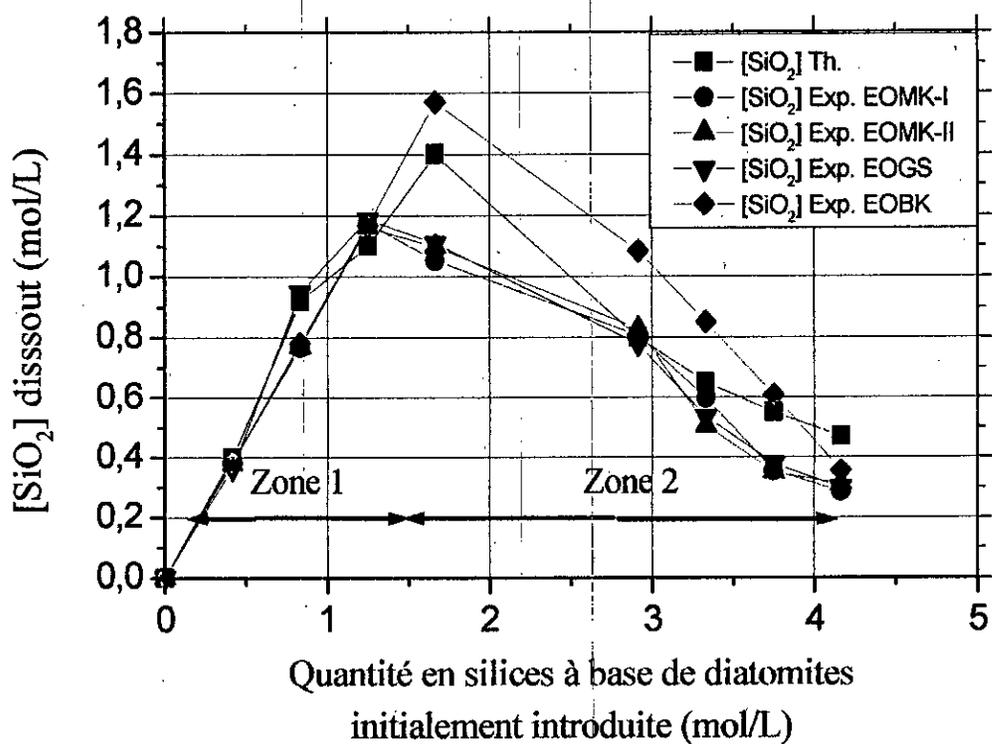
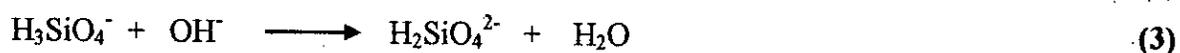
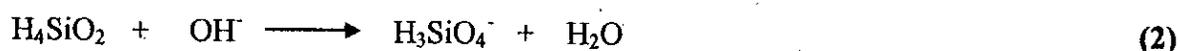


Figure IV. 3b : Evolution de la quantité de silice dissoute en fonction de la quantité de diatomites de Ouillis introduite

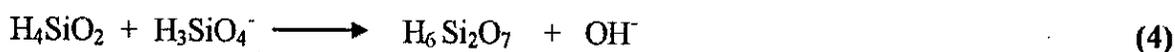
Les courbes des figures IV.2a, IV.3a, IV.2b et IV.3b indiquent l'évolution du PH du mélange et de la concentration en silice dissoute par rapport à la quantité en extrait de silice à base de diatomites initialement introduite. Il apparaît dans ces courbes deux zones bien distinctes selon la quantité de silice initiale introduite. La zone 1, correspond à la dissolution la plus élevée en silice introduite. Cette dissolution s'accompagne par une diminution de PH, c'est-à-dire une consommation élevée en ions hydroxydes, lorsque la quantité de silice introduite croît [4,58]. La dissolution de la silice suit les réactions



la réaction d'ionisation des espèces silicatées



et la réaction de condensation des espèces silicatées



Les équilibres d'ionisation (2), (3) et de condensation (4) entraînent une consommation du monomère neutre formé selon la réaction de dissociation (1) provoquant ainsi une diminution du PH. La zone 2, correspond à une dissociation partielle de la silice introduite. Elle se traduit par une diminution de la quantité de silice dissoute lorsque la quantité introduite en silice initiale croît. Il y'a par conséquent coexistence entre la solution et un solide non dissout (silice résiduel- le) [4,58]. Comme le PH est approximativement constant dans cette partie, la quantité d'ions hydroxydes restant pour dissoudre la silice est de plus en plus faible provoquant ainsi la diminution de la quantité en silice dissoute. En outre, on peut relever que les concentrations maximales en $[\text{SiO}_2]$ dissoute sont respectivement de 1,56 ; 1,57 et 1,58 mol/L pour les extraits en silice à base de diatomites EGS_B, EOBK et EGS_A. D'autre part, ces concentrations correspondent respectivement à 1,16, 1,17 et 1,18 mol/L pour les extraits en silice à base de diatomites EOMK-II, EOMK-I et EOGS. Ces valeurs coïncident avec ceux rapportés par la bibliographie [4,58,59]. Cependant dans notre cas, il faut noter que la dissolution de la silice de diatomites n'est pas totalement atteinte. En effet, il en résulte de cette dissolution le plus souvent un résidu.

IV.2- Caractérisation rhéologique des solutions de silicates de sodium

Cette caractérisation vise l'identification du comportement rhéologique des solutions de silicates sodium synthétisé à base de nos diatomites.

IV.2.1- Protocole opératoire

Un volume de solution de silicates de sodium est introduit dans le cylindre extérieur du rhéomètre de type low shear 40 et de marque CONTRAVES à cylindre coaxiaux. Pour chaque solution de silicate de sodium, les mesures regroupées par gisement sont rapportées par les tableaux IV.4 et IV.5 [60].

Tableau IV. 4 : Viscosités des solutions de Na_2SiO_3 obtenues à base des diatomites de Sig

Vitesse de cisaillement (s^{-1})	Viscosité η (Pa. s) des solutions de Na_2SiO_3 à différents taux de cisaillement	
	EGS _A T= 18,2°C	EGS _B T= 17°C
10^{-3}	$9,72.10^{-1}$	1,05
2.10^{-3}	$5,07.10^{-1}$	$5,28.10^{-1}$
5.10^{-3}	$2,28.10^{-1}$	$2,19.10^{-1}$
10^{-2}	$1,09.10^{-1}$	$1,18.10^{-1}$
2.10^{-2}	$6,55.10^{-2}$	$6,76.10^{-2}$
5.10^{-2}	$3,04.10^{-2}$	$3,55.10^{-2}$
10^{-1}	$2,07.10^{-2}$	$2,32.10^{-2}$
2.10^{-1}	$1,37.10^{-2}$	$2,00.10^{-2}$
5.10^{-1}	$8,44.10^{-3}$	$1,31.10^{-2}$
1	$7,18.10^{-3}$	$1,09.10^{-2}$
2	$6,86.10^{-3}$	$9,40.10^{-3}$
5	$6,54.10^{-3}$	$8,23.10^{-3}$
10	$6,12.10^{-3}$	$8,02.10^{-3}$
20	$6,07.10^{-3}$	$7,76.10^{-3}$

Tableau IV. 5 : Viscosités des solutions Na_2SiO_3 obtenues à base des diatomites de Ouillis

Vitesse de cisaillement (s^{-1})	Viscosité η (Pa. s) des solutions Na_2SiO_3 à différents taux de cisaillement.			
	EOMK-I T = 16°C	EOMK-II T= 16 °C	EOGS T = 16,7°C	EOBK T= 18,7°C
10^{-3}	$9,72.10^{-1}$	$5,49.10^{-1}$	1,05	1,22
2.10^{-3}	$5,07.10^{-1}$	$2,74.10^{-1}$	$5,28.10^{-1}$	$6,12.10^{-1}$
5.10^{-3}	$2,11.10^{-1}$	$1,09.10^{-1}$	$2,19.10^{-1}$	$2,45.10^{-1}$
10^{-2}	$1,05.10^{-1}$	$5,49.10^{-2}$	$1,14.10^{-1}$	$1,26.10^{-1}$
2.10^{-2}	$5,70.10^{-2}$	$3,38.10^{-2}$	$6,34.10^{-2}$	$6,97.10^{-2}$
5.10^{-2}	$2,70.10^{-2}$	$1,60.10^{-2}$	$3,38.10^{-2}$	$3,46.10^{-2}$
10^{-1}	$1,47.10^{-2}$	$1,14.10^{-2}$	$2,11.10^{-2}$	$2,11.10^{-2}$
2.10^{-1}	$1,16.10^{-2}$	$7,39.10^{-3}$	$1,47.10^{-2}$	$1,47.10^{-2}$
5.10^{-1}	$8,44.10^{-3}$	$6,33.10^{-3}$	$1,35.10^{-2}$	$1,14.10^{-2}$
1	$7,39.10^{-3}$	$5,91.10^{-3}$	$1,16.10^{-2}$	$1,05.10^{-2}$
2	$6,97.10^{-3}$	$4,75.10^{-3}$	$1,16.10^{-2}$	$9,50.10^{-3}$
5	$5,91.10^{-3}$	$4,85.10^{-3}$	$1,13.10^{-2}$	$9,92.10^{-3}$
10	$5,91.10^{-3}$	$5,28.10^{-3}$		$9,40.10^{-3}$
20	$6,12.10^{-3}$	$5,22.10^{-3}$		$9,34.10^{-3}$

IV.2.2- Résultats et discussion

Le comportement rhéologique des solutions de silicates de sodium est rapporté par les rhéogrammes des figures IV. 4 et IV. 5. Ces rhéogrammes montrent, pour l'ensemble des solutions de silicates de sodium synthétisé à base d'extraits en silice de diatomites, un même comportement rhéologique. En outre, il apparaît sur ces rhéogrammes deux zones distinctes pour les taux de cisaillement imposé. Il faut relever qu'à des taux élevés de cisaillement imposé, les viscosités apparentes de ces solutions de silicates tendent vers celle d'un fluide Newtonien. Enfin et à de faibles taux de cisaillements, le comportement de ces solutions paraît pseudo-plastique conformément à la « loi puissance » D'OSTWALD-DE WEALE [34,35].

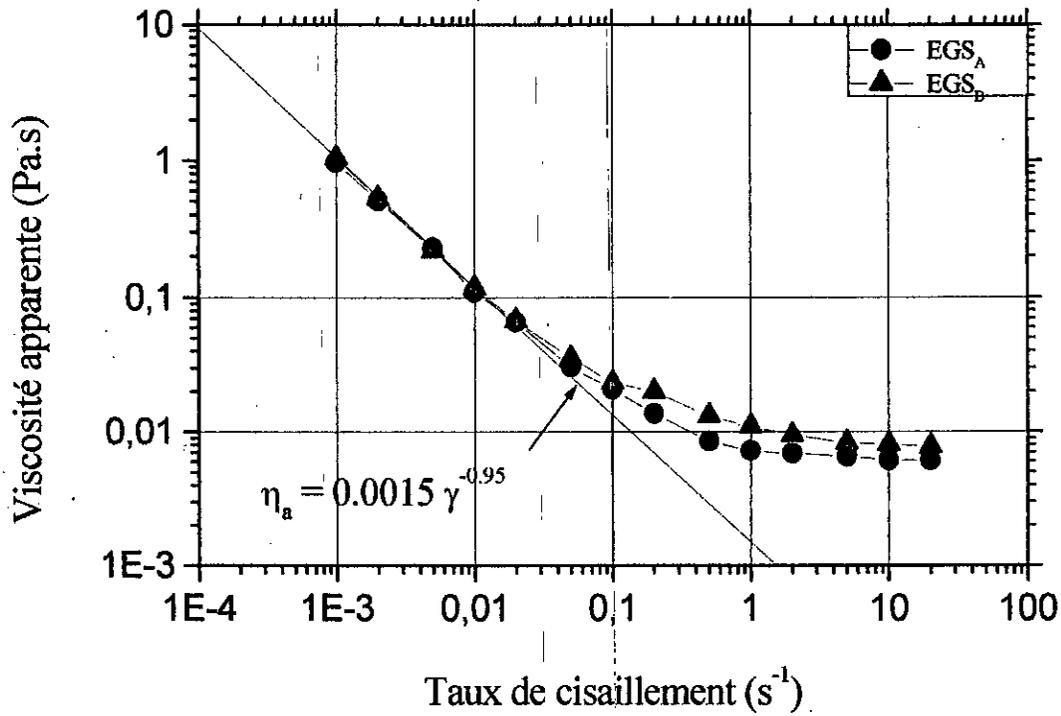


Figure IV . 4 : Comportement rhéologique des solutions de Na₂SiO₃ à base de diatomites de Sig.

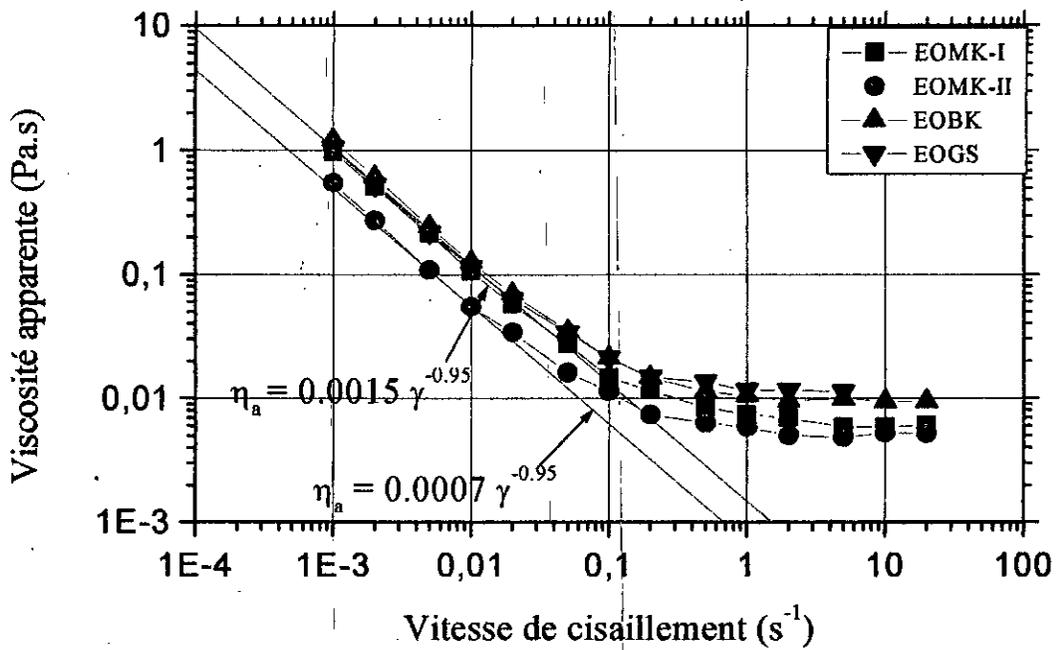


Figure IV . 5 : Comportement rhéologique des solutions de Na₂SiO₃ à base de diatomites de Ouillis

La viscosité apparente, décroît progressivement lorsque la vitesse de cisaillement γ augmente. Ce comportement est parfois appelé rhéofluidifiant. Enfin, il est constaté que la courbe d'écoulement ne devient linéaire que pour les grandes valeurs de vitesse de cisaillements γ [34]. Pour de fortes vitesses de cisaillement, la viscosité apparente des silicates de sodium obtenu tend vers une valeur limite. Dans la plus part des cas, cette valeur limite est la viscosité Newtonienne du solvant. On peut en déduire que les solutions de silicates de sodium obtenues ont une viscosité Newtonienne. En effet, la viscosité apparente $\eta_a = k \gamma^{n-1}$ décroît lorsque la vitesse de cisaillement γ croît puisque $n < 1$. Les valeurs de k , n et η_a sont rapportées dans les tableaux IV.6 et IV.7.

Tableau IV. 6 : Valeurs de k , n et η_a de Na_2SiO_3 à base de diatomites de Sig

Echantillons d'extraits de diatomites de Sig	n	k	η_a (Pa.s)
EGS _A	0,05	0,0015	7.10^{-3}
EGS _B	0,05	0,0015	6.10^{-3}

Tableau IV. 7 : Valeurs de k , n et η_a de Na_2SiO_3 à base de diatomites de Ouillis

Echantillons d'extraits de diatomites de Ouillis	n	k	η_a (Pa.s)
EOMK-I	0,05	0,0015	10.10^{-3}
EOMK-II	0,05	0,0007	9.10^{-3}
EOGS	0,05	0,0015	6.10^{-3}
EOBK	0,05	0,0015	5.10^{-3}

IV.3 - Elaboration de silices de précipitation à base de silicates de sodium obtenus

Les solutions ont été acidifiées par ajout régulier de petite quantité d'acide chlorhydrique [3,4] jusqu'à précipitation totale des silices. Le schéma de procédé est illustré par la figure IV.6. Les silices de précipitation obtenues à base des extraits EGS_A, EGS_B, EOMK-I, EOMK-II, EOGS et EOBK sont respectivement dénommées PEGS_A, PEGS_B, PEOMK-I, PEOMK-II, PEOBK et PEOGS

IV.3.1- Procédure expérimentale

10 mL de solution de silicate de sodium de synthèse sont introduites dans un bêcher. L'ajout d'acide s'effectue à l'aide d'une burette par incrément de 0,5 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 10 % jusqu'à précipitation entière de la silice du contenu. Tout au long de l'acidification, la solution est manuellement agitée.

La mesure du pH a été effectuée avec une électrode combinée WTW (PH/mV de Terrain WTW197). Le pH mètre a été calibré à l'aide de trois solutions de références de pH égal à 7, 10 et 12. Le pH de la silice de précipitation ainsi obtenue 9 et 11, est ajusté jusqu'à pH neutre. Ensuite, cette silice de précipitation résultante est mise dans un flacon en polyvinyle pour subir le processus de vieillissement 7 jours durant. Après quoi, le pH du mélange devient compris entre 8 et 9. Enfin, la silice de précipitation est séparée par filtration, lavée à l'eau distillée jusqu'à pH neutre et séchée à une température modérée de 60°C [61]. Les fragments compacts de silice de précipitation sont réduits en poudre manuellement à l'aide d'un mortier en céramique et séchés à 105°C. Les rendements massiques en silice de précipitation et en résidus sont rapportés par les tableaux IV. 8a - IV. 8b - IV. 9a - IV. 9b - IV. 9c et IV. 9d.

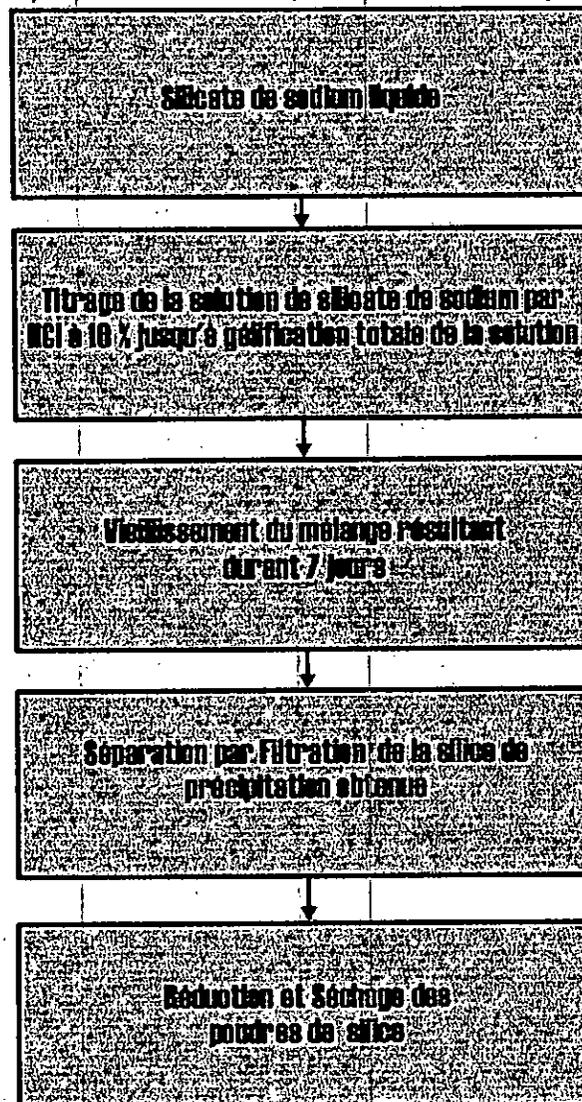


Figure IV. 6 : Schéma du procédé de préparation de la silice de précipitation.

Tableau IV. 8a : Rendement des essais préliminaires en silices de précipitation et en résidus à base de diatomite de Sig GS_A

Quantité de SiO ₂ Introduite		EGS _A	P EGS _A	P EGS _A	Résidu	Résidu
(g)	(mole/L)	(g)	(g)	(%)	(g)	(%)
1	0,416	1,085	0,630	58,37	0,082	7,55
2	0,833	2,170	1,412	65,06	0,146	6,75
3	1,250	3,250	1,482	45,59	0,179	5,52
4	1,666	4,340	2,931	67,53	0,211	4,86
7	2,916	7,590	3,171	41,89	4,303	56,69
8	3,333	8,680	3,301	38,02	6,548	75,44
9	3,750	9,760	2,983	30,56	8,191	84,01
10	4,166	10,850	3,322	30,61	9,773	90,82

Tableau IV. 8b : Rendement des essais préliminaires en silices de précipitation et en résidus à base de diatomite de Sig GS_B

Quantité de SiO ₂ Introduite		EGS _B	P EGS _B	P EGS _B	Résidu	Résidu
(g)	(mole/L)	(g)	(g)	(%)	(g)	(%)
1	0,416	1,080	0,521	49,32	0,092	8,58
2	0,833	2,147	0,997	46,42	0,151	7,01
3	1,250	3,220	1,023	31,77	0,221	6,86
4	1,666	4,295	2,865	66,70	0,255	5,93
7	2,916	7,517	2,993	39,83	4,656	61,93
8	3,333	8,590	3,204	37,30	6,556	76,286
9	3,750	9,665	3,471	36,00	8,365	86,586
10	4,166	10,739	3,108	28,94	9,819	91,43

Tableau IV. 9a : Rendement des essais préliminaires en silices de précipitation et en résidus à base de diatomite de Ouillis OMK-I

Quantité de SiO ₂ Introduite		EOMK-I	PEOMK-I	PEOMK-I	Résidu	Résidu
(g)	(mole/L)	(g)	(g)	(%)	(g)	(%)
1	0,416	1,080	0,559	51,75	0,091	8,45
2	0,833	2,161	1,297	60,01	0,168	7,77
3	1,250	3,242	2,065	63,69	0,190	5,86
4	1,666	4,323	2,120	49,03	2,731	63,18
7	2,916	7,566	3,089	40,82	5,471	72,30
8	3,333	8,647	3,310	38,27	7,098	82,08
9	3,750	9,728	2,971	30,55	8,807	90,72
10	4,166	10,809	2,748	25,42	10,067	93,31

Tableau IV. 9b : Rendement des essais préliminaires en silices de précipitation et en résidus à base de diatomite de Ouillis OMK-II

Quantité de SiO ₂ Introduite		EOMK-II	PEOMK-II	PEOMK-II	Résidu	Résidu
(g)	(mole/L)	(g)	(g)	(%)	(g)	(%)
1	0,416	1,095	0,763	69,68	0,099	9,02
2	0,833	2,191	1,632	62,06	0,168	7,66
3	1,250	3,286	1,792	74,13	0,229	6,97
4	1,666	4,381	3,027	69,08	1,342	30,63
7	2,916	7,668	3,425	44,65	5,491	71,615
8	3,333	8,763	3,215	36,68	7,436	84,615
9	3,750	9,858	3,408	34,56	8,936	90,855
10	4,166	10,954	3,102	28,32	10,142	92,57

Tableau IV. 9c : Rendement des essais préliminaires en silices de précipitation et en résidus à base de diatomite de Ouillis OGS

Quantité de SiO ₂ Introduite		EOGS	PEOGS	PEOGS	Résidu	Résidu
(g)	(mole/L)	(g)	(g)	(%)	(g)	(%)
1	0,416	1,193	0,611	51,23	0,144	12,08
2	0,833	2,86	1,842	64,41	0,148	5,16
3	1,250	3,579	2,501	69,89	0,181	5,03
4	1,666	4,773	3,452	72,25	1,598	33,47
7	2,916	8,353	3,085	36,92	6,125	73,32
8	3,333	9,546	3,329	34,87	8,017	83,97
9	3,750	10,739	3,150	29,33	9,755	90,83
10	4,166	11,933	2,803	23,48	11,080	92,84

Tableau IV. 9d : Rendement des essais préliminaires en silices de précipitation et en résidus à base de diatomite de Ouillis OBK

Quantité de SiO ₂ Introduite		EOBK	PEOBK	PEOBK	Résidu	Résidu
(g)	(mole/L)	(g)	(g)	(%)	(g)	(%)
1	0,416	1,218	0,720	59,12	0,094	7,75
2	0,833	2,436	1,205	49,47	0,154	6,32
3	1,250	3,654	2,110	60,19	0,240	6,58
4	1,666	4,873	3,694	75,81	0,282	5,78
7	2,916	8,528	3,829	44,89	5,358	62,83
8	3,333	9,746	3,432	35,21	7,252	74,40
9	3,750	10,964	2,804	25,57	9,189	83,40
10	4,166	12,180	3,029	24,87	11,143	91,48

IV.3.2 - Résultats et discussion

De l'attaque alcaline des teneurs faibles en silice de diatomites initialement introduite, il en résulte un rendement en silice de précipitation de plus de 60%. Le taux en résidus est faible et est de 7% environ (Voir Tableaux IV.8a à IV .9d). Lorsque cette attaque alcaline est opérée à concentrations élevées en silice de diatomites initialement introduite, le rendement en silice de précipitation et en résidu demeurent variables (Voir tableaux IV .8a à IV .9d). Cela est en adéquation avec les résultats précédents de dissolution des silices. Le tableau IV .10 regroupe les résultats du rendement maximum en silice de précipitation lorsque la teneur en résidu est faible.

Tableau IV. 10 : Rendement en silice de précipitation et en résidu.

Echantillons	EGS _A	EGS _B	EOMK-I	EOMK-II	EOGS	EOBK
Extraits en silice Introduite (g)	4,34	4,29	3,24	3,28	3,57	4,87
Rendement en silice de précipitation (%)	67,53	66,70	63,69	74,13	69,89	75,81
Rendement en résidu (%)	4,86	5,93	5,86	6,97	5,03	5,78

V.4- Caractérisation des silices de précipitations

Pour mieux comprendre le rôle et d'optimiser l'emploi de ces silices amorphes, nous les avons caractérisées par granulométrie laser, par diffraction-RX, par fluorescence-X et par porosimétrie de mercure de poudres.

V.4.1- Analyse par granulométrie laser

Le granulomètre laser utilisé est de marque Malvern de type Mastersizer doté d'une large gamme de mesure allant 0,05 μm à 3500 μm . Les résultats obtenus par gisement sont représentés par les figures IV.7a - IV .7b - IV.8a - IV.8b - IV .8c - IV.8d et regroupés dans les tableaux IV .11 à IV .12.

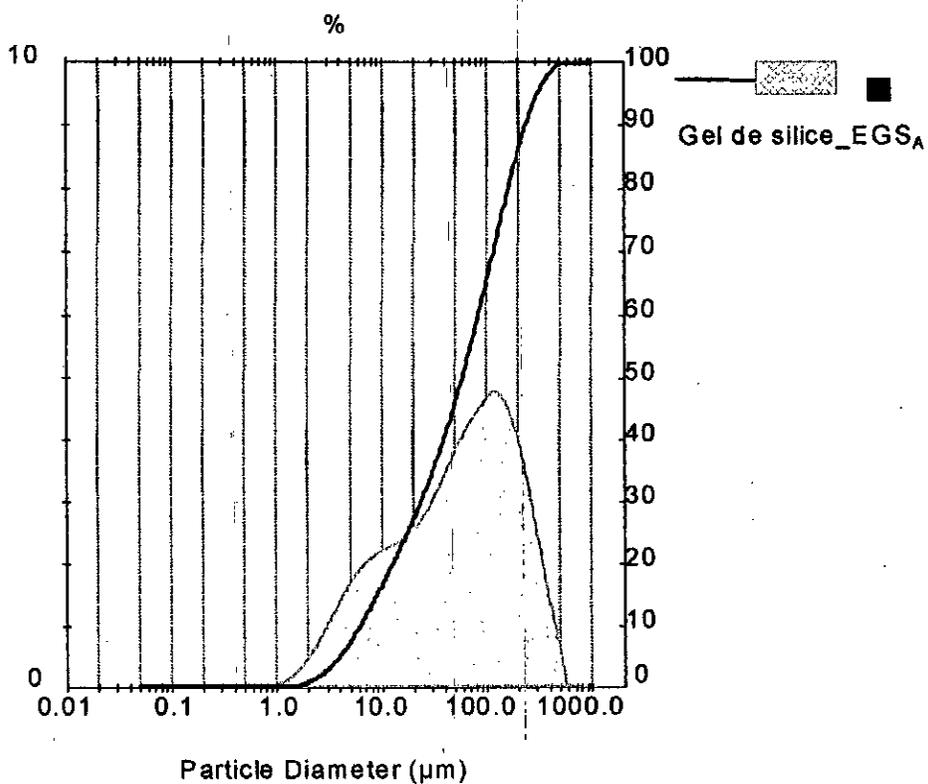


Figure IV. 7a : Analyse granulométrique de la silice de précipitation PEGSA

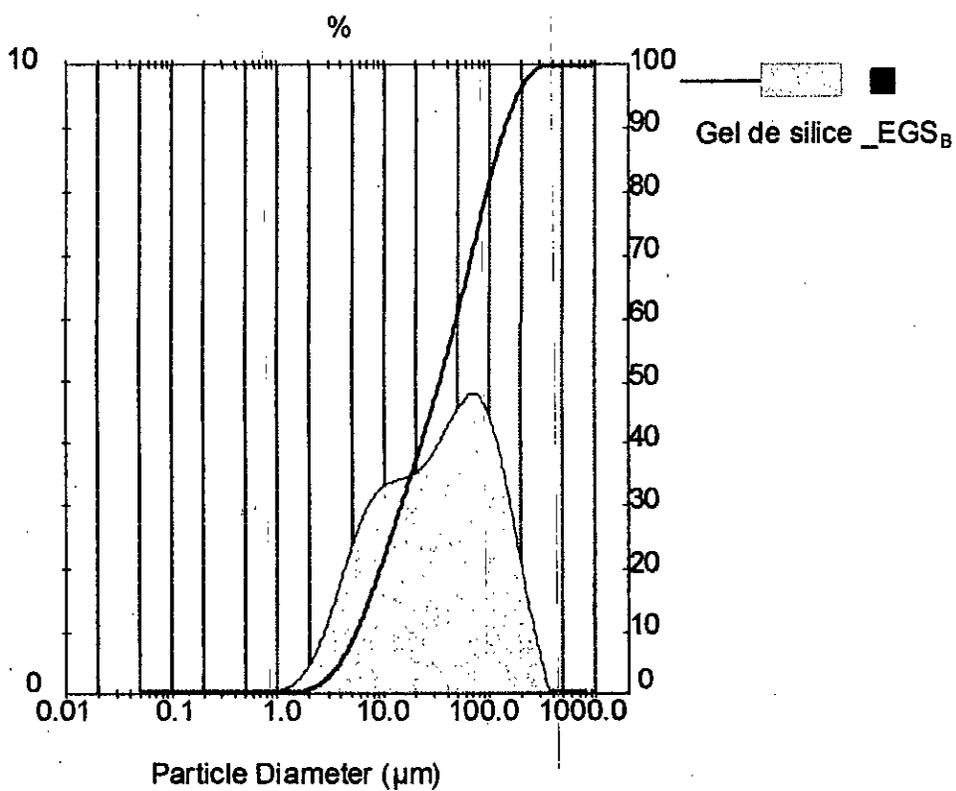


Figure IV. 7b : Analyse granulométrique de la silice de précipitation PEGSB

Tableau IV. 11 : Paramètres granulométriques des silices de précipitation PEGS_A et PEGS_B

Paramètres Echantillons	D (v ; 0,1) Fines Particules (µm)	D (v ; 0,5) Médiane (µm)	D (v ; 0,9) Grosses Particules (µm)	D (4, 3) Diametre Moyen (µm)	Span Span = 1 (T.bonne uniformité)	Gamme Granulométrique (µm)
PGS _A	6,15	58,61	235,99	93,79	3,921	0,78 - 477,1
PGS _B	5,53	34,45	139,14	56,01	3,879	0,78 - 401,68

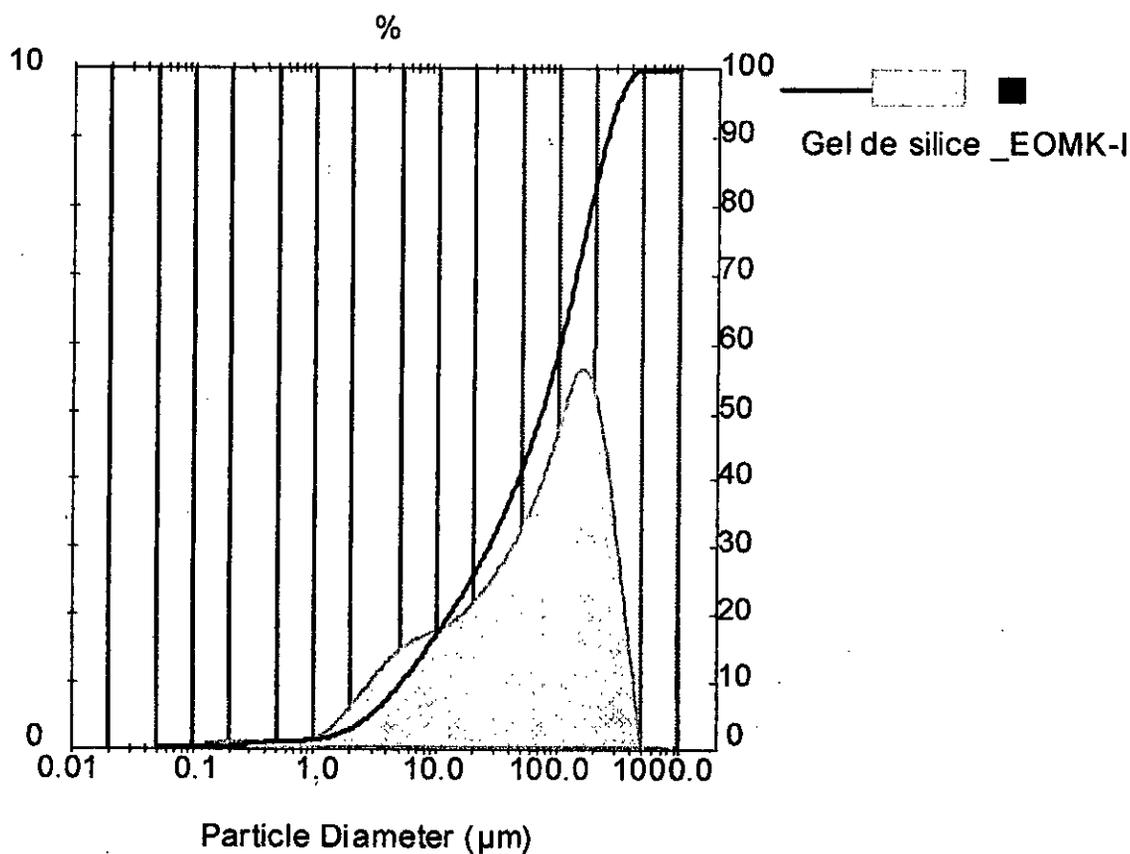


Figure IV. 8a : Analyse granulométrique de silice de précipitation PEOMK-I

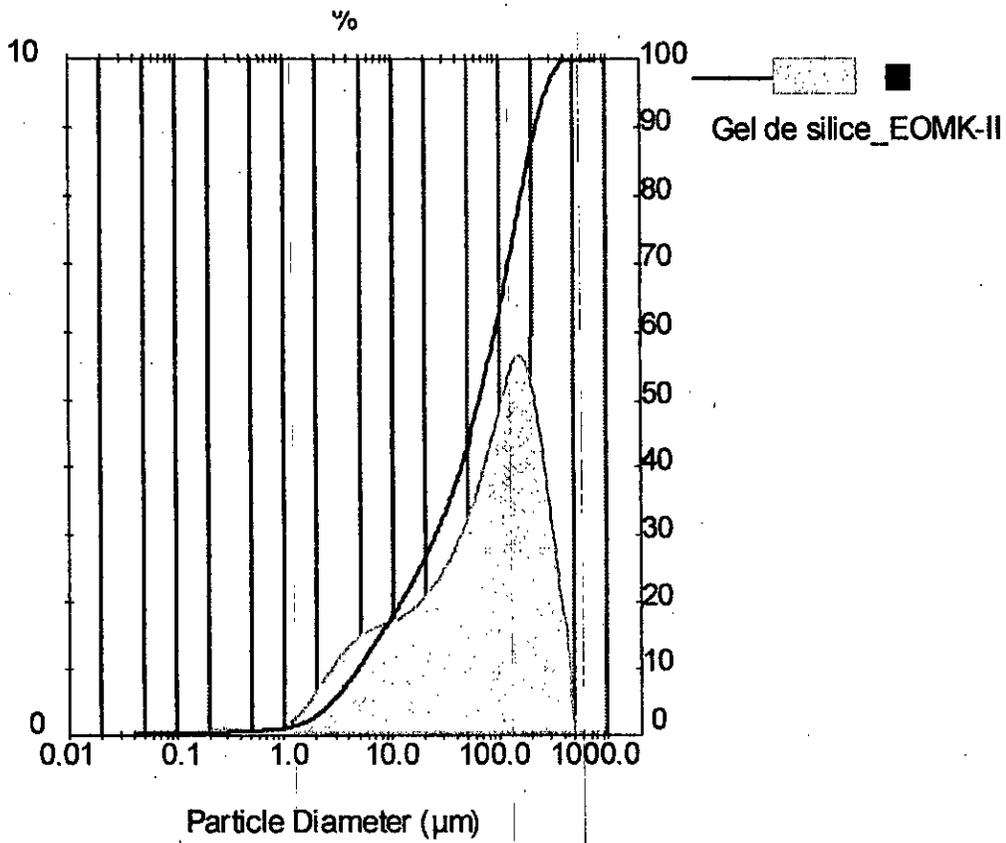


Figure IV. 8b : Analyse granulométrique de silice de précipitation PEOMK-II

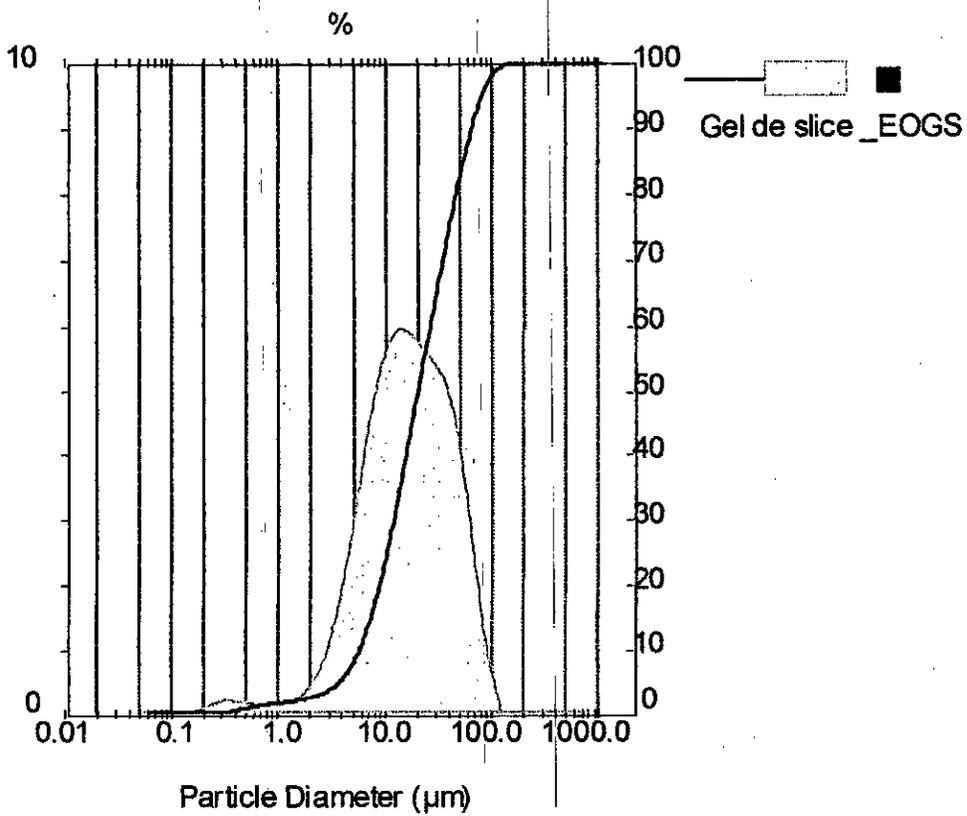


Figure IV. 8c : Analyse granulométrique de silice de précipitation PEOGS

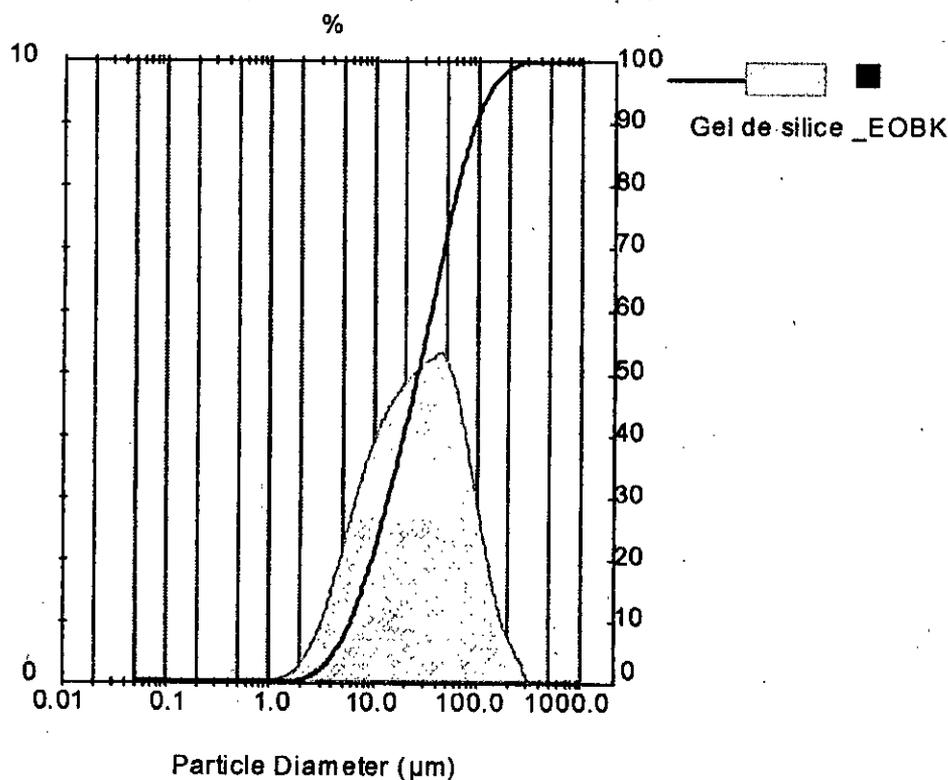


Figure IV. 8d : Analyse granulométrique de silice de précipitation PEOBK

Tableau IV. 12 : Paramètres granulométriques de silice de précipitation de PEOMK-I, PEOMK-II, PEOGS et PEOBK

Paramètres Echantillons	D (v ; 0,1) Fines Particules (µm)	D (v ; 0,5) Médiane (µm)	D (v ; 0,9) Grosses Particules (µm)	D (4, 3) Diametre Moyen (µm)	Span Span = 1 (T.bonne uniformité)	Gamme Granulométrique (µm)
POMK-I	5,34	73,30	248,28	102,87	3,314	0,05 - 409,45
POMK-II	5,44	76,07	245,63	105,63	3,27	0,08 - 409,45
POGS	4,66	16,43	52,04	23,20	2,884	0,09 - 103,58
POBK	6,01	26,17	93,04	40,53	3,32	0,78 - 103,58

IV.4.1.1- Résultats et discussion

L'analyse granulométrique révèle que les silices de précipitation des extraits EGS_A, EGS_B, EOMK-I, EOMK-II, EOGS et EOBK sont de fréquence monomodale. Les silice de précipitation des diatomites OGS et OBK présentent une gamme granulométrique se situant entre 0,09 et 103,58 µm. Cela indique que les silices de précipitation obtenues sont constituées de fines particules.

Il est à remarquer également que les valeurs indiquées par le span révèlent que ces silices sont d'une granulométrie bien classées à l'exception des silices de précipitation de Sig. Par

ailleurs, le diamètre moyen de particules [D (4,3)] de ces silices est compris entre 20 et 105 μ m. Cela est supérieur par rapport aux spécifications de la silice amorphe commerce.

IV.4.2- Analyse par diffraction-RX

Le diffractomètre utilisé est de marque Philips PW 1710, à radiation (1,5418 Å) Cu-k α . Les résultats obtenus sont rapportés par les diffractogrammes de la figure IV .9 et le tableau IV .13.

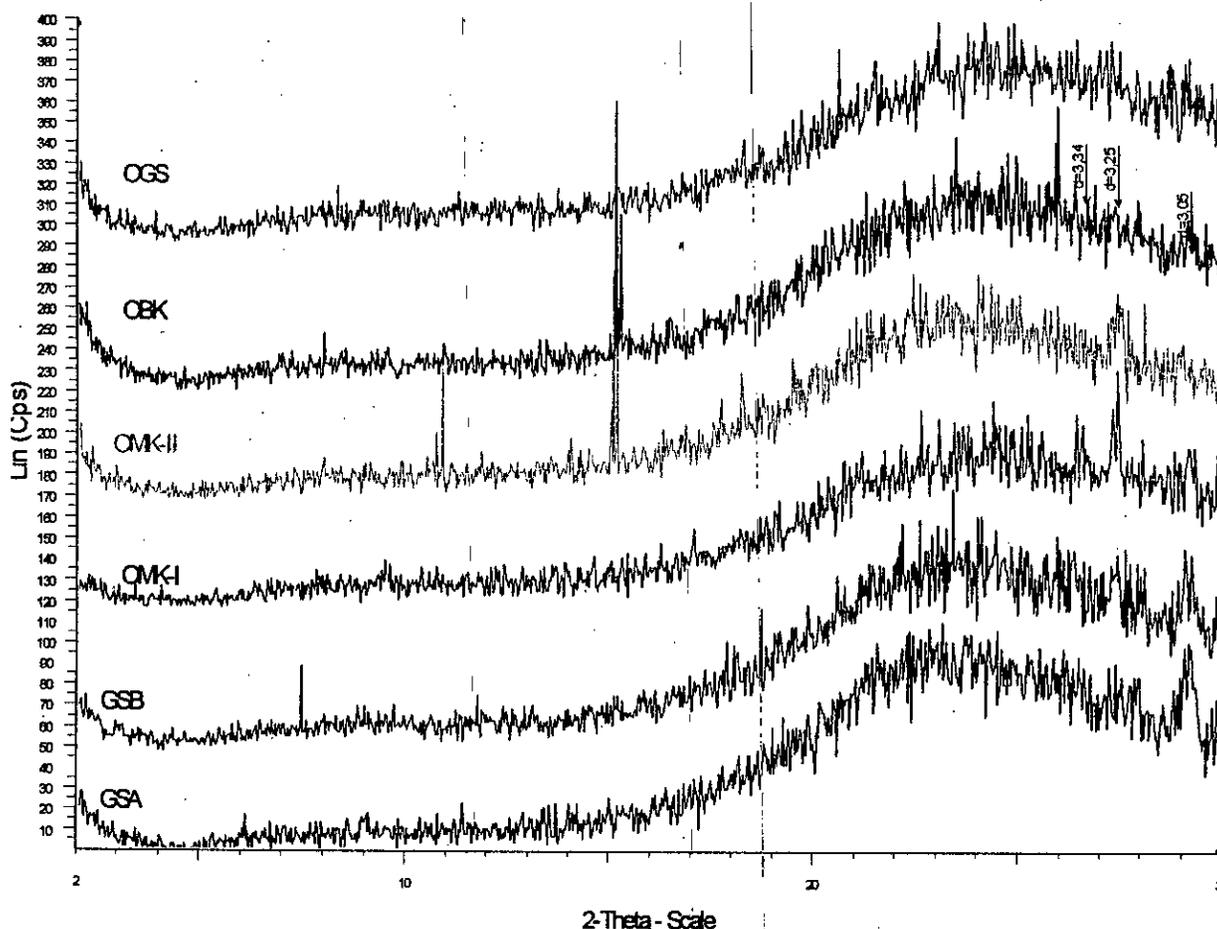


Figure IV .9 : Diffractogramme des silices de précipitation

IV.4.2.1- Résultats et discussion

Les diffractogrammes de la figure IV .9 montrent que les silices de précipitations des diatomites de Sig et de Oullis sont entièrement amorphes. Les minéraux argileux et non argileux comme l'indique le tableau IV .13 sont quasi totalement absents. Quant aux traits verticaux apparaissant en forme de pic, ils seraient attribués aux bruits de fond de l'appareil.

Tableau IV. 13 : Principaux minéraux des silices de précipitation

Echantillons	Minéraux non argileux (%)								Minéraux argileux (%)	
	Quartz	Calcite	Dolomite	Cristobalite	Tridymite	Gypse	Hallite	Silice amorphe	Kaolinite	Halloysite
PGS _A	-	-	-	-	-	-	-	~100	-	-
PGS _B	-	-	-	-	-	-	-	~100	-	-
POMK-I	-	-	-	-	-	-	-	~100	-	-
POMK-II	-	-	-	-	-	-	-	~100	-	-
POGS	-	-	-	-	-	-	-	~100	-	-
POBK	-	-	-	-	-	-	-	~100	-	-

IV.5.3- Analyse par fluorescence-X

La caractérisation par fluorescence-X des silices de précipitation a été menée à l'aide d'un appareil de marque Bruker-AXS, de type SRS-3400. Les résultats obtenus par gisement sont rapportés dans les tableaux IV. 14 aet IV. 14b.

Tableau IV. 14a : Constitution des silices de précipitation de diatomites de Sig

Constituants	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	MnO	Na₂O	K₂O
Echantillons	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
PGS_A	73,91	0,19	0,04	0,12	0,08	0,005	11,57	0,02
PGS_B	81,86	0,14	0,03	0,07	0,06	0,003	7,85	0,01
Constituants	P₂O₅	TiO₂	Cr₂O₃	SO₃	ZrO₂	SrO	Rb₂O	PbO
Echantillons	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
PGS_A	0,013	0,007	0,029	0,03	0,0089	0,0026	<0,001	0,0026
PGS_B	0,015	0,002	0,031	0,02	0,0096	0,0023	<0,001	0,0024
Constituants	ZnO	CuO	NiO	BaO	Cl	V	PAF	Total
Echantillons	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
PGS_A	0,004	0,0035	0,0011	0,004	-	-	14,00	100,01
PGS_B	0,0037	0,001	<0,001	0,0012	-	-	10,00	100,09

Tableau IV. 14b : Constitution des silices de précipitation de diatomites de Ouillis

Constituants Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
POMK-I	71,56	0,25	0,02	0,08	0,04	0,002	13,45	0,02
POMK-II	64,38	0,22	0,04	0,05	0,07	0,011	15,71	0,02
POGS	74,18	2,52	0,05	0,14	0,09	0,008	9,84	0,04
POBK	72,72	1,73	0,12	0,15	0,080	0,025	9,92	0,04
Constituants Echantillons	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	Rb ₂ O (%)	PbO (%)
POMK-I	0,004	0,007	0,026	0,04	0,0088	0,002	<0,001	0,0023
POMK-II	0,001	0,009	0,297	0,04	0,0098	0,0016	<0,001	0,003
POGS	0,000	0,046	0,037	0,02	0,0101	0,002	<0,001	0,0028
POBK	0,005	0,074	0,035	0,03	0,0095	0,0021	0,000	0,0027
Constituants Echantillons	ZnO (%)	CuO (%)	NiO (%)	BaO (%)	Cl (%)	V (%)	PAF (%)	Total (%)
POMK-I	0,0032	0,0016	0,0021	0,019	-	-	14,50	100,03
POMK-II	0,0034	0,0015	0,1699	0,0166	-	-	19,00	100,06
POGS	0,0062	0,0018	0,0078	0,0155	-	-	13,00	100,02
POBK	0,0039	0,0015	<0,001	0,0082	-	-	15,00	99,96

IV.4.3.1- Résultats et discussion

L'analyse des silices de précipitation par fluorescence-X indique que leurs teneurs en SiO₂ est relativement plus faibles par rapport à celles des silices du commerce [13]. Elles sont globalement de 64 à 82%. Parallèlement le composé Na₂O apparaît à des teneurs relativement plus élevées, jusqu'à 16%; ces valeurs élevées proviennent probablement de l'attaque alcaline.

Quant aux teneurs en oxydes métalliques, elles sont comprises entre 0,14 et 2,5% pour Al₂O₃, entre 0,001 et 0,15% pour les autres oxydes minéraux et entre 0,001 et 0,01% pour les métaux lourds. Ces teneurs sont relativement plus faibles par comparaison avec celles des extraits en silices amorphes lessivés et broyés. Nous pouvons conclure que l'attaque alcaline a permis de réduire sensiblement les teneurs en oxydes métalliques et en métaux lourds. A cet égard, on peut signaler que la présence de métaux lourds en forme de traces dans nos extraits de silice amorphe peut parfois avoir un rôle de catalyseur dans l'industrie pharmaceutique[62, 63]. En effet, quelques métaux lourds seraient des oligo-éléments indispensables au bon fonctionnement des divers systèmes enzymatiques et seraient également essentiel pour la croissance et la reproduction [64].

IV.4.4- Porosité de mercure de poudres des silices de précipitation obtenues

Pour déterminer les propriétés physiques et de surfaces spécifiques des silice de précipitation à base de nos diatomites. Nous avons utilisé un porosimètre de type autopore-IV de marque Micromeritics. Les résultats obtenus sont rapportés par les tableaux IV.15a et IV.15b suivants.

Tableau IV. 15a : Propriétés de surface des silices de précipitation PEGS_A et PEGS_B

Echantillons	δ (m ² /g)	d_T (g/mL)	d_a (g/mL)	Φ_v (μ m)	ϕ (%)	V_i (mL/g)
PGS _A	21,50	0,44	1,06	11,35	58,80	1,35
PGS _B	18,22	0,28	0,72	6,25	60,73	2,13

Tableau IV. 15b : Propriétés de surface des silices de précipitation PEOMK-I, OMK-II, PEOGS et POBK

Echantillons	δ (m ² /g)	d_T (g/mL)	d_a (g/mL)	Φ_v (μ m)	ϕ (%)	V_i (mL/g)
POMK-I	8,43	0,47	1,15	11,59	58,92	1,25
POMK-II	15,03	0,47	1,31	11,07	63,98	1,36
POGS	54,29	0,23	0,73	1,44	69,03	3,04
POBK	48,60	0,23	0,79	3,89	70,37	3,02

IV.4.4.1- Résultats et discussion

Il est à constater que nous n'obtenons pas d'amélioration de la surface spécifique ni de la porosité comparativement à celle des extraits en silices amorphes lessivés et broyés. En outre, ces silices de précipitation présentent une densité plus faible ce qui peut expliquer une plus grande pureté. En revanche, nous n'observons pas de modification notable dans la texture poreuse de ces silices. Quant au volume poreux, il est compris entre 1,25 et 3,04 mL/g.

Nous portons dans les histogrammes et figures suivantes les variations des paramètres les plus importants : surfaces spécifique, le volume poreux, bouclés aussi avec la pourcentage en SiO₂, pour les échantillons brut de diatomites, les extraits en silice amorphe, les extraits en silice amorphe lessivés et broyés et les silice de reprécipitation.

En règle générale, la surface spécifique est proportionnelle au volume poreux.

Nous constatons pratiquement le contraire. Ces résultats nous ont intrigués et nous ont amené à tracer différentes courbes et histogrammes pour mettre en évidence ces anomalies.

Les histogrammes sont donnés dans les figures IV. 10 - IV. 11 et IV. 12, montrent l'évolution de la surface spécifique, de la porosité et le pourcentage de SiO₂ en fonction des différentes opérations.

Les courbes donnent la surface spécifique en fonction du pourcentage en SiO₂ sont donnés dans les figures IV.13a - IV.13b - IV. 14a - IV. 14b - IV. 14c - IV.14d, des échantillons bruts, des extraits en silice amorphe, des extraits en silices amorphe lessivés et broyés, et des silice de précipitation n'ont pas permis de montrer que la surface spécifique augmentent avec le pourcentage en SiO₂ sauf pour les diatomites de Ouillis OGS et OBK.

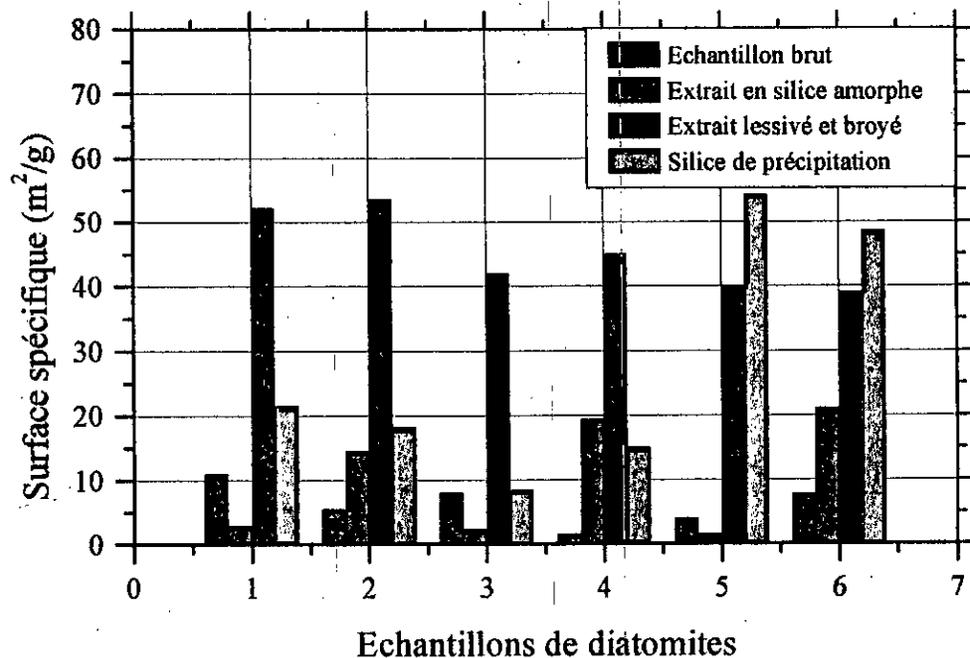


Figure IV. 10 : Evolution de la surface spécifique des diatomites en fonction des différentes opérations

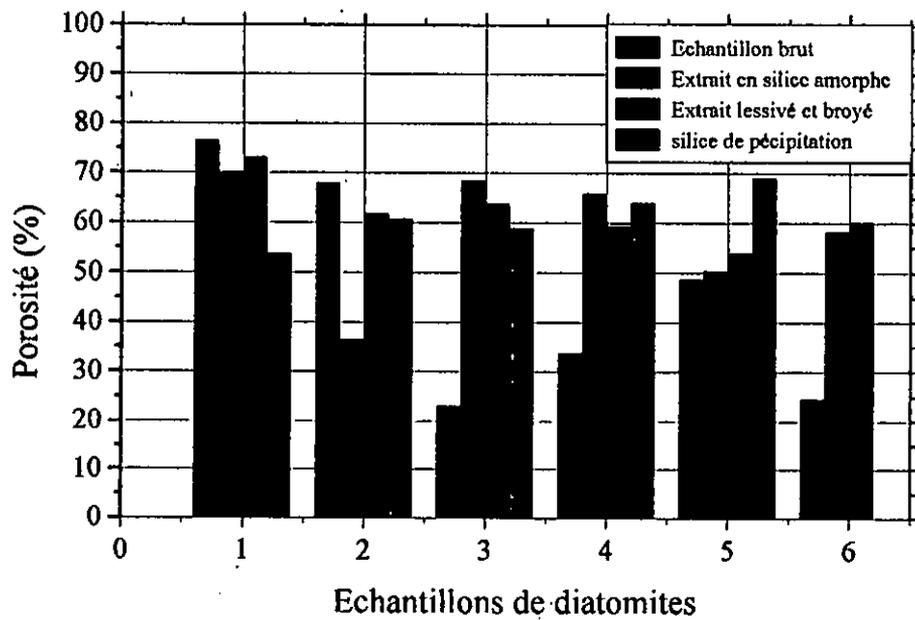


Figure IV. 11 : Evolution de la porosité des diatomites en fonction des différentes opérations

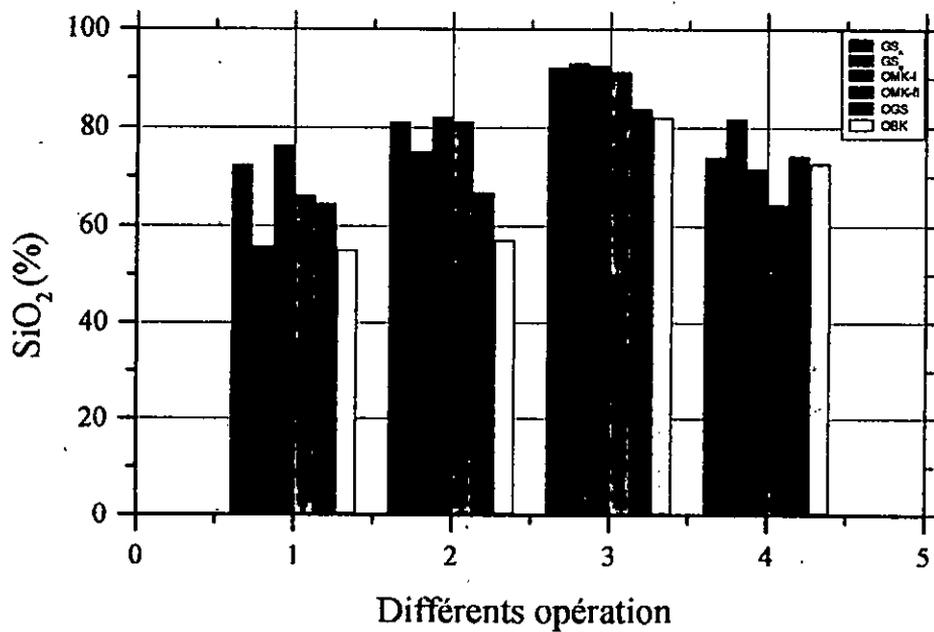


Figure IV.12 : Evolution du pourcentage en SiO₂ dans la diatomite en fonction des différentes opérations

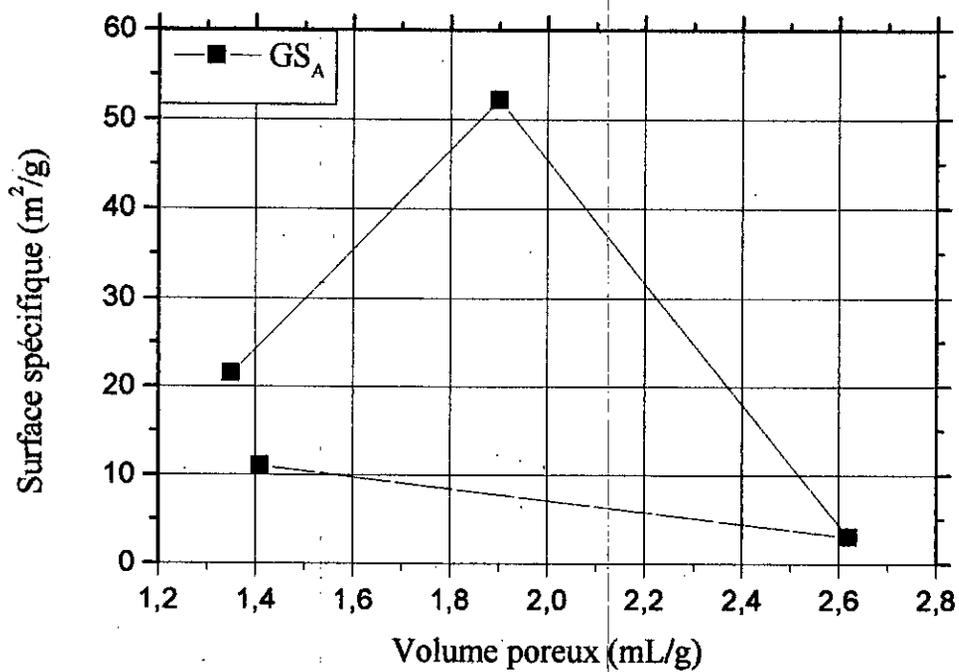


Figure IV. 13a : Evolution de la surface spécifique en fonction du volume poreux de diatomite GS_A

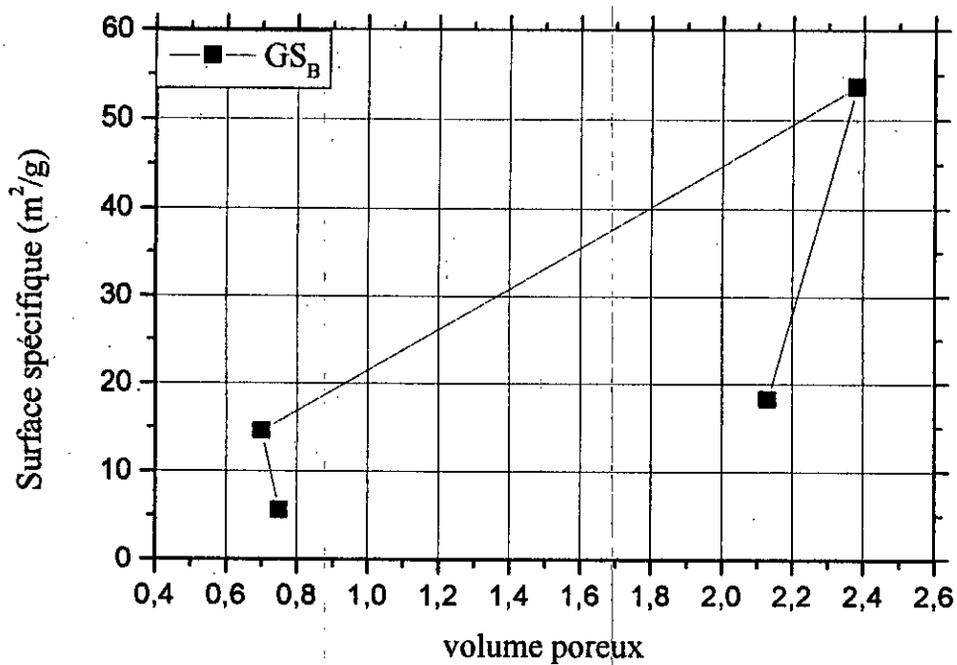


Figure IV. 13b : Evolution de la surface spécifique en fonction du volume poreux de diatomites GS_B

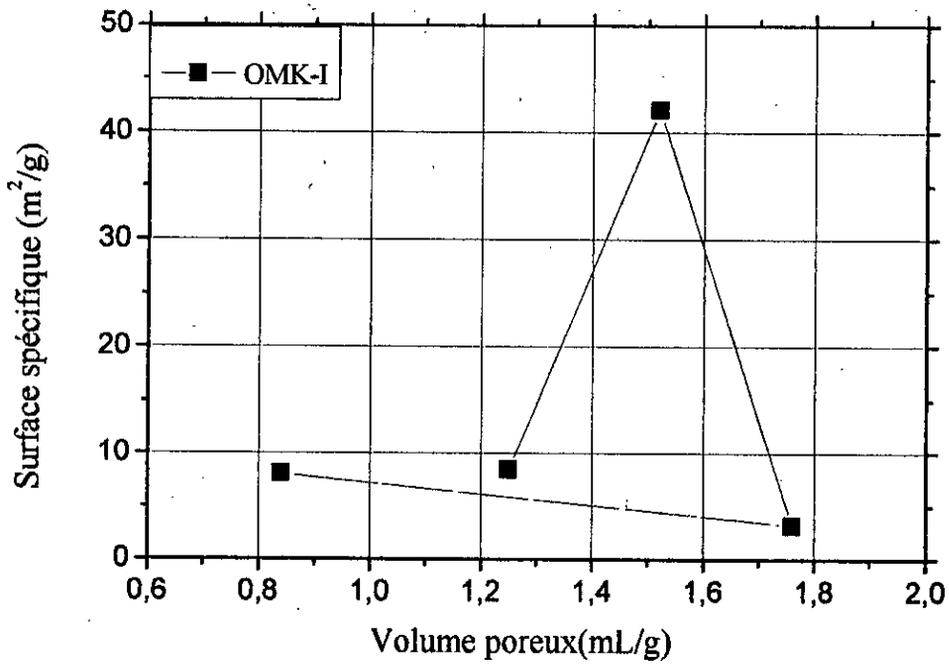


Figure IV. 14a : Evolution de la surface spécifique en fonction du volume poreux de diatomite OMK-I

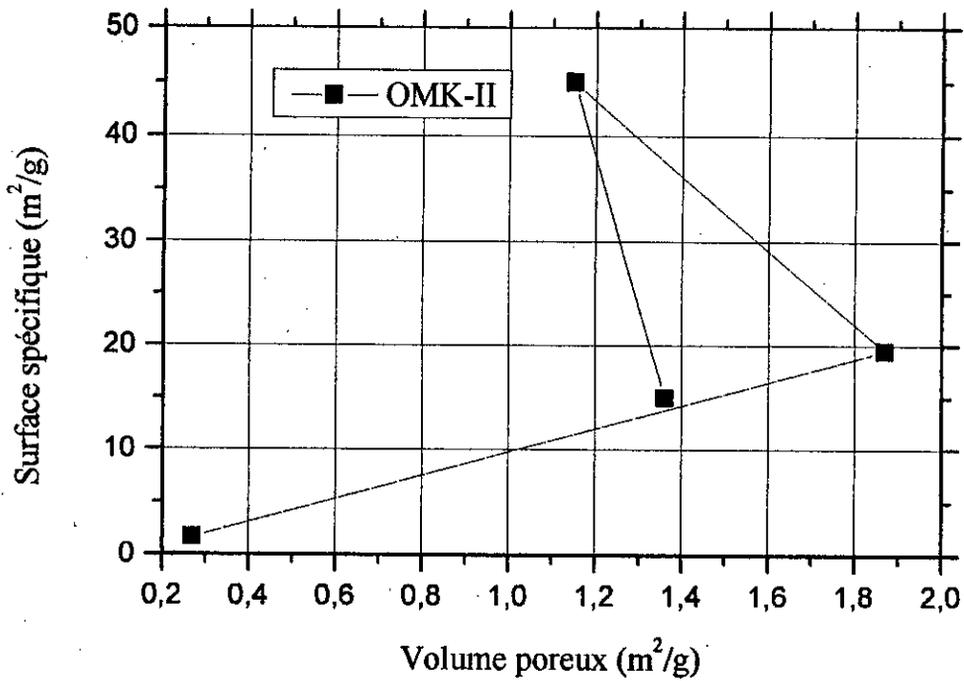


Figure IV. 14b : Evolution de la surface spécifique en fonction du volume poreux de diatomite OMK-II

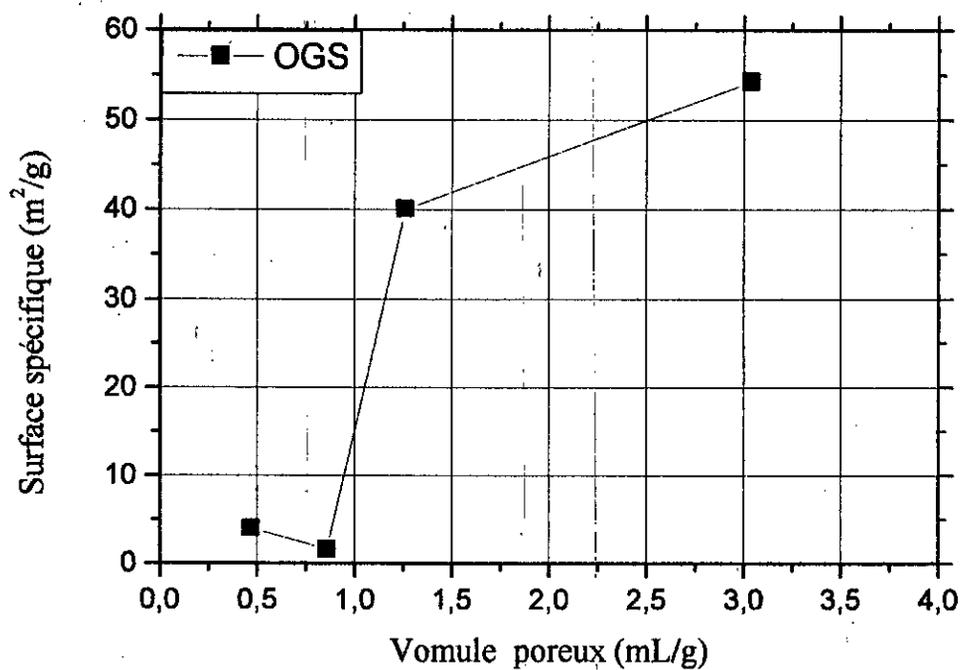


Figure IV. 14c : Evolution de la surface spécifique en fonction du volume poreux de diatomite OGS

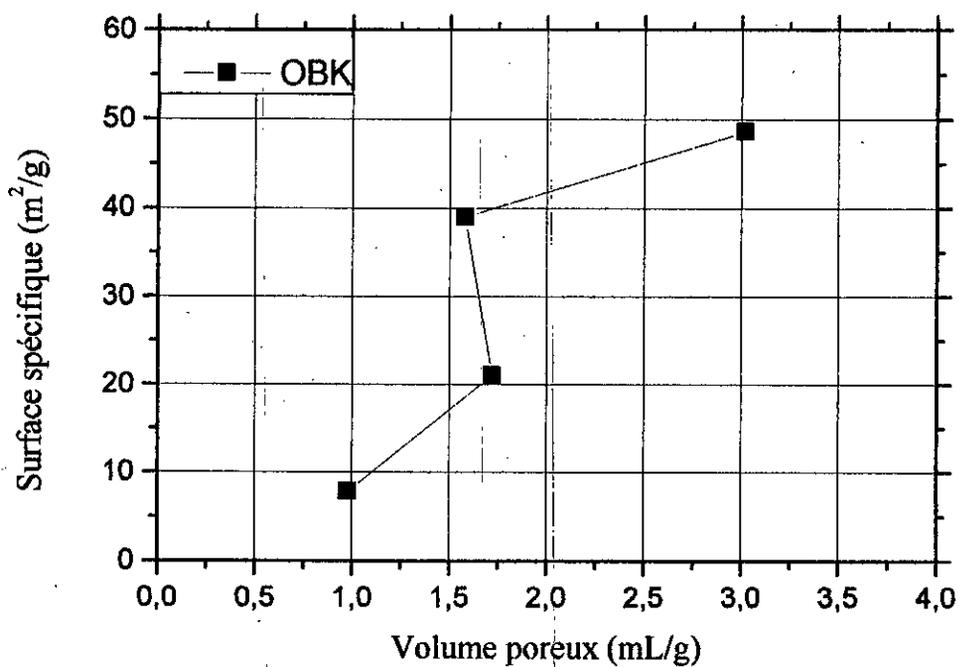


Figure IV. 14d : Evolution de la surface spécifique en fonction du volume poreux de diatomite OBK

Dans la figure IV. 15, nous avons porté toutes les contraintes globalement le même schéma se reproduit augmentation puis diminution de la surface.

Les explications possibles sera amené à emprunter à font qu'une manipulation est insuffisante, cependant l'homethie des courbes appelle une interprétation. Une autre façon de représenter les contraintes est d'en faire une lecture tridimensionnelle permettent peut être de donner un début d'explication

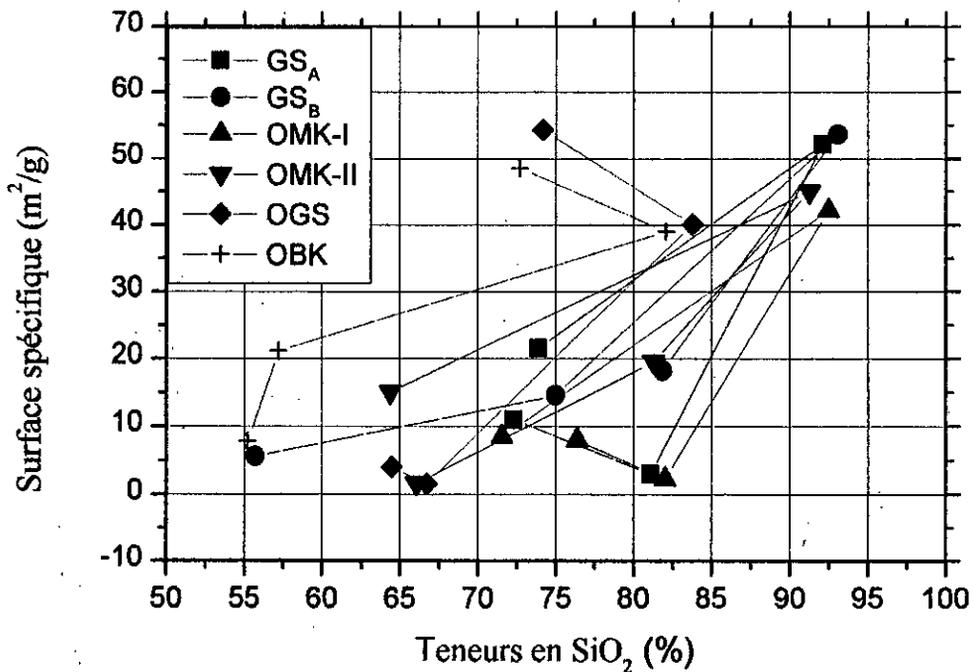


Figure IV. 15 : Evolution de la surface spécifique en fonction des teneurs en SiO₂

IV.5- Conclusions

Les solutions aqueuses de silicates de sodium de synthèse sont des liquides visqueux et collants. Un rendement maximal en silice de précipitation a été atteint pour de faibles quantités de silice de diatomites initialement introduite. Cela peut s'expliquer par la dissolution presque totale de ces silices. Aussi, les silices de précipitation obtenues sont de granulométrie bien classée à l'exception de celles de Sig. La teneur en SiO₂ est comprise entre 64 à 82%. Cela demeure plus faible par rapport à celle de la silice du commerce. Il n'y a pas de modification notable dans la texture poreuse de ces silices. Quant au volume poreux, il reste dans les limites des valeurs rapportées par la bibliographie.

Conclusion

Conclusions

Notre travail avait pour objectif principal la contribution à l'élaboration d'une silice amorphe à partir de la diatomite algérienne.

La première partie a été consacrée à la caractérisation de diatomites naturelles par une variété de techniques d'analyse instrumentales telles la granulométrie laser, la diffraction-RX, la fluorescence-X, l'analyse rhéologique et la porosimétrie de mercure de poudres.

Six (06) échantillons représentatifs de deux gisements différents ont été étudiés en vue de leur conférer les propriétés requises pour l'application envisagée. La caractérisation des diatomites étudiées révèle qu'elles sont constituées en majeure partie de silice amorphe à hauteur de 83 à 98 % et à des teneurs infimes en silice cristalline, tel le quartz finement dispersé dans la phase solide, et en impuretés d'oxydes minéraux. La présence de la silice cristalline limite l'emploi de nos diatomites dans nombre d'industries et en particulier l'industrie pharmaceutique. Cela nous a amené à envisager d'une part, la séparation de la silice cristalline (quartz) des diatomites par le procédé d'extraction solide-liquide, et d'autre part à la purification des extraits en silice amorphe par élimination des impuretés minérales par lessivage intense à l'acide.

L'extraction de la silice amorphe à partir des échantillons de diatomites passe par l'optimisation des paramètres hydrodynamiques qui régissent la séparation. Nous avons montré que pour un rapport massique solide/liquide: 1/30 et un temps de décantation de 2 heures on obtenait la séparation de la silice amorphe de la silice cristalline. Les rendements massiques atteignent 50%. La caractérisation de ces extraits révèle une granulométrie très fine et homogène par rapport aux échantillons bruts considérés, une présence en teneur élevée en phase amorphe avec quasi absence de minéraux argileux et non argileux. La silice cristalline et la calcite, révélées par les diffractogrammes des extraits en silice amorphe sont présentes sous forme de traces. Une diminution remarquable en impuretés d'oxydes minéraux et en métaux lourds est également constatée à l'issue de l'extraction. En outre, le lessivage intense et le broyage des extraits en silice amorphe ont conduit à une granulométrie homogène avec des tailles de particules inférieures à 15 μm , et à l'élimination quasi-totale des minéraux argileux et non argileux.

Dans la deuxième partie, nous avons procédé à la synthèse de solutions de silicates de sodium à base des extraits en silices amorphe lessivés et broyés. Les solutions aqueuses de silicates de sodium obtenues sont des liquides visqueux et collants de couleur marron-noir. La caractérisation rhéologique de ces solutions de silicates de sodium montre qu'à de fortes vitesses de cisaillement imposé, la viscosité de nos solutions de silicates tend vers celle d'un liquide

Newtonien. A de faibles vitesses de cisaillement, le comportement de ces solutions paraît pseudo-plastique conformément à la « loi puissance ». La caractérisation des silices de précipitation obtenues par neutralisation des solutions de silicates de sodium a été effectuée par différentes méthodes d'analyse. L'objectif visant l'élimination entière de la silice cristalline sous forme de quartz a été atteint par le procédé d'extraction solide-liquide. Enfin, nous estimons que nous avons contribué à l'élaboration d'une silice amorphe à base de diatomite algérienne par le procédé d'extraction solide-liquide en vue de sa valorisation en substance auxiliaire pharmaceutique.

L'ensemble des résultats obtenus permet de suggérer plusieurs voies possibles :

- Augmenter le nombre de lessivage acide dans le but d'éliminer la totalité des impuretés et d'oxydes minéraux ;
- Caractérisation par d'autres méthodes spécifiques de la solution de silicate de sodium dans le but de préciser sa nature.

Bibliographie

Références bibliographiques

- [1] A.BERTHOD, M.ROLLET et N.FARAH, *Les silices. I. Propriétés chimiques et physico-chimiques*, *Science Pharma Revue*, S.T.P. PHARMA 5 (3), 176-186, (1989).
- [2] V. LIMOUSIN, *Les excipients et l'utilisation de leurs propriété physico-chimiques pour la formulation des médicaments*, Association Inter chimie (association loi 1906), 1- 4, (1998).
- [3] W. A.PATRICK, *Silica gel and process of making same*, N° 265-761, (1919).
- [4] F. GABORIAUD, *Etude du rôle de l'ion alcalin au cours de la gélification des solutions silico-alcalines déstabilisées par addition d'ions calcium*, Thèse de doctorat, université de Bourgogne, pp.7-9-11-83 (1999).
- [5] R.K.ILER, *The Chemistry of Silica*, Wiley interscience, New York, (1979).
- [6] F. PELLERIN, *Le suivi des matière premières de l'origine à l'emploi*, STP Pharma, Prat. 5, 387-393. (1995).
- [7] N. FARAH, A.BERTHOD et M.ROLLET, *Les silices. II. Substances auxiliaires pharmaceutiques*, *Science Pharma Revue*, S.T.P. PHARMA 5 (3), 262-269, (1989).
- [8] M. AHOLA, P. KORTESUO, I. KANGASNIEMI, J. KIESVAARA et A. YLIURPO, *In vitro release behavior of toremifene citrate from sol-gel processed sintred silica xerogels*, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 25 (8), 955-959, (1999).
- [9] O. ANDRIOLLO, L. MACHURON, J.Y.VIDEAU, C. ABELLI, S. PIOT et D. MULLER, *Approvisionnement pour l'aide humanitaire ou les pays en développement: la qualité du médicament essentiel multi sources*, S.T.P. PHARMA PRATIQUES 7 (6), 412-429, (1997).
- [10] Ullmann's, *Encyclopedia of Chemistry*, 5th, Completely Revised Edition, Vol. A23, pp.607.
- [11] Y. CHEVALLIER, *Silices amorphes synthétiques*, *Technique de l'ingénieur traité génie et procédés chimiques*, J 6020, (1990).

- [12] D.OBERSON-GENESTE, Poussières Minérales et Santé, La silice ou les silices, INERIS, N° 3, 2, (2001).
- [13] RHODIA CHIMIE, *Silice à porosité contrôlée et son procédé d'obtention*, Chambre de Recours de l'Office Européen des Brevets, N° 0407262, 1, 2, (2000).
- [14] M. DUMENT, *Silice - silices spéciales*, *Annuaire des minéraux du Canada*, 48-13, (2000).
- [15] L. A. BELYAKOVA, A.M. VARVARIN, *Surfaces properties of silica gels modified with hydrophobic groups*, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154, 285-294, (1999).
- [16] M. DAOUD, J.E. MARTIN, *The fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, Edition John Wiley & Sons, New York, (1989).
- [17] J.E. MARTIN et D. ADOLF, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 311-339, (1991).
- [18] J.M. RAOULT, B. DEVISE, J.C. GUYOT, M. TRAISNE, *Laboratoire de Pharmacotechnie Industrielle, Mécanisme de gélification et leur application à la formulation des gels*, 1^{er} Congrès, *International de Technologie Pharmaceutique*, pp.54, Paris, (1977).
- [19] J.P. BOILOT, F. CHAPUT, T. GACOIN, M. CANVA, L. MALIER, A. BRUN, Y. LEVY et J.P. GALAUP, *C.R. Académie Sciences Paris*, **322**, 27-43, (1996).
- [20] T. MATSOUKAS, E. GULARI, *Monomer-addition growth with a slow initiation step: A growth model for silica particles from alkoxides*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 132, pp. 13-21, (1989).
- [21] VANDEN. BROECK, *La diatomite (Kieselguhr)*, *Les Diatomées et leurs emplois dans l'industrie*, *Société des Silices fossiles de France*, Paris, pp. 40-73-74, (1948).
- [22] K. OTHMER et J. WILEY, *Interscience Publication Technology, Encyclopedia of Technology*, volum 8, *Fourth edition*, 108-118, (1997).

- [23] B. HAMDI, *Etude physico-chimique de la surface des diatomites*, Thèse de Doctorat, pp. 6-7, USTHB, (1998).
- [24] F. L. Kadey, *Diatomit, Industrial Rocks And Minerals*, Volume I, Society Of Mining Engineers, New York, 1983.
- [25] C.J. KOH, P.C.DAGENAIS, D.C LARSON et A. S. MURER, *Permeability damage in diatomite due to in-situ silica dissolution /precipitation*, Society of Petroleum Engineers, 511-517, (1996).
- [26] O. HADJADJ-AOUL, R. BELABBÈS, S. CHARCHARI, M. BELKADI, Y. COMBRET, J.C. COMBRET, *Chromatographia* , **50**, 728 (1999).
- [27] L.L. DAVIS, in *Mineral Commodity Summaries, 1991*, U.S. Bureau of Mines, Dept. of the Interior, Washington, D.C., p.50, (1991).
- [28] O.HADJADJ-AOUL, *Etude de supports de colonne chromatographiques à base de matériaux locaux algériens*. Thèse de doctorat d'état, ENP, pp.47- 48-49, (2000).
- [29] O. HADJADJ-AOUL, *Rapport mission de prélèvements des échantillons de kieselguhrs dans les gisements de Tallaït et de Ouillis*, ENP, Alger, Mars (2003).
- [30] O. HADJADJ-AOUL, *Rapport mission de prélèvements des échantillons de kieselguhrs dans les gisements de Tallaït et de Ouillis*, ENP, Alger, Février (1993).
- [31] T. ALLEN, N. ROUX, *Etude de structure, Granulométrie, Techniques de l'ingénieur*, P 1040, (1988).
- [32] P. A. WEBB, *Ani introduction to the physical characterization of materials by mercury intrusion porosimetry with emphasis on reduction and presentation of experimental Data*, Micromeritics Instrument Corp. Norcross, Georgia, (2001).
- [33] C.E. CHITOUR, *Physico-chimie des surfaces, L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, 2^{ème} édition augmenté réimpression OPU, pp. 258, (2004).

- [34] N. MIDOUX, *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*, Génie des procédés de l'école de Nancy (TEC et DOC-Lavoisier), pp. 94, 95, (1993).
- [35] P. SHERMAN, *Industrial Rheology*, Academic Press. London & New York, pp.10 (1970).
- [36] M.J. REASOR and J.M. ANTONINI, *Pulmonary responses versus multiples intratracheal instillations of silica in rats*, J. Toxicol. Environ. Health Pt A, 62, 1, 9-21, (2000).
- [37] V.CASTRANOVA and V.VALLYATHAN, *Silicosis and coal worker's pneumoconiosis*, Environ, Health Perspec. Vol. 108, Supp.4. (2000).
- [38] J. LEYBROS et P. FREMEAUX, *Extraction solide-liquide (Aspects théoriques, .Technique de l'ingénieur traité génie et procédés chimiques*, J 2780, (1990).
- [39] J. LEYBROS et P. FREMEAUX, *Extraction solide-liquide (Technique et appareillage) Technique de l'ingénieur traité génie et procédés chimiques*, J 2782, (1990).
- [40] M.ENTAT, *Décantation (Séparation), Technique de l'ingénieur traité génie et procédés chimiques*, A 5450, (1982).
- [41] P. BLAZY et E. JDID, *Décantation (Aspect théorique), Technique de l'ingénieur traité génie et procédés chimiques*, J 3450, (1999).
- [42] F. FERRAG, O. HADJADJ-AOUL, *Extraction et caractérisation de la silice amorphe de la diatomite algérienne*, 1^{er} séminaire sur les polymères et les matériaux, Bejaia, Septembre (2003).
- [43] F. FERRAG, O. HADJADJ-AOUL, M. BELKADI, R.TALAMALI, J.P. CANSELIER, *Extraction et caractérisation de la silice amorphe contenu dans la diatomite algérienne*, 1^{er} Congrès international « Molecular and Crystal Dynamics », Sfax – Tunisie, Mars (2004).
- [44] B. HAMDI, Z KESSAÏSSIA, J. B. DONNET et T. K.WANG, *IGC characterization of surface energy and morphology of two natural fillers : .kieselguhr and bentonite*. Anna. Chim. Sci. Mat, 25, 481-494, (2000).

- [45] A. BOUKERROUI et M. S. OUALI, *Activation d'une bentonite par un sel d'ammonium : Evolution de la capacité d'échange et de la surface spécifique*. Ann. Chim. Sci. Mat. **25**, 583-590, (2000).
- [46] E.G. PRADAS, M.V. SANCHEZ and A.G. CAMPO, Influence of physical chemistry proprieties of an acid -activated bentonite in the bleaching of olive oil, J. Chem. Tech. Biotechnol., **57**, 213-216, (1993).
- [47] D. BOUKADIR, N. BETTAHAR et Z. DERRICHE, *Etude de la synthèse des zéolithes 4A et HS à partir de produits naturels*. Ann. Chim. Sci. Mat. **27**, 1-13, (2002).
- [48] A. ATANASOV, *Nauchni.Tri-Plovdivski Univ.* **12** (3), 67-73 (1974) (Bulg.).
- [49] R. K. ILER, *Silica Chemistry in Nature and Industry*, Chemistry in Australia, 355- 361, (1986).
- [50] L.L. HENCH, *Sol-Gel Silica : Properties, Processing and Technology Transfer*, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A, pp, 24 – 25-45-74 (1998).
- [51] J. LIVAGE, *Les procédé sol-gel, De l'art du feu à la chimie douce*, L'actualité chimique, 4-10, (1997).
- [52] M. PETROV, L. MIKHILEV et Y. KOUKOUCHKINE, *Chimie minérale (traduction française)*, Edition Mir Moscou (1984).
- [53] M. CHA. et K. Y.PARK, Preparation of sodium silicate from clay, Journal of Chemical Engineering of Japan, vol.34, N°2, pp.232, (2001).
- [54] C. DESCHARMES, *Silicate de sodium*, Techniques de l'ingénieur, J6020, (1990).
- [55] C. J. BRINKER et G. W. SCHERER, *The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, pp.99-103-235-357, (1990).
- [56] R. LEBODA, J. SKUBIZEWSKA-ZIEBA, A. DABROWSKI, V. A.TERTYKH, *Effect of aerosil on the hydrothermal modification of porous structure of silica gel adsorbents*, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects : 172, 69-77, (2000).

- [57] R.K. Iler, *Colloidal Components in Solutions of Sodium Silicate*, in *Soluble Silicates*, Falcone, Editor, A: Washing, 95-114, (1982).
- [58] C. COMPARET, "*Etude de l'influence des ions alcalins sur la dissolution de la silice*", DEA Chimie Physique, Université de Bourgogne: Dijon. (1998).
- [59] F. GABORIAUD, D. CHAUMONT, A. NONAT, B. HANQUET et A. CRAIEVICH, *Study of the influence of alkaline ions (Li+, Na+ and K+) on the structure of the silicate entities in silico alkaline sol and on the formation of the silico-calco-alkaline gel*, *Journal of Sol- Gel Science and Technology* **13**, 353- 358, (1998).
- [60] F. FERRAG, O. HADJADJ-AOUL, M. MAHFOUD, *Etude rhéologique de silicate de sodium à base de diatomite algérienne*, 4^{ème} Séminaire de mécanique, Annaba, décembre (2003).
- [61] A. M. SANTOS and W. L. VASCONCELOS, *Obtention of nanostructured silica glass by sol-gel process with incorporation of lead compounds*, *Materials Research*, Vol.2, N°3, 201-204, (1999).
- [62] O. ANDRIOLLO, L. MACHURON, J.Y.VIDEAU, C. ABELLI, S. PIOT et D. MULLER, *Approvisionnement pour l'aide humanitaire ou les pays en développement: la qualité du médicament essentiel multi sources*, S.T.P. PHARMA PRATIQUES 7(6), pp. 412-429, (1997).
- [63] S. PIOT, *Médicament essentiel multi source : étude de stabilité en condition réelles*. Thèse de Doctorat, Université de Clermont I, Faculté de pharmacie, (1997).
- [64] A. VIALA, *Elément de toxicologie*, Lavoisier, Technique & Documentation, pp.317-316-319, (1998).
- [65] C.ALIE, *Synthesis of silica with tailored morphology by sol-gel process*, Thèse de doctorat, université de Liege, pp. 42-52-53 (2002).