



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et SNV
Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la matière
CHIMIE
CHIMIE DES MATERIAUX

Réf. : CH18

Présenté et soutenu par :

DENDOUGA Hadjer

Le : 12 Juin 2024

Silicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y$, procédé de synthèse, propriétés et applications

Jury :

Dr. Abdelhakim CHADLI	MCA	Université de Biskra	Président
Dr. Lynda DJOUDI	MCA	Université de Biskra	Examineur
Dr. Rachid MAKHLOUFI	MCA	Université de Biskra	Encadrant

Année universitaire : 2023/ 2024

REMERCIEMENTS



Tout d'abord et avant tout, je remercie ALLAH qui m'a aidé à réussir et à exceller pendant toutes mes années d'études, et qui m'a donné la force, la patience et le courage nécessaires pour mener à bien ce travail de recherche.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à mon encadrant Dr. MAKHLOUFI Rachid, Maître de conférences A à l'université de Biskra pour ses encouragements, sa patience, et surtout pour tous ses conseils et orientation, qui m'ont permis de réaliser cette étude. Également, je remercie respectueusement les membres du jury Dr. CHADLI Abdelhakim Maître de conférences A à l'université de Biskra pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire et Dr. DJOUDI Lynda Maître de conférences A à l'université de Biskra pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Un grand merci à Monsieur le Professeur SOLTANI Mohammed Toufik, directeur du laboratoire de physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels, pour les spectres FTIR.

Je tiens particulièrement à remercier, Doctorante SELMI Oumnia Racha, pour sa disponibilité pour tout ce que je lui demandais.

Enfin, je remercie l'ensemble des Ingénieures de laboratoire pédagogique de chimie de département Science de la Matière, pour l'aide matériel et moyen, qu'ils ont donné pour réaliser ce travail.





Dédicace

Dans ces lignes, je dédie mes efforts à la réalisation de ce travail à toutes les personnes qui m'a aidé et qui ont été présentes toujours pour moi.

À mes chers parents, pour leur patience, et leur soutien constant, qu'ils m'ont toujours donnés, je vous souhaite une bonne santé et une longue vie.

À mes chers frères : Mohamed, Abd eldjalil, Kaïme Abd elrahmanne, et à ma grand-mère pour leurs encouragements.

À tous ma famille en particulier : Aïssa, et Bouthina.

À tous les professeurs de chimie avec lesquels j'ai étudié, pour tous les mots d'encouragement que je reçois toujours de leur part.

À toutes mes amies proches

À toutes mes collègues, qui ont partagé chaque moment de mon cursus universitaire.

*À toute la promo 2^{ème} Master chimie des matériaux
2024.*



Hadjer DENDOUGA

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Chapitre I : État de l'Arte	
I.1. Introduction	3
I.2. Historique	3
I.3. Silicium	4
I.3.1. Généralités	4
I.3.2. Abondance	4
I.3.3. Utilisation	5
I.4. Silice (dioxyde de silicium)	5
I.4.1. Définition	5
I.4.2. Caractéristique et propriétés de la silice	6
I.4.3. Sources naturelles	7
I.4.3.1. Sable	9
I.4.3.1.1. Sable de quartz	10
I.4.3.2. Gel de silice	11
I.5. Silicate de sodium	12
I.5.1. Définition	12
I.5.2. Propriétés	13
I.5.3. Applications	13
Chapitre II : Méthodes de Synthèse et Techniques de Caractérisation	
II.1. Introduction	16
II.2. Méthodes de synthèse	16
II.2.1. Méthode hydrothermale	16

II.2.1.1. Définition.....	16
II.2.1.2. Principe.....	17
II.2.1.3. Réacteur de la synthèse.....	17
II.2.1.4. Étapes de la synthèse.....	17
II.2.1.5. Avantages et inconvénients.....	18
II.2.2. Méthode fusion-trempe.....	19
II.2.2.1. Définition et principe.....	19
II.2.2.2. Étapes de la synthèse.....	20
II.3. Techniques de caractérisation.....	21
II.3.1. Mesure de la densité.....	21
II.3.2. Mesure du pH.....	22
II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	22
II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	24
II.3.4.1. Diffraction des rayons X sur poudre (DRXP).....	24

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1. Introduction.....	27
III.2. À l'échelle industrielle.....	27
III.2.1. Réaction en phase solide.....	27
III.2.1.1. Matières premières et équipements.....	27
III.2.1.2. Processus de la production.....	27
III.2.2. Réaction en phase liquide.....	32
III.2.2.1. Matières premières et équipements.....	32
III.2.2.2. Processus de la production.....	33
III.3. À l'échelle du laboratoire.....	36
III.3.1. Produits de départ.....	36
III.3.2. Synthèse par la méthode hydrothermale.....	37
III.3.2.1. Préparation de silicate de sodium liquide par le sable de quartz.....	37
III.3.2.2. Préparation de silicate de sodium liquide par le dioxyde de silicium.....	41
III.3.2.3. Préparation de silicate de sodium liquide par le gel de silice.....	41

III.3.3 Préparation des solutions de silicate de sodium avec différents rapports molaires par le gel de silice.....	43
III.3.4. Synthèse par la méthode fusion-trempe.....	45
III.4. Techniques de caractérisation.....	47
III.4.1. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRXP).....	47
III.4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	49
III.4.3. Mesure de la densité.....	52
III.4.4. Mesure du pH.....	53
Références bibliographiques	54
Conclusion générale	61

Listes des figures

Chapitre I

Figure I.1 : L'une unité structurale tétraédrique de SiO_2	6
Figure I.2 : Un réseau d'unités tétraédriques de SiO_2	6
Figure I.3 : Quelques sources naturelles de silice SiO_2	9
Figure I.4 : Sable de quartz.....	10
Figure I.5 : Gel de silice poudre.....	11
Figure I.6 : Gel de silice granulé.....	11
Figure I.7 Structure 3D de (a) Métasilicate de sodium Na_2SiO_3 , (b) Disilicate de sodium $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	12

Chapitre II

Figure II.1 : Les étapes de synthèse par la méthode fusion-trempe suivie pour la préparation des échantillons au niveau de laboratoire.....	21
Figure II.2 : Spectrophotomètre infrarouge, Spectrum Two, utilisé	23
Figure II.3 : Principe de la loi de Bragg.....	25
Figure II.4 : Principe d'un diffractomètre sur poudre de configuration θ - θ	25
Figure II.5 : Diffractomètre automatique de poudre, Bruker D2 Phaser, utilisé.....	26

Chapitre III

Figure III.1 : Le sable de quartz utilisée pour la production de silicate de sodium, et son station de traitement, dans les usines.....	28
Figure III.2 : Four de fusion.....	29
Figure III.3 : Refroidissement rapide de silicate de sodium fondu.....	30
Figure III.4 : Silicate de sodium solide se forme morceaux.....	31
Figure III.5 : Silicate de sodium se forme poudre.....	31
Figure III.6 : Schéma montrant les étapes généralement suivie dans les usine, pour la fabrication du silicate de sodium solide.....	32
Figure III.7 : Réacteur utilisé pour la production de silicate de sodium liquide.....	33
Figure III.8 : Silicate de sodium liquide (produit finale).....	34
Figure III.9 : Un schéma résumant les étapes de la production du silicate de sodium liquide dans les usines.....	35
Figure III.10 : Les réactive utilisés dans la synthèse.....	36
Figure III.11 : Le sable de quartz utilisé (avant traitement).....	37

Figure III.12 : Les étapes de traitement de sable de quartz utilisé : (1) lavage, (2) séchage, (3) broyage, (4) tamisage.....	38
Figure III.13 : Le sable de quartz obtenu après le traitement.....	38
Figure III.14 : L'autoclave utilisé et ces principaux composants.....	39
Figure III.15 : Les étapes de la synthèse : (1) pesée, (2) préparation de la solution réactive, (3) sceller l'autoclave, (4) étuvage (mettre l'autoclave dans l'étuve), (5) filtration, (6) récupération de produit finale.....	40
Figure III.16 : Silicate de sodium liquide obtenu en utilisant le dioxyde de silicium...	41
Figure III.17 : La balance électronique de précision utilisé.....	42
Figure III.18 : La chambre de l'autoclave.....	42
Figure III.19 : Etuvage.....	42
Figure III.20 : Silicate de sodium liquide obtenu en utilisant le gel de silice.....	43
Figure III.21 : (1) Pesée, (2) Chauffage et agitation.....	44
Figure III.22 : La série des solutions de silicate de sodium préparer avec différents rapports molaires obtenus.....	45
Figure III.23 : La balance électronique utilisée pour peser les quantités nécessaires...	46
Figure III.24 : Broyage dans un mortier en verre.....	46
Figure III.25 : L'étape de fusion.....	47
Figure III.26 : (1) La trempe, (2) Les morceaux de silicate de sodium solide obtenu (n=1).....	47
Figure III.27 : Diagramme de diffraction de rayons X sur poudre de sable de quartz...	48
Figure III.28 : Spectres infra-rouge de sable de quartz et de dioxyde de silicium (SiO ₂).	49
Figure III.29 : Spectre infra-rouge de silicate de sodium liquide préparé par le sable de quartz.....	50
Figure III.30 : Spectres infra-rouge des solutions de silicate de sodium liquide avec différents rapports molaires.....	51

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Quelques propriétés du silicium.....	4
Tableau I.2 : Quelques propriétés de la silice SiO ₂	7
Tableau I.3 : Pourcentage de silice dans quelques sources naturelles.....	8

Chapitre III

Tableau III.1 : Caractéristiques et provenance des réactifs de départ.....	36
Tableau III.2 . Les masses de soude (NaOH) et gel de silice ainsi que le volume de l'eau distillée nécessaire pour préparer chaque composition.....	44
Tableau III.3 : Les valeurs approximatives de la densité de toutes les solutions de silicate de sodium préparées.....	52
Tableau III.4 : Les valeurs approximatives de pH de toutes les solutions de silicate de sodium préparées.....	53

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le silicate de sodium, également connu sous le nom de verre soluble ou verre liquide, c'est un composé inorganique, qui présente sous forme solide en morceaux, ou poudre blanche ou sous forme de liquide visqueux transparente.

Silicate de sodium, est l'appellation générale avec la formule $(\text{Na}_2\text{O})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y$, qui regroupe une série de composés avec divers rapports molaires, tels que le disilicate de sodium $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, l'orthosilicate de sodium Na_4SiO_4 , le pyrosilicate de sodium $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, et le composant le bien connu, et le plus utilisé de cette série de substances est le métasilicate de sodium Na_2SiO_3 (avec un rapport molaire égale à 1). La formule chimique de ces substances donc varie en fonction du rapport molaire entre l'oxyde de sodium (Na_2O) et le dioxyde de silicium (SiO_2).

Industriellement, la production de silicate de sodium se fait par différents procédés. La méthode fusion-trempe c'est le procédé employé par les usines pour la production de silicate de sodium sous forme produit solide. Alors que pour la production de silicate de sodium sous forme d'un produit liquide, deux méthodes sont possibles, une voie conventionnelle, utilisée anciennement au début de la fabrication de verre liquide, où le silicate de sodium solide est utilisé comme matière première pour produire des solutions de silicate de sodium. Il s'agit d'une réaction, dans laquelle, en fondant de la silice avec le carbonate de sodium pour produire du silicate de sodium solide, qui est ensuite dissous avec de l'hydroxyde de sodium dans un système fermé. Cette méthode présente plusieurs inconvénients. C'est pourquoi la deuxième méthode est apparue, la méthode hydrothermale, qui est la méthode standard utilisée aujourd'hui par les usines pour la production des solutions de silicate de sodium liquide, car elle ne présente pas les inconvénients de procédé conventionnel.

Le silicate de sodium c'est une substance avec une très grande solubilité dans l'eau, ce qui facilite la formation des solutions à partir ce produit. Ces solutions sont caractérisées par leur degré d'alcalinité qui est reliée au rapport molaire. Elles sont caractérisées également par leurs viscosités qui dépend de leur concentration en silice. La teneur en SiO_2 et le rapport $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ sont les deux principaux facteurs qui régissent les propriétés physiques et chimiques de silicate de sodium, et leur variation permet d'obtenir des produits de silicate de sodium adaptés à diverses applications.

Les nombreuses propriétés de silicate de sodium, combinées à sa faible toxicité et à son coût relativement bas, en font un produit chimique très polyvalent et demandé, il est essentiel

et utile dans une large gamme d'applications. Il s'agit d'un matériau d'une grande importance à l'échelle industrielle. Il est utilisé industriellement depuis le début du XXe siècle, et la demande au cours de ces dernières années, pour ce produit a atteint environ 800 000 tonnes par an, aux États-Unis uniquement, cela souligne encore son importance pour l'industrie. Il est utilisé dans certains cas comme produit final, et dans d'autres comme matière première pour la production d'autres produits.

Le silicate de sodium est principalement utilisé dans les industries, du textile, du moulage, du papier comme agent de collage, des matériaux de construction comme liant pour la fabrication de ciment. Il agit aussi comme liant et adhésif puissant, il forme des liaisons solides entre les matériaux, ce qui le rend précieux dans la fabrication de cartons, de céramiques, de réfractaires et de produits abrasifs. Il est utilisé dans le domaine de traitement des eaux comme floculant, en raison de sa capacité à adsorber les impuretés. Il est également utilisé comme adjuvant dans les détergents, et dans de nombreuses autres domaines et applications. [1-7]

Sur ces points, nous nous intéressons à ce composé important et l'objectif du travail de ce mémoire est d'acquérir un savoir faire concernant les procédés de synthèse de silicate de sodium (au laboratoire et à l'échelle industrielle) et l'étude de ses propriétés et ses applications.

Notre manuscrit se divise en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré pour une étude bibliographique, qui donne des informations sur certains éléments liés au composé de silicate de sodium ainsi que les propriétés et les applications de ce composé.
- Le deuxième chapitre décrit les procédés de synthèse de silicate de sodium, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.
- Le troisième chapitre présente les étapes de la production de silicate de sodium dans les usines, également les étapes que nous avons suivies pour la synthèse au laboratoire, et les discussions des résultats ainsi obtenus.

Cette structure en trois chapitres offre une présentation complète du silicate de sodium, depuis ses fondements scientifiques (propriétés et ses diverses applications), jusqu'à sa production industrielle dans les usines et sa fabrication au laboratoire.

CHAPITRE I

L'ÉTAT DE L'ART

I.1. Introduction

Le silicate de sodium, est un composé chimique versatile aux applications multiples. On le retrouve dans une grande variété de produits, les détergents, les peintures, les colles, et de nombreuses autres applications. Cette large utilisation est due à ses propriétés uniques.

De ce fait, ce premier chapitre a pour objectif de présenter une étude bibliographique du silicate de sodium. Premièrement, nous présenterons l'histoire du silicate de sodium puis nous aborderons quelques généralités sur le silicium et la silice. Par la suite, nous nous focaliserons sur le silicate de sodium. Ce chapitre permettra de poser les bases d'une compréhension du silicate de sodium, de ses propriétés et de ses applications. Il vise à fournir une introduction informative au silicate de sodium, ce qui permet d'acquérir une connaissance de ce composé important et de ses multiples utilisations.

I.2. Historique

La connaissance de la solution de silicate de sodium remonte au moins au début de l'Empire romain. Pliny l'ancien raconte l'histoire de marins qui ont accidentellement fait fondre du sable et de la soude en préparant un repas au bord de la mer, comme aucune pierre convenable pour soutenir leurs chaudrons n'était disponible, ils ont utilisé des morceaux de nitre (également connu sous le nom de nitrate de sodium/potassium) qui étaient dans leur cargaison. Après que le feu ait brûlé toute la nuit, en combinaison avec les sables de la plage, ils ont remarqué une substance décrite comme "un étrange liquide transparent qui coulait à flots", qu'il était encore inconnu. [1, 8]

En 1640 l'observation a commencé par Van Helmont, où il a remarqué pour la première fois une substance fluide qui résulte de la fondre du sable avec des beaucoup d'alcalis. Par la suite, en 1648 Glauber prépara ce qu'il appela la silice fluide à partir de potasse et de silice. En 1890, en traitant l'acide silicique avec un alcali, Von Fuchs a obtenu une substance soluble dans l'eau. Mais les termes "verre à eau" et "verre soluble" ont été utilisés par Leopold Wolff en 1846, par Émile Kopp en 1857 et par Hermann Krätzer en 1887.

En 1892, Rudolf Von Wagner nous a donné les différents types de verre soluble qui sont connus sous les noms : Le verre soluble de soude, de potasse, le double (soude et potasse). [9]

I.3. Silicium

I.3.1. Généralités

Le nom silicium vient du mot latin silicis pluriel de silex, qui signifie « pierre ». Il s'agit d'un élément chimique solide gris argenté de numéro atomique 14 et de symbole Si. Il appartient à la colonne IV du tableau périodique (membre du groupe des cristallogènes). C'est un semi-conducteur et peut conduire l'électricité dans certaines conditions, mais pas aussi bien que les métaux. Le silicium possède quatre électrons de valence ce qui lui permet de former des liaisons covalentes avec d'autres atomes. Le silicium est l'un des matériaux aux propriétés les plus connues, (**tableau I.1**). [10-12]

Tableau I.1 : Quelques propriétés du silicium. [11, 13, 15]

Masse atomique	28,085 g.mol ⁻¹
Densité atomique	5 × 10 ²² atomes / cm ³
Masse volumique	2,329 g.cm ⁻³ à 25 °C
Température de fusion	1414 °C
Température d'ébullition	3270 °C
Température critique	5,193 K
Chaleur de fusion	1,8 kJ/g
Chaleur de vaporisation	16 kJ/g
Isotopes naturels	3
Energie de Gap	1,12 eV à 25 °C
Configuration électronique	[Ne]3s ² 3p ²

I.3.2. Abondance

Le silicium est un matériau unique, c'est le deuxième élément le plus abondant après l'oxygène, constituant 27,6 % de la croûte terrestre. Il possède trois isotopes stables avec les abondances suivantes : ²⁸Si : 92,27 %, ²⁹Si : 4,68 %, ³⁰Si : 3,06 %. Le silicium ne se trouve pas à l'état libre dans la nature, il existe toujours en combinaison avec d'autres éléments, principalement sous forme d'oxydes et de silicates. C'est l'analogue le plus proche du carbone, les deux éléments étant adjacents dans le groupe IV du tableau périodique. Cependant, il est plus électropositif, ce qui entraîne des liaisons Si-O plus fortes et des

liaisons Si-Si et Si-H plus faibles que le carbone. La grande stabilité de la liaison Si-O rend la formation du dioxyde de silicium et des silicates très favorable d'un point de vue thermodynamique. La silice et la plupart des silicates sont peu solubles dans l'eau et très stables chimiquement. Le silicium est préparé commercialement en chauffant de la silice et du carbone ou aluminium dans un four électrique, à l'aide d'électrodes de carbone. [14-20]

I. 3.3. Utilisation

L'abondance du silicium est l'une des raisons pour lesquelles il est largement utilisé et employé dans nombreuses applications. Le silicium est principalement utilisé comme corps simple dans les alliages avec l'aluminium, où les alliages aluminium-silicium représentent une grande partie de la consommation mondiale de silicium. Grâce à ses caractéristiques semi-conductrices, il permet le développement de transistors de deuxième génération. En tant que semi-conducteur, il joue un rôle essentiel dans la production de cellules solaires photovoltaïques, qui sont ensuite utilisées comme panneaux solaires pour générer de l'électricité. À l'état pur, le silicium possède des propriétés mécaniques élevées, ce qui le rend utile dans la production de petites pièces pour certains dispositifs micromécaniques. Il est également utilisé dans la fabrication des silicones. Et l'un des principaux usages du silicium est celui d'un composant essentiel dans les puces microélectroniques. [14, 21-25]

I.4. Silice (dioxyde de silicium)

I.4.1. Définition

Le dioxyde de silicium, également connu sous le nom de silice, est un composé chimique constitué d'un atome de silicium (Si) et de deux atomes d'oxygène (O), ce qui donne la formule chimique SiO_2 . Il peut être polymérisé seul ou en combinaison avec d'autres métaux (comme Na, K, Al, Ca, Mg, Fe), pour former les silicates. Le dioxyde de silicium présente différentes formes allotropiques qui ont la même composition chimique mais des arrangements atomiques différents : cristalline où il y a un ordre cristallographique à courte et longue distance, amorphe avec un ordre à courte distance et une absence d'ordre à longue distance. L'unité structurelle de base du dioxyde de silicium SiO_4 est un arrangement tétraédrique de quatre atomes d'oxygène entourant un atome de silicium central (**figure I.1**), avec une moyenne de deux atomes d'oxygène partagés par chaque atome de silicium dans un réseau poly tétraédrique tridimensionnel (**figure I.2**). [26-29]

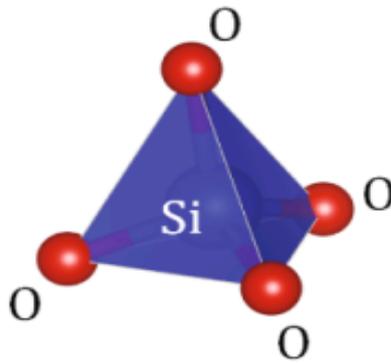


Figure I.1 : L'unité structurale tétraédrique de SiO_2 . [30]

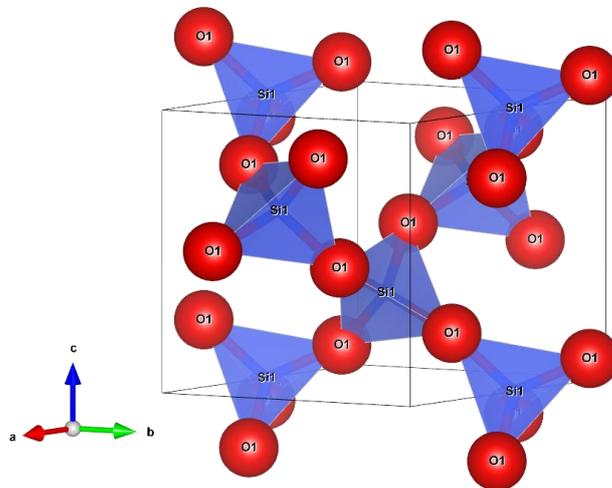


Figure I.2 : Un réseau d'unités tétraédriques de SiO_2 .

I.4.2. Caractéristique et propriétés de la silice

Le dioxyde de silicium possède un certain nombre de caractéristiques, l'une de ses principales caractéristiques est sa capacité à se vitrifier facilement, c'est-à-dire à passer d'une phase liquide à un solide amorphe lors du refroidissement. Il présente une grande stabilité et une faible toxicité, et peut être fonctionnalisé avec une série de molécules et de polymères pour améliorer ses propriétés. Il présente une grande durabilité chimique (à l'exception de l'acide fluorhydrique HF). D'un point de vue microscopique, la silice se comporte comme un solide isotrope à température ambiante. Et d'un point de vue optique, elle est très transparente dans l'ultraviolet proche. En fonction des conditions de pression et de température de sa formation, la silice existe à l'état libre sous un certain nombre de variétés cristallines

(polymorphes), telles que le quartz α , le quartz β , tridymite, et cristobalite, ou amorphes, telles que le silex ou l'opale C, qui sont composées de silice hydratée. L'indice de réfraction pour la silice amorphe est 1,46, la cristobalite : 1,48, la tridymite : 1,47 et le quartz : 1,55. D'autres propriétés du dioxyde de silicium sont mentionnées dans le **tableau I.2**. [31-36]

Tableau I.2 : Quelques propriétés de la silice SiO₂. [32]

Masse molaire	60,0843 g/mol
Pourcentage atomique	Si : 33,33 % O : 66,67 %
Pourcentage massique	Si : 46,83 % O : 53,33 %
Masse volumique	2,4 g/cm ³
Point de fusion	1730 °C
Point d'ébullition	2230 °C

I.4.3. Sources naturelles

Le dioxyde de silicium est présent à l'état naturel, avec de nombreuses sources, mais il peut également être synthétisé en laboratoire. Sous sa forme naturelle, la silice se présente principalement sous forme de phase cristalline, tandis que la silice artificielle est généralement amorphe. [37]

Le dioxyde de silicium se trouve naturellement sous forme des minéraux tel que le sable le quartz, la cristobalite, également trouvé dans le squelette de certains organismes marins par exemple les éponges siliceuses, les diatomées, et les radiolaires, de plus, il se trouve dans les déchets agricoles de certaine plante tel que les balles de riz, le son d'orge, paille de blé, épis de maïs, feuille de bambou, coquilles de noix de coco, graine d'olive, déchets de palme, bagasse de canne à sucre, balle d'avoine et les herbes, il se trouve aussi dans certains déchets animaux tels que la bouse de vache. Chacune de ces sources naturelles contient un certain pourcentage de silice (**tableau I.3**). [27, 38-43]

Tableau I.3 : Pourcentage de silice SiO₂ dans quelques sources naturelles. [42]

Source naturelle	SiO ₂ %
Cendres de balles de riz	96 %
Cendres d'épis de maïs	52,32 %
Cendres de bagasse de canne à sucre	64.8 %
Cendres de coques de noix de coco	91,76 %
Cendres de balles de blé	88-93 %
Cendres de bouse de vache	60 %

Les méthodes traditionnelles et connues de fabrication de silice (la méthode Stöber, la micro-émulsion, la condensation chimique de vapeur, l'attrition mécanique et la méthode sol-gel), ont beaucoup de limitations telles que la consommation d'énergie élevée associée à la haute température, et à la haute pression, ou l'utilisation de précurseurs chimiques coûteux, et l'acidité forte. Ces méthodes de synthèse de silice peuvent ne pas être durables. En conséquence, les approches de synthèse verte ont été promues au cours des dernières décennies, axée sur l'utilisation de la biomasse comme source naturelle de synthèse de silice, dont l'application représente une alternative intéressante, surtout lorsqu'on envisage de la porter à l'échelle commerciale.

Quelques sources naturelles à partir desquelles il est possible d'obtenir de la silice sont montrés dans la **figure I.3**. [44]



Figure I.3 : Quelques sources naturelles de silice. [27, 44, 45 - 48]

I.4.3.1. Sable

Le sable est un ensemble de petits grains arrondies de différentes tailles. La composition du sable varie d'une région à l'autre en fonction de ses roches constituantes, il se compose généralement de certains rapports de divers oxydes tel que l'oxyde de silicium, de fer, d'aluminium, de calcium...etc. Il existe le sable naturel et artificiel, où le sable naturel est le produit de processus d'altération qui provoquent la désintégration ou la décomposition des roches proches de la surface de la terre. Tandis que le sable artificiel, résultant du découpage ou concassage mécanique de roches.

Chaque industrie a besoin d'un type de sable spécifique avec une certaine composition. Par exemple dans l'industrie du verre pas tous les types de sable sont utilisés, seulement des gisements spéciaux qui ont une grande teneur en silice (environ 96 % ou plus), qui appelé sable siliceux, et il doit non seulement contenir une proportion très élevée de silice, mais aussi des quantités strictement limitées de certains éléments métalliques tels que le fer, l'aluminium, le titane, etc. Et il doit subir un traitement considérable avant d'être vendu. [49-50]

I.4.3.1.1. Sable de quartz

Le sable de quartz (**figure I.4**) est un type de sable à forte teneur en silice sous forme de quartz. Il est produit à la fois à partir de dépôts de sable peu consolidés et par broyage de pierres de sable faiblement cimentées. On le trouve également dans les bassins fluviaux et les zones rocheuses. [51]



Figure I.4 : Sable de quartz.

Le sable de quartz doit également normalement être bien trié, c'est-à-dire avoir des grains d'une taille à peu près uniforme. Les utilisations industrielles du sable de quartz dépendent de ses caractéristiques physiques et de sa pureté qui obtenu par un lavage pour éliminer les impuretés telles que l'argile, les petites roches, etc., ainsi que le tamisage pour obtenir une granulométrie spécifique. Certaines des propriétés physiques les plus importantes sont : la taille des grains, la forme et la sphéricité des grains. Les sables de quartz ont de nombreuses utilisations en fonction de leurs caractéristiques, la principale étant la production de verre, il existe aussi d'autre plusieurs usages importantes qui sont :

- Production de silicium et de carbure de silicium.
- Sable de fonderie, céramique.
- Sablage et autres abrasifs.
- Produits à très haute teneur en silice dans les industries de l'électronique et de la fibre optique, silice fondue.
- Filtration de l'eau. [50]

I.4.3.2. Gel de silice

Le gel de silice est un composé synthétique obtenu par le procédé de polymérisation inorganique sol-gel, c'est une forme amorphe de silice avec une grande capacité d'absorption en raison de la présence de nombreux petits pores à sa surface. Il est donc utilisé comme agent de séchage (déshydratant), comme catalyseur ou support de catalyseur et comme agent de purification pour diverses substances. Le gel de silice est inerte et non toxique. Il existe sous forme d'une fine poudre blanche (**figure I.5**) ou sous forme des grains (**figure I.6**) transparents ou colorés. [52-54]



Figure I.5 : Gel de silice poudre.



Figure I.6 : Gel de silice granulé. [55]

I.5. Silicate de sodium

I.5.1. Définition

Le silicate de sodium, également appelées verre soluble, il a aussi plusieurs d'autres noms communs tels que silicate de soude, silicate colloïdal, verre liquide ou verre d'eau, C'est un composé chimique d'oxydes de sodium et de silice, il peut être existe sous forme solide, granules, en poudre ou en solution.

La composition chimique du verre soluble est $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, (n étant le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, également appelé module du verre soluble).

Le silicate de soude solide peut former avec l'eau une large gamme des solutions aqueuses transparentes et visqueuses. L'alcalinité de ces solutions est contrôlée par le module du verre soluble. À mesure que le module augmente, l'alcalinité diminue. [7, 56-57]

La **figure I.7** illustre une structure 3D de métasilicate de sodium et disilicate de sodium.

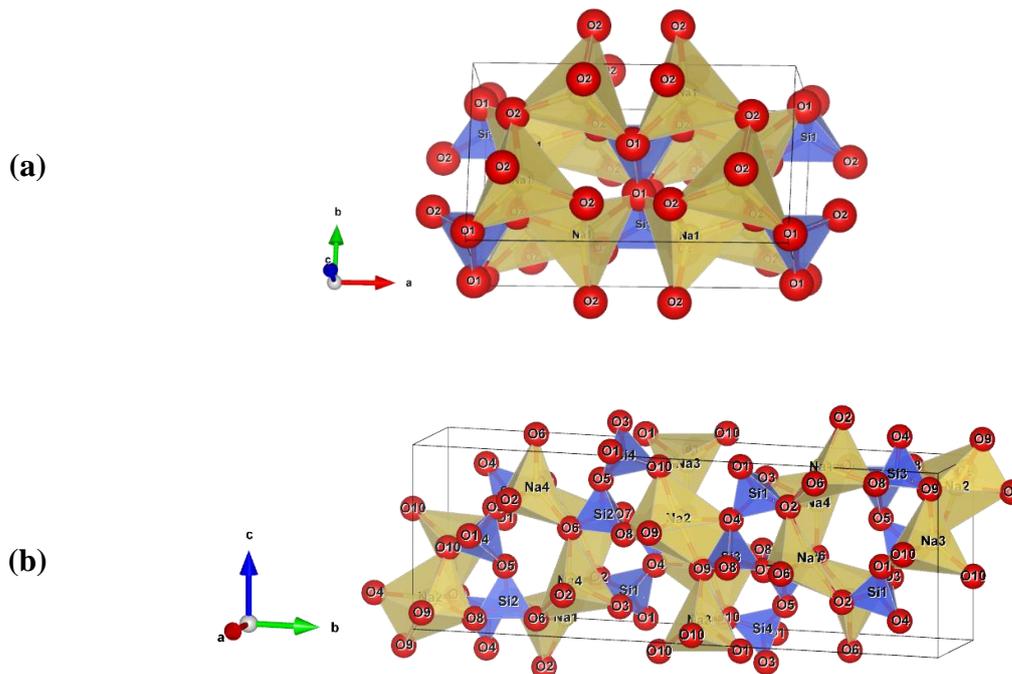


Figure I.7 Structure cristalline 3D de (a) Métasilicate de sodium Na_2SiO_3 , (b) Disilicate de sodium $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

I.5.2. Propriétés

Le silicate de sodium est un composé chimique important en raison de ses nombreuses propriétés, il est généralement solide granulé transparent (incolore), ou poudre blanche.

Ce matériau inorganique est ininflammable, non explosif et non toxique, et il est sans danger pour l'environnement à tous les stades de son utilisation (composé respectueux de l'environnement), généralement reconnu comme sûrs par l'USDA (United States Department of Agriculture) et la FDA (Food and Drug Administration), et n'est pas classés dans les catégories de produits chimiques toxiques et dangereux. Il se caractérise par le faible coût et la disponibilité des matières premières, ainsi que par la stabilité de ses propriétés et de sa qualité. Il est aussi soluble dans l'eau en différentes quantités pour former des solutions alcalines colloïdale (à l'exception des composés les plus riches en silicium qui sont acides). Il est également soluble dans les alcalis, mais insoluble dans l'alcool et les acides. [3, 56, 58]

Les solutions de silicate de sodium sont ainsi caractérisées par leur viscosité et leur pH, qui varient en fonction des rapports molaires $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, où la concentration en SiO_2 et le rapport $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ sont les deux principaux facteurs qui régissent les propriétés physiques et chimiques de ces solutions, et leur variation donne des solutions adaptées à diverses applications. [1]

Les acides, à l'exception de l'acide carbonique, décomposent les solutions de silicate de sodium soluble, séparant la silice sous forme de substance gélatineuse ; il doit donc être conservé dans des récipients bien protégés des acides volatils. [9]

I.5.3. Applications

Grâce à ses propriétés multiples, le silicate de sodium est utilisé dans un large éventail d'applications, à la fois comme produit final et comme matière première pour la production d'autres produits.

En raison de sa nature alcaline, de ses propriétés d'adoucissement de l'eau, de ses capacités d'émulsification des graisses et des huiles et de ses caractéristiques d'inhibition de la corrosion, il est couramment utilisé comme adjuvant dans les détergents, remplissant des fonctions telles que l'adoucissement, le tamponnage et l'émulsification. En outre, les solutions de silicate de sodium sont utilisées dans l'industrie de la pâte et du papier comme régulateurs de pH, agents d'encollage des surfaces et stabilisateurs dans les processus de blanchiment à base de peroxyde d'hydrogène. Le verre soluble peut également protéger les

métaux de la corrosion par revêtement et par inhibition. Dans le cas de l'inhibition, il est ajouté à des solutions corrosives pour réduire les taux de corrosion des métaux, tandis que dans le cas du revêtement, les métaux sont protégés contre la corrosion par des couches minces de silicate de sodium.

Également la solution de silicate de sodium fonctionne comme un dépressur dans la flottation minérale, ciblant les minéraux indésirables tels que les silicates et la calcite. Les ions silicates présents dans la solution adhèrent aux surfaces minérales, créant une couche qui diminue l'hydrophobicité de la surface minérale. Le processus d'adsorption des espèces de silicates dans le verre soluble sur la surface minérale dépend du pH, avec différentes plages de pH optimales signalées. Cette dépendance au pH est liée à la charge et au type des espèces de silicate, qui varient avec le pH. En général, le mécanisme dépressif du silicate de sodium implique l'adsorption de $\text{Si}(\text{OH})_4$ et d'espèces de silicate polymérique sur les sites de surface des minéraux par le biais d'un partage de paires d'électrons ou d'une réaction de liaison à l'oxygène.

De plus, les solutions de silicate de sodium ont trouvé de nombreuses applications en tant que liants et adhésifs. En général, ces solutions peuvent être transformées en adhésifs solides par deux mécanismes principaux : la perte d'eau et la réaction chimique. Dans le premier mécanisme, le verre soluble peut être transformé en adhésifs solides lorsque l'eau s'évapore ou est absorbée par des substrats poreux. Cette transformation est particulièrement efficace pour les solutions présentant des rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ élevés, car elles passent rapidement d'un état semblable à l'eau à un état semi-solide avec une perte d'eau minimale. La capacité du verre soluble à former un gel de silice par le biais de réactions chimiques avec des composés acides ou des métaux lourds s'est traduite par des capacités de liaison impressionnantes, utilisées dans de nombreuses autres applications, notamment dans la construction, les produits d'étanchéité, la stabilisation des sols et le moulage du sable.

En outre, la gélification et la précipitation du silicate de sodium jouent un rôle essentiel dans diverses opérations liées au pétrole et aux puits, notamment le forage, la cimentation des puits de pétrole et les processus de récupération assistée du pétrole. Au-delà de son rôle de liant, la capacité du silicate de sodium à se transformer facilement en gel de silice en fait une source précieuse pour la production de gels et de xérogels de silice, qui trouvent des applications dans divers domaines tels que la catalyse, l'administration de médicaments et le contrôle de l'humidité en raison de leurs propriétés poreuses et absorbantes.

La solution de silicate de sodium est utilisée comme source de silice pour produire des zéolithes, des aluminosilicates cristallins avec des structures à cadre ouvert qui ont été largement utilisés pour diverses applications, notamment l'échange d'ions, la catalyse et le traitement de l'eau. En plus le silicate de sodium utilisé comme matière première pour produire des pigments tels que, $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ qui sont des pigments bleus très brillants.

Le verre soluble est également utilisé comme activateur alcalin dans la production de matériaux activés par les alcalins, y compris les géopolymères, qui sont des structures tridimensionnelles résultant de la polymérisation de monomères d'aluminosilicate dans une solution alcaline, représentant une alternative durable au ciment Portland traditionnel. La capacité du silicate de sodium à se transformer en gel de silice joue également un rôle clé dans les processus de traitement des eaux. [1, 3, 59-79]

CHAPITRE II

MÉTHODES DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

II.1. Introduction

Le silicate de sodium peut s'exister sous deux formes, soit sous forme produit solide, ou liquide, donc il y a deux procédés pour le synthétiser.

Ce deuxième chapitre consacré donc pour décrit, dans sa première partie, les procédés appliqués pour préparer le silicate de sodium en tant que composé solide et liquide :

- La méthode hydrothermale.
- La méthode fusion-trempe.

Ce chapitre contient également une deuxième partie décrivant les techniques de caractérisation utilisées :

- Mesure de la densité.
- Mesure du pH.
- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- Diffraction des rayons X (DRX).

II.2. Méthodes de synthèse

II.2.1. Méthode hydrothermale

II.2.1.1. Définition

Le terme hydrothermal vient du deux mots grec « hydros » signifie eau qui est le solvant utilisé pour cette voie de synthèse, et « thermos » signifie chaleur. Il est d'origine purement géologique, où il a été utilisé pour la première fois par le géologue britannique Sir Roderick Murchison, afin de décrire l'action de l'eau dans des conditions de température et pression élevées qui provoque des changements dans la croûte terrestre et conduit à la formation de diverses roches et minéraux.

La synthèse par voie hydrothermale est une branche importante de la synthèse inorganique, et joue un grand rôle dans l'industrie, elle fait partie des procédés d'élaboration dites de chimie douce, c'est une méthode unique pour la synthèse de divers produits à partir d'une réaction chimique dans une solution aqueuse à haute température, et à haute pression de vapeur. Elle peut être définie aussi comme un procédé de synthèse qui fait référence à la synthèse par des réactions hétérogènes en milieu aqueux à plus de 1bar et 100 °C (au-dessus du point d'ébullition de l'eau), elle dépend donc de la solubilité des matières premiers dans l'eau chaude sous haute pression. [80-87]

II.2.1.2. Principe

La synthèse hydrothermale repose sur l'hydrolyse forcée des réactifs afin de produire les composés chimiques. On y parvient à des températures élevées (comprise généralement entre 100 et 350 °C) et à des pressions élevées en plaçant les réactifs dans un récipient scellé appelé autoclave et en chauffant le système jusqu'aux températures de réaction, pendant ce chauffage la pression dans l'autoclave augmente. Cela conduit à la solubilisation des matériaux qui sont relativement insolubles dans les systèmes ouverts à des conditions de température et de pression ordinaires (dans l'eau à température et pression basse). [88-89]

II.2.1.3. Réacteur de la synthèse

Le traitement des matériaux dans des conditions hydrothermales nécessite que les récipients utilisés dans ces expériences aient une capacité exceptionnelle à contenir des réactifs hautement corrosifs, résistant à des températures et à des pressions élevées et qui doivent fonctionner de manière routinière et fiable dans des conditions extrêmes. Pour cela l'utilisation d'autoclave est nécessaire afin de résister aux ces exigences impliquées dans les synthèses hydrothermales.

L'autoclave, c'est l'équipement de base des expériences de synthèse hydrothermale, il s'agit d'un système fermé (récipient à haute pression). Il existe une grande variété de récipients à haute pression utilisés pour la technologie hydrothermale pour satisfaire les différents objectifs et tolérances pour ce type de synthèse. [90-92, 85]

II.2.1.4. Étapes de la synthèse

La synthèse par voie hydrothermale passe par des étapes, qui doivent être suivies, ces étapes sont :

- ✓ Préparation de la solution réactive : la première étape c'est la préparation d'une solution réactive en dissolvant les matières premières appropriées dans le solvant qui est l'eau. La composition et la concentration de la solution sont soigneusement ajustées pour obtenir les compositions chimiques souhaitées.
- ✓ Réaction en milieu confiné : la solution réactive préparée placée dans l'autoclave, qui permet de créer un environnement réactionnel confiné. La réaction se produit sous des conditions de température et de pression contrôlées.
- ✓ Chauffage et maintien sous pression : l'autoclave est chauffé à une température appropriée et maintenu sous pression pendant une période de temps définie. Chaque réaction a ses propres conditions. Les conditions de chauffage et de pression sont

spécifiquement choisies pour accélérer la solubilité des matières premières dans l'eau et favoriser la réaction.

- ✓ Formation de produit : sous l'effet de la chaleur et de la pression, les réactions chimiques se produisent entre les réactives par la dissolution de ces dernier dans la solution. Ces réactions conduisent à la formation des produits.
- ✓ Refroidissement et récupération de produit : une fois que la réaction est terminée, et le produit former, l'autoclave est progressivement refroidi jusqu'à ce qu'il puisse être ouvert, la récupération de produits donc est possible, par filtration, centrifugation ou lavage selon les besoins de chaque réaction, afin d'éliminer les impuretés et les résidus insoluble.

Des étapes supplémentaires de post-traitement peuvent être ajoutées, afin d'améliorer les propriétés des produites, et ça en fonction des études et des réactions à réalisées. [93]

II.2.1.5. Avantages et Inconvénients

Comme tous les procédés de synthèse, la méthode hydrothermale présente un certain nombre d'avantages, qui sont :

→ **Avantages**

- La synthèse par voie hydrothermale est simple et facile à mettre en œuvre, car elle ne contient pas un montage complexe. Comme elle est aussi utilise des matières premières sont souvent disponibles et relativement peu coûteux.
- La réaction hydrothermale ne produise pas des vapeurs ou des liquides nocifs (les réactions se réalisent dans un récipient fermé), donc elle est non polluante et respectueux de l'environnement.
- La méthode hydrothermale permet la solubilisation de substances insolubles à température ambiante.
- Dans de nombreuses cases de fabrication, la méthode hydrothermale permet d'éviter la calcination et donc de ne pas consommer trop d'énergie associée aux températures très élevées requises par le processus de calcination. Seul un traitement hydrothermal à température qui est généralement ne dépasse pas 350 C° est suffisant. Les températures relativement basses de réaction évitent également d'autres problèmes, par exemple un mauvais contrôle de la stœchiométrie dû à la volatilisation des

composants et permet aussi l'utilisation de réactifs qui ne résistent pas aux températures élevées.

- Les étapes de broyage (pendant des heures), de calcination, ou certaines autres étapes, ne sont pas nécessaires ou sont minimisées dans le procédé hydrothermal.
- Un autre avantage important de la synthèse hydrothermale est l'obtention des produits avec une grande pureté, car les réactions ont lieu dans un milieu réactionnel fermé, ce qui minimise le risque de contamination externe et de formation d'impuretés. [84,94 -97]

→ Inconvénients

Bien que la méthode hydrothermale offre des avantages, il a également des inconvénients, notamment :

- La réaction prend beaucoup de temps.
- La nécessité d'utiliser un autoclave, qui est un peu coûteux et parfois indisponible et difficile à fournir.
- La réaction par la méthode hydrothermale se fait dans un système fermé (autoclave), ce qui la rend difficile à contrôler et à suivre.
- Le travail avec l'autoclave dans le laboratoire impose quelques conditions, certaines liées à la quantité de solvant (ne dépasser pas les deux tiers de volume de l'autoclave), et d'autres liées aux quantités de réactifs qui doivent être utilisées.
- De nombreuses variables qui interviennent et qui doivent être identifiées avec précision, notamment : les conditions de la température et de pression, le temps de réaction, les réactifs utilisés, les conditions de pH du milieu. [98-100]

Ces avantages et inconvénients la plupart d'entre eux sont spécifiques au travail au niveau de laboratoire.

Une bonne compréhension de ces avantages et inconvénients permet d'utiliser cette méthode à bon escient dans de nombreux domaines de recherche et d'application.

II.2.2. Méthode fusion-trempe

II.2.2.1. Définition et principe

La méthode fusion-trempe est une technique traditionnelle simple utilisée depuis longtemps. Il s'agit d'une méthode de traitement thermique, permet de synthétiser des matériaux vitreux.

Cette méthode consiste à faire fondu un mélange de matières premières, en le chauffant au-dessus de son point de fusion jusqu'à ce qu'il devienne un liquide visqueux homogène, puis à le tremper brusquement (Refroidissement rapide). Ce refroidissement rapide permet d'empêcher la cristallisation du matériau et de le figer dans un état vitreux.

La méthode fusion-trempe dépend de la vitesse de trempe, la vitesse à laquelle le matériau fondu est refroidie, une vitesse de trempe trop lente peut conduire à la formation de cristaux, tandis qu'une vitesse trop rapide peut entraîner la création de craquelures dans le matériau. [101-103]

II.2.2.2. Étapes de la synthèse

Les étapes généralement suivies lors de la synthèse d'une substance à l'aide de la méthode fusion-trempe sont :

- ✓ Mélange et broyage : La préparation des matériaux vitreux implique le choix des mélanges appropriés de matières premières, et de les mélanger et broyer bien pour faciliter la fusion du mélange.
- ✓ Fusion de mélange : le mélange broyé est chauffé dans un four à une température élevée supérieure à son point de fusion. Cette température élevée permet la fusion complète des constituants et la formation d'une masse fondue homogène.
- ✓ Affinage : cette opération s'effectue à l'intérieur du four avant de retirer le mélange. En augmentant la température plus élevée qu'avant, afin d'assurer que tout le mélange est fondu, également assurer une bonne homogénéisation du liquide fondu.
- ✓ Trempe : Le mélange fondu est rapidement refroidi, sa température chute rapidement, cela ne laisse pas le temps aux atomes de s'organiser de manière ordonnée pour former une structure cristalline. Ils se figent plutôt dans une disposition désordonnée, caractéristique des matériaux vitreux.
- ✓ Recuit : dans certains cas, les matériaux vitreux trempés sont ensuite recuits pendant quelques heures, à une température proche de la température de transition vitreuse (T_g) du ce matériau vitreux, puis refroidi lentement jusqu'à l'ambiante. Cette étape permet de réduire les contraintes thermiques résiduelles induites par la trempe. [102]

La **figure.II.1** résume les différentes étapes généralement suivies lors de la synthèse d'un matériau par la méthode fusion-trempe à l'échelle du laboratoire.

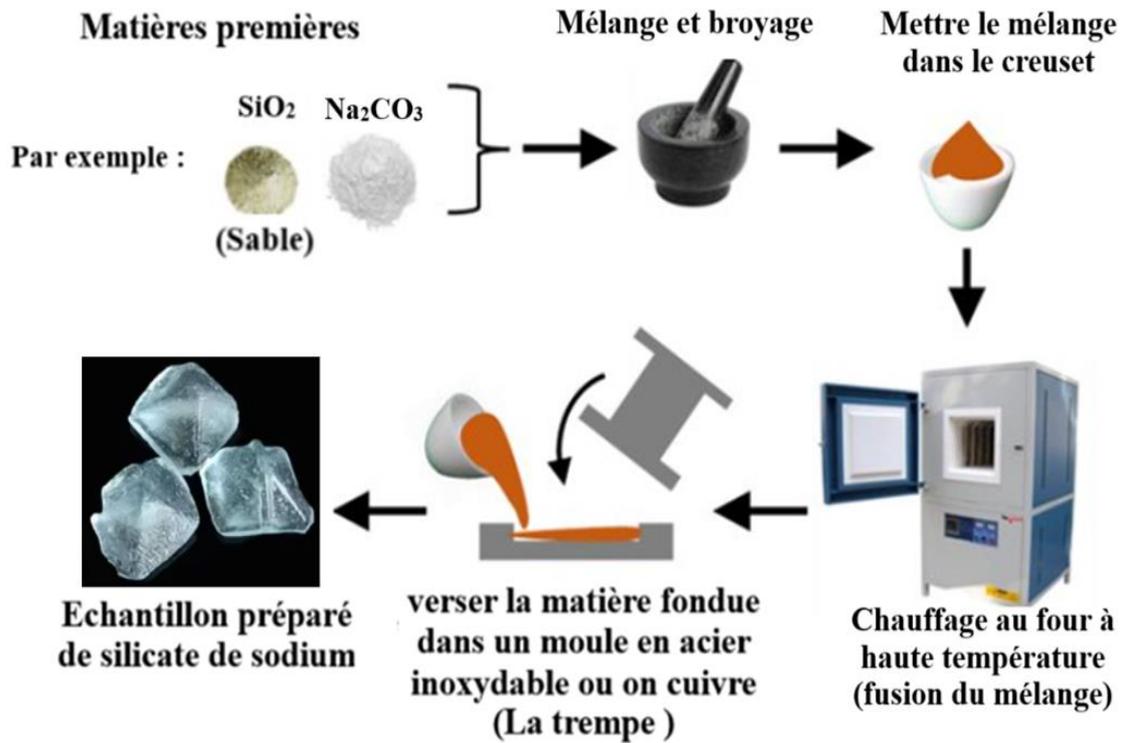


Figure II.1 : Les étapes de synthèse par la méthode fusion-trempe suivie pour la préparation des échantillons au niveau de laboratoire. [104]

La méthode de fusion-trempe présente l'avantage d'être facile à réaliser et de permettre la préparation d'une large gamme de matériaux vitreux de compositions différentes, mais en même temps, elle a l'inconvénient de consommer beaucoup d'énergie et de combustible pour atteindre des températures élevées (la température de fusion des matières premières). [102]

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Mesure de la densité

La densité est une propriété importante, et qui elle doit être mesurer pour les solutions liquides. Elle représente le rapport entre la masse volumique de liquide et la masse volumique de l'eau, qui sert de référence pour calculer la densité des liquides. Comme la masse volumique de l'eau est égale à 1 kg/L (ou 1 g/cm³), donc la densité d'un liquide est la même que sa masse volumique qui représente la masse d'un volume donné de ce liquide. Elle est le rapport de la masse (m) du liquide à son volume (V).

La technique de mesure de la densité varie suivant la précision du résultat recherché. Les valeurs de densité des solutions peuvent être déterminées soit à l'aide d'un densimètre, ou puisque la densité d'un liquide est la même que sa masse volumique, les valeurs de la densité de ce liquide peuvent être donc déterminées en appliquant la relation :

$$d = \rho = \frac{m}{V}$$

Avec :

m : La masse du volume prélevé en (g) .

V: Le volume prélevé en (cm³). [105]

II.3.2. Mesure du pH

Le concept d'acidité ou d'alcalinité de toutes les solutions est basé sur l'échelle du pH, qui va de 0 à 14. Le pH c'est une grandeur physique sans unité. Il s'agit d'un acronyme qui signifie potentiel d'hydrogène, c'est simplement une mesure de la concentration d'ions d'hydrogène [H⁺].

Il existe deux méthodes principales sont couramment utilisées pour déterminer les valeurs de pH :

- Mesure électronique à l'aide d'un pH mètre, en mesurant la différence de potentiel entre une électrode à hydrogène et une électrode standard, des mesures de pH plus précises sont obtenues par cette méthode.
- Mesure approximative visuelle, simple et rapide, effectuée à l'aide de papier pH dont on sait qu'il change de couleur autour d'une valeur d'unité de pH donnée. [106]

II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques de caractérisation largement utilisée, et jouit un rôle majeur dans la détermination des compositions où elle montre la présence de groupements atomiques spécifiques dans les produit. Également donne des informations structurales des différentes molécules, à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge (IR) occupe la portion du spectre électromagnétique comprise entre celle du visible et celle des micro-ondes. La région généralement le plus utilisé est celle comprise entre 4000 et 400 cm⁻¹. Une telle énergie ne sera pas suffisante pour permettre une transition électronique comme en spectroscopie UV-visible, mais ces longueurs d'onde vont

agir sur la vibration et la rotation des molécules. Une molécule absorbe de la radiation si une de ses liaisons vibre à la même fréquence que celle du rayonnement incident.

Il existe deux types de vibrations moléculaires : les élongations et les déformations angulaires. Une vibration d'élongation est un mouvement rythmique le long de l'axe de la liaison impliquant l'augmentation et la diminution de la distance interatomique. Une déformation angulaire consiste en une variation de l'angle formé par deux liaisons successives.

Le spectre fourni par cette technique présente des bandes d'absorption, généralement les intensités de ces bandes peuvent être exprimées, soit en transmittance soit en absorbance, en fonction de nombre d'ondes. [107-110]

Toutes les analyses spectroscopiques de nos produits, ont été réalisées par un spectromètre de type Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two (**figure.II.2**), au sein du laboratoire de recherche physique photonique et nanomatériaux multi fonctionnels (LPPNM) de L'université de Biskra.

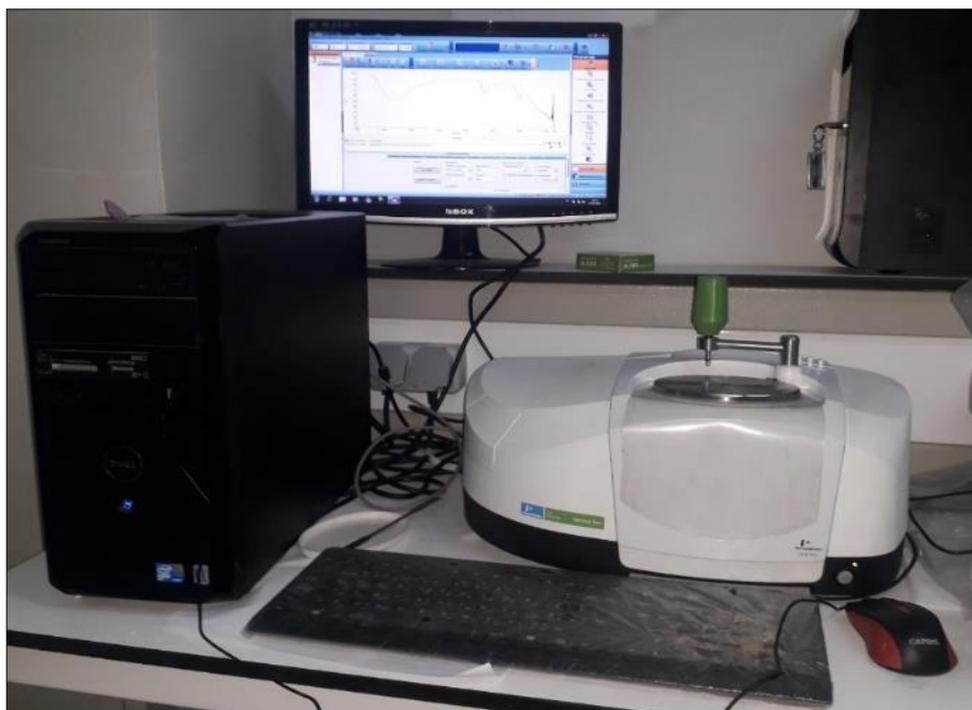


Figure II.2 : Spectrophotomètre infrarouge, Spectrum Two, utilisé.

II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est un outil important pour identifier, quantifier et caractériser les minéraux, elle permet d'obtenir des informations sur la composition minérale des matériaux. [111]

II.3.4.1. Diffraction des rayons X sur poudre (DRXP)

La diffraction des rayons X pour les échantillons de poudre c'est une technique non destructive dont le principe est simple sur le plan expérimental. Elle est largement utilisée dans le domaine de la caractérisation des matériaux pour obtenir des informations sur la structure à l'échelle atomique de diverses substances, qu'ils soient sous forme de poudre, massif, ou couche mince.

Chaque matériau polycristallin possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant ainsi des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leurs sont propres. On peut donc identifier les solides cristallins selon leurs mailles. On peut aussi associer à un cristal plusieurs familles de plans réticulaires ces plans sont définis par les indices de Miller (hkl), et sont caractérisés par leur orientation, leur distance interarticulaire d_{hkl} . Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X selon la loi de Bragg, qui relie ces distances (d_{hkl}), avec les angles auxquels sont observés les pics de diffractions, par l'équation :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Où :

d_{hkl} : c'est la distance entre deux niveaux consécutifs de l'indicateur (hkl).

θ : Demi angle de Bragge, c'est l'angle entre le faisceau incidents des rayons X et le plan de l'échantillon analysée.

n : L'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde des rayons X incident.

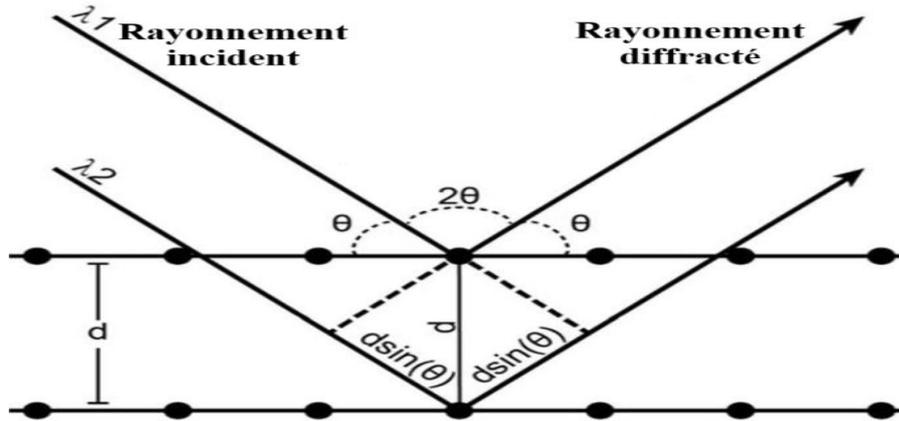


Figure II.3 : Principe de la loi de Bragg. [118]

Un diffractomètre automatique de poudre, contient un tube qui produit les rayons X, et envoyer sur l'échantillon dans lequel ils sont divisés par les atomes. Lorsque la géométrie des rayons X incidents frappant l'échantillon répond à la loi de Bragg, il y a interférence constructive et un pic d'intensité apparaît. Un détecteur enregistre et traite ce signal de rayons X, qui est ensuite amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme appelée diffractogramme qui représente l'intensité I_{hkl} des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction $2\theta_{hkl}$. [112- 115]

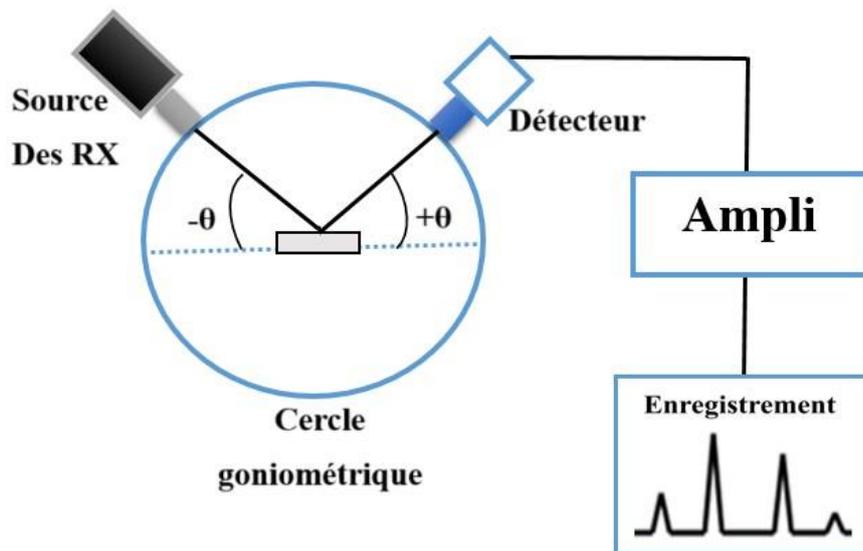


Figure II.4 : Principe d'un diffractomètre sur poudre de configuration θ - θ .

L'appareil utilisé pour notre échantillon, est Bruker D2 Phaser, c'est un diffractomètre compact de géométrie Bragg-Brentano avec une configuration $\theta - \theta$. Il est équipé par un écran d'ordinateur sur sa porte, qui permet d'afficher des informations de diffraction sur l'échantillon en cours d'analyse.



Figure II.5 : Diffractomètre automatique de poudre, Bruker D2 Phaser, utilisé.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction

Ce troisième chapitre, résume toutes les étapes de la production du silicate de sodium à l'échelle industrielles (dans les usines), ainsi que les étapes de la synthèse que nous avons suivies en laboratoire, présente également la discussion des résultats qui nous allons obtenir.

III.2. À l'échelle industrielle [116-118]

Le silicate de sodium, c'est un composant avec une grande importance industrielle, cette importance réside dans le fait qu'il est essentiel dans une multitude d'industries, en raison de l'acquisition de nombreuses propriétés.

Sa production dans les usines se fait selon deux procédés principaux, la réaction en phase liquide, et la réaction en phase solide.

III.2.1. Réaction en phase solide

III.2.1.1 Matières premières et équipements

Les principales matières premières utilisées dans les usines de la production de silicate de sodium se forme produit solide sont le sable de quartz (sable siliceux), et le carbonate de sodium (Na_2CO_3), et dans certains cas, certaines usines sont utilisées à la place du carbonate de sodium le sulfate de sodium (Na_2SO_4), avec du carbone comme agent réducteur. Les proportions de matières premières varient en fonction du rapport entre Na_2O et SiO_2 requis dans le produit final.

Les principaux équipements utilisés dans ces usines sont : système d'alimentation, doseur, mélangeur, bande transporteuse, corps principal du four de fusion (bassin de fusion, régénérateur, conduit de fumée, cheminée), machine à plaques de chaîne formées, système de contrôle, et stockeurs.

III.2.1.2 Processus de la production

Au début du processus, et avant d'être utilisé le sable de quartz brut doit être subit à un traitement, où il est d'abord tamisé pour éliminer les impuretés grossières telles que les graviers et les roches, ensuite, il est soumis à une étape de lavage et de purification, pour éliminer et enlever les particules fines, l'argile, et toutes les impuretés qu'il contient, et qui peuvent affecter le processus de fabrication et les caractéristiques du produit final. Après le lavage, le sable de quartz doit être complètement sec pour empêcher la formation de

grumeaux pendant la fusion et pour garantir une réaction homogène, donc il est séché, ensuite il est broyé en petites particules. Le broyage est utilisé pour réduire la taille des particules de sable, ce qui peut faciliter son processus de fusion.

À chaque étape du traitement, le sable de quartz est soumis à des contrôles de qualité rigoureux pour garantir qu'il répond aux spécifications requises. La granulométrie, la teneur en impuretés et l'humidité du sable sont des paramètres critiques qui sont analysés dans les usines de production de silicate de sodium.

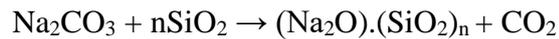
Le sable de quartz traité est ensuite stocké dans des silos avant d'être utilisé dans l'étape suivante du processus de production de silicate de sodium.

Ces étapes de traitement du sable sont réalisées dans les usines, soit pour la production du silicate de sodium solide ou liquide. L'objectif de ce traitement est d'obtenir un sable propre avec une teneur minimale en impuretés, et avec des particules de taille fine utilisables pour la fabrication de silicate de sodium.



Figure III.1 : Le sable de quartz utilisé pour la production de silicate de sodium, et sa station de traitement, dans les usines.

Après ces premières étapes de traitement, le sable de quartz traité et le carbonate de sodium, sont pesées intermittente à partir des installations de stockage des matières premières, l'humidité du sable est contrôlée afin d'ajuster le rapport molaire final de produit. Après le mélange mécanique de ces deux matières, la composition est transportée par des convoyeurs et des élévateurs, vers le four de fusion en continu à une température comprise entre 1200 °C et 1400 °C, la température de fusion exacte dépend des constituants du lot. L'équation qui exprime cette réaction est :



Les fours de fusion (**figure III.2**), utilisés sont généralement fabriqués de matériaux réfractaires, et présentant certaines similitudes avec ceux utilisés dans l'industrie du verre. Le bain de four contient plusieurs dizaines de tonnes de produit en fusion (verre soluble). À partir d'une cuve surélevée, le mélange, alimenté en continu à la surface du bain, progresse lentement vers le bas, où il se combine et se libère le dioxyde de carbone. Le bain est chauffé par des brûleurs à huile ou à gaz. Une flamme est créée entre le bain et un plafond thermique qui peut atteindre 1500 °C.

Il y a une perte de poids d'environ 10 % entre le poids de la charge et le poids de la masse fondue finie extraite du four, en raison de la perte de gaz et de la volatilisation des oxydes alcalins.



Figure III.2 : Four de fusion.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Une fois que le mélange chargé dans le four est complètement fondu, il passe par un siphon pour verser simplement hors du four, le silicate de sodium fondu sort du four sous la forme d'une pâte liquide, appelé coulée.

Ce liquide fondu est transféré vers une ligne mobile, pour refroidir, ce refroidissement s'effectue à l'air ou à l'eau, où l'eau passe sous la ligne mobile afin d'accélérer la formation de produit. La chute rapide de température de liquide fondu conduit à sa solidification, et se transforme en particules solides.



Figure III.3 : Refroidissement rapide de silicate de sodium fondu.

Après ce refroidissement rapide, les particules de produit final formé peuvent être broyées et stockées sous forme poudre (**figure III.5**), ou laissé en morceaux de silicate de sodium vitreux (**figure III.4**), aux dépens de la demande des clients ou consommateurs.

Le produit de silicate de sodium solide, alors est prêt à être commercialisé.



Figure III.4 : Silicate de sodium solide sous forme morceaux.

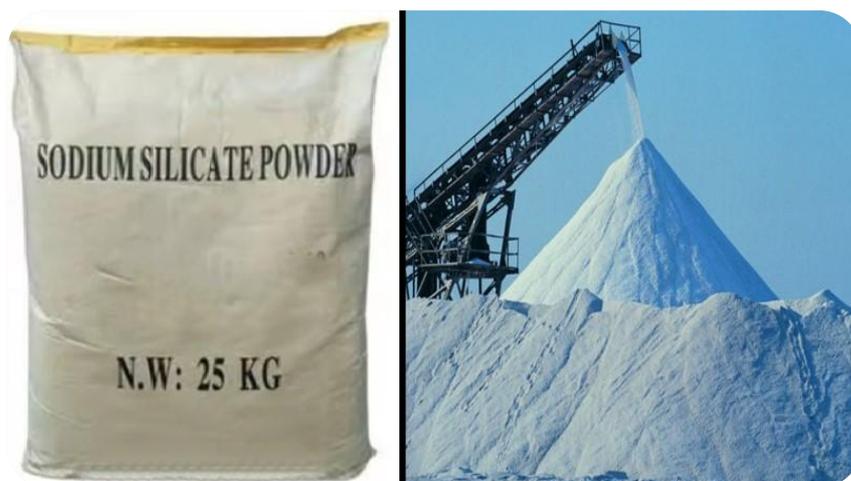


Figure III.5 : Silicate de sodium sous forme poudre.

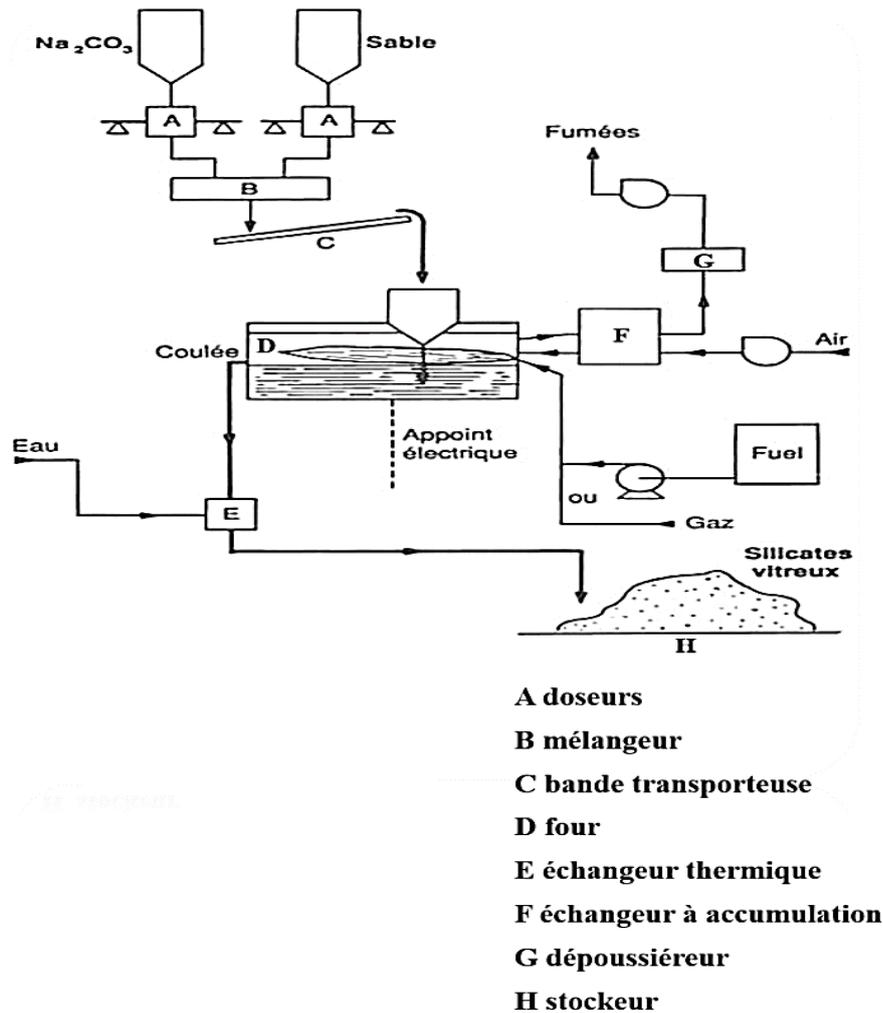


Figure III.6 : Schéma montrant les étapes généralement suivies dans les usines, pour la fabrication du silicate de sodium solide. [116]

III.2.2. Réaction en phase liquide

III.2.2.1 Matières premières et équipements

Les principales matières premières utilisées par les usines, pour la production de silicate de sodium se forme produit liquide, sont le sable de quartz et l'hydroxyde de sodium NaOH.

Les principaux équipements trouvés dans ces usines sont : système d'alimentation, bandes transporteuses, réservoir d'eau, préparateurs, réacteurs (autoclave), stockage intermédiaire, trémie des adjuvants de filtration, filtre, système de contrôle, et grands réservoirs de stockage.

III.2.2.2 Processus de la production

Comme dans les usines de production de silicate de sodium solide, le sable de quartz est traité avant d'être utilisé, avec les mêmes étapes (tamisage, lavage, séchage et broyage). Car sa pureté est d'une importance capitale, et influe sur les propriétés du produit finale.

Puis vient l'étape de la préparation du mélange, dans laquelle le sable de quartz traité est mis en suspension dans une solution de soude de concentration déterminé, cette étape a lieu à l'intérieur d'un réservoir de mélange, pesé pour contrôler les quantités mises en œuvre de ces deux matières premières qui dépendent au rapport entre Na_2O et SiO_2 requis dans le produit final. Puis le mélange préparé est chargé dans le réacteur, à une température généralement comprise entre 180-220 °C (suivant la composition de produit), pendant plusieurs heures, où la vapeur d'eau chaud est introduite, cette injection de vapeur moyenne pression assure l'apport enthalpique. Le choix des conditions d'attaque, se fait pour minimisé l'excès de sable, afin d'ajusté le rapport molaire de produit. L'équation traduisant la réaction qui a lieu entre le sable et l'hydroxyde de sodium pour obtenir le silicate de sodium liquide, est la suivante : $n\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + n\text{SiO}_2 + z\text{H}_2\text{O}$

L'efficacité de l'attaque (le rendement) augmente avec la température mais, limitée par le risque de corrosion sodique. Pour des rapports molaires élevés, la durée de réaction doit être allongé.



Figure III.7 : Réacteur utilisé pour la production de silicate de sodium liquide.

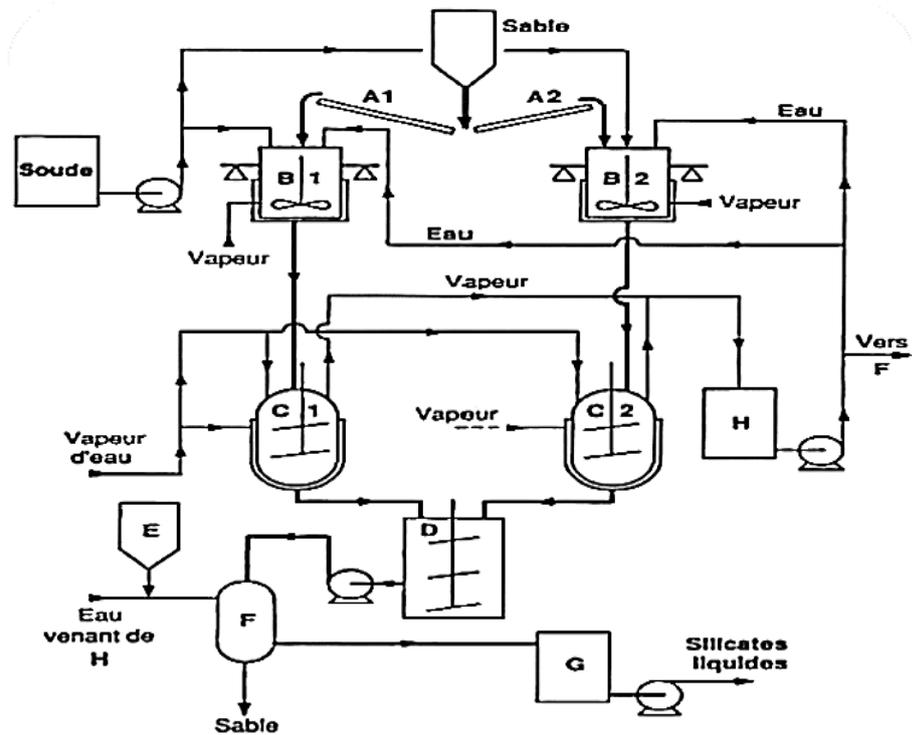
CHAPITRE III : Résultats et discussion

Avant stockage, le silicate doit être filtré pour éliminer le sable résiduel qui n'ayant pas réagi, donc le sable non attaqué est éliminé à chaud par passage du silicate de sodium brut sur précouche dans un filtre à plateaux horizontaux. Le cycle automatique du filtre comporte une phase de lavage qui nécessite des stockages amont et aval. Il est souhaitable d'avoir un rendement d'attaque élevé (~ plus que 95%) pour éviter de recycler le sable après filtration ou pour limiter les effluents.

La filtration de solutions concentrées, c'est-à-dire à plus de 50%, est difficile à cause de leur viscosité élevée. Le silicate filtré est stocké dans des bouteilles en attente d'utilisation et de commercialisation.



Figure III.8 : Silicate de sodium liquide (Produit final).



A1 et A2 bandes transporteuses

B1 et B2 préparateurs

C1 et C2 réacteurs

D stockage intermédiaire

E trémie des adjuvants de filtra

F filtre

G stockeurs

H réservoir d'eau

Figure III.9 : Un schéma résumant les étapes de la production du silicate de sodium liquide dans les usines. [116]

Les processus de production industrielle de silicate de sodium solide ou liquide peuvent varier d'une usine à l'autre en fonction des spécifications requis dans le produit final et des technologies employées par chaque usine.

III.3. A l'échelle du laboratoire

Dans notre travail, nous avons préparé le silicate de sodium liquide et solide, par les deux méthodes de synthèse :

- Méthode hydrothermale.
- Méthode fusion-trempe.

III.3.1 Produits de départ

Les réactifs de départ, que nous avons utilisés dans ce travail de mémoire sont tous illustrés dans la **figure III.10**, et leurs caractéristiques sont données dans le **tableau III.1**.



Hydroxyde de sodium

Gel de silice

Carbonate de sodium

Dioxyde de silicium

Figure III.10 : Les réactifs utilisés dans la synthèse.

Tableau III.1 : Caractéristiques et provenance des réactifs de départ.

Nom	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Etat physique	Fournisseur
Hydroxyde de sodium	NaOH	33,997	Poudre blanche	EDEN-Labo
Dioxyde de silicium	SiO ₂	60,084	Poudre blanche	BIOCHEM Chemopharma
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	105,99	Poudre blanche	VWR International
Gel de silice	SiO ₂	60,084	Poudre blanche	VWR International

III.3.2. Synthèse par la méthode hydrothermale

La préparation des solutions de silicate de sodium par la méthode hydrothermale, consiste à faire réagir la silice SiO_2 , avec l'hydroxyde de sodium NaOH et l'eau distillée H_2O , dans l'autoclave. Et comme la silice est présente dans de nombreuses sources. Nous avons utilisé comme source de silice : le sable de quartz, le gel de silice, et le dioxyde de silicium produit chimique pure de laboratoire.

III.3.2.1. Préparation de silicate de sodium liquide par le sable de quartz

Les étapes que nous avons suivies lors de la synthèse par la méthode hydrothermale en utilisant le sable de quartz sont comme suite :

→ Traitement du sable de quartz

Le sable de quartz (**figure III.11**) doit subir un traitement avant son utilisation, afin de purifier et d'éliminer les impuretés organique et argileuse. L'une des étapes de ce traitement est le broyage, qui permet de réduire la taille des grains de sable de quartz pour faciliter sa dissolution avec l'hydroxyde de sodium, et donc accélérer le processus de formation de produit.

La **figure III.12** montre les étapes que nous avons suivies pour ce traitement :



Figure III.11 : Le sable de quartz utilisé (avant traitement).

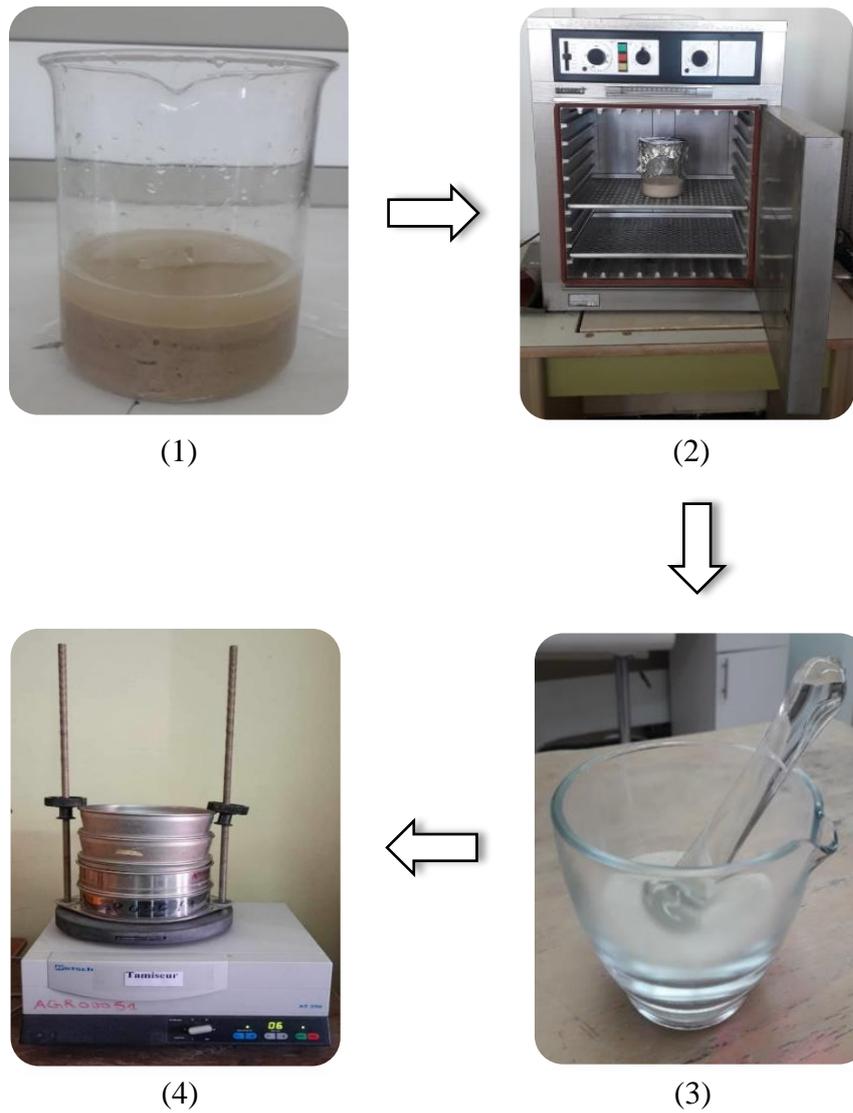


Figure III.12 : Les étapes de traitement de sable de quartz utilisé : (1) lavage, (2) séchage, (3) broyage, (4) tamisage.

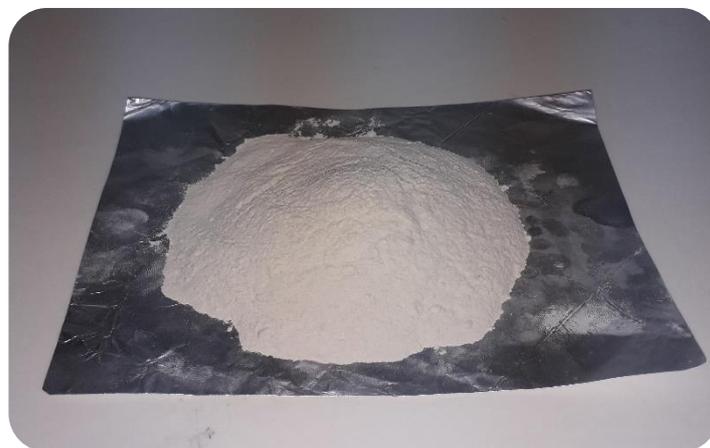


Figure III.13 : Le sable de quartz obtenu après le traitement.

→ Calcul et pesée des masses

La quantité de matières premières (le sable de quartz traité et l'hydroxyde de sodium) est pesée suivant le rapport molaire ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) désiré.

Dans ce cas, pour un rapport molaire égal à 1, on pèse à l'aide d'une balance électronique de précision 1,33 g de NaOH, et 1 g de sable (les quantités utilisées pour cette préparation sont faibles car notre autoclave, exige que la quantité des matières inorganique ne dépasse pas 2,5 g).

→ Autoclavage (préparation de la solution réactive et mettre dans l'autoclave)

Les quantités de matières premières, pesées sont mélangés avec un volume d'eau distillée $V = 30$ ml, pour la préparation de la solution réactive. Ensuite on met la solution obtenue dans la chambre en téflon, puis on la logée à l'intérieur de la chambre en acier inoxydable de l'autoclave dans laquelle la réaction est effectuée. Puis on met l'autoclave dans l'étuve, à une température de $230\text{ }^\circ\text{C}$ pendant plusieurs heures ($\sim 48\text{h}$), jusqu'à la formation de produit.

L'autoclave qui nous avons utilisée dans notre travail, est de la mark Parr Instrument. Il se compose d'une chambre en acier inoxydable et une autre chambre en téflon avec des composants internes qui se placent en haut (figure III.14).

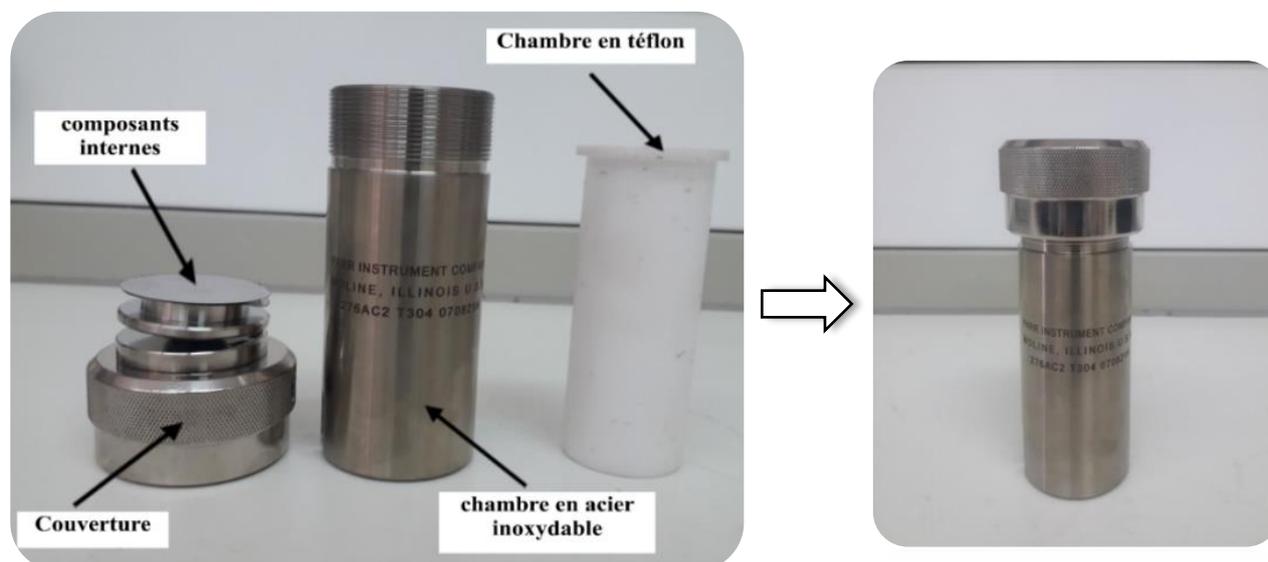


Figure III.14 : L'autoclave utilisé et ses principaux composants.

→ Récupération de produit

Une fois le temps de la réaction est terminé, l'autoclave est retiré de l'étuve et laissé pour qu'il refroidisse, ce qui nous permet de l'ouvrir et récupérer le produit. Le produit est récupéré par simple filtration pour éliminer les résidus insolubles. Ces résidus solides sont pesés pour déterminer la quantité de sable qui a réagi. La masse du résidu insoluble de sable de quartz était de 0,02 g, donc le pourcentage d'efficacité d'attaque (le rendement), pour notre produit était de 98%. Les étapes que nous avons suivies lors de la synthèse par la méthode hydrothermale en utilisant le sable de quartz, sont toutes résumées dans la **figure III.15**.

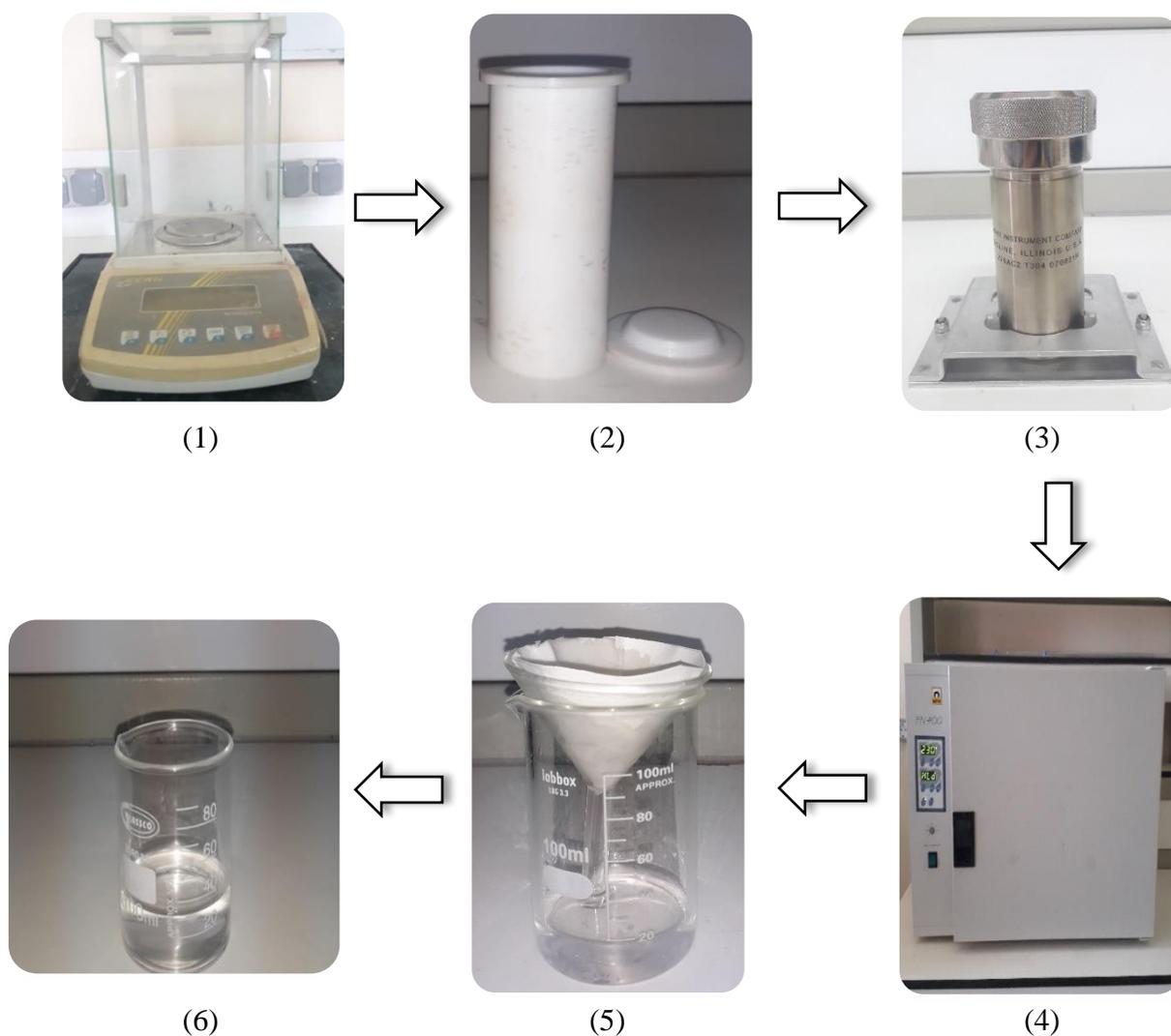


Figure III.15 : Les étapes de la synthèse : (1) pesée, (2) préparation de la solution réactive, (3) sceller l'autoclave, (4) étuvage (mettre l'autoclave dans l'étuve), (5) filtration, (6) récupération de produit final.

III.3.2.2. Préparation de silicate de sodium liquide par le dioxyde de silicium

L'utilisation de dioxyde de silicium comme source de silice à la place de sable de quartz pour la préparation de silicate de sodium liquide par la méthode hydrothermale, passe presque par les mêmes étapes que la préparation avec le sable de quartz.

Premièrement, les masses d'hydroxyde de sodium (NaOH) et le dioxyde de silicium nécessaires pour la réaction sont pesées à l'aide d'une balance électronique de précision suivante le rapport molaire ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) désiriez. Pour un rapport molaire égal à 1, nous avons utilisé 1,33 g de NaOH, et 1 g de dioxyde de silicium.

Ensuite on prépare la solution réactive, où les quantités pesées sont mélangé avec 30 ml d'eau distillée, puis on met la solution préparée dans la chambre en téflon de l'autoclave. On met ensuite l'autoclave dans l'étuve (étuvage), à une température de 230 °C pendant ~ 48 h.

Après ce temps, l'autoclave est retiré de l'étuve, et laissé refroidir pour pouvoir l'ouvrir et récupérer le produit obtenu (**figure III.16**).



Figure III.16 : Silicate de sodium liquide obtenu en utilisant le dioxyde de silicium.

III.3.2.3. Préparation de silicate de sodium liquide par le gel de silice

La préparation du silicate de sodium liquide par la méthode hydrothermale, en utilisant le gel de silice comme source de silice, implique pratiquement les mêmes étapes de préparation qu'avec le sable de quartz et le dioxyde de silicium.

Tout d'abord, à l'aide d'une balance électrique de précision on pèse les quantités d'hydroxyde de sodium et le gel de silice nécessaires pour la réaction, tout dépend le rapport

molaire ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) recherché. Pour un rapport molaire égal à 1, nous avons utilisé 1,33 g de NaOH, et 1 g de gel de silice.



Figure III.17 : La balance électronique de précision utilisée.

Ensuite, on mélange les quantités pesées avec 30 ml d'eau distillée, afin de préparer la solution des réactifs, puis la placer dans la chambre de l'autoclave.



Figure III.18 : La chambre de l'autoclave.

On met l'autoclave dans l'étuve (étuvage), à une température 230 °C pendant 48 heures.

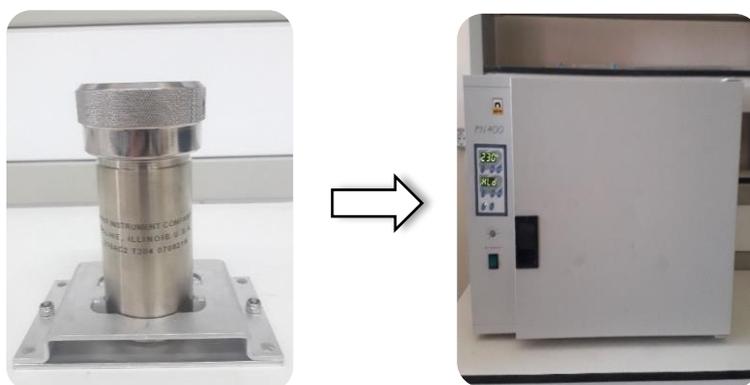


Figure III.19 : Étuvage.

Quand le temps (48h) est terminé, l'autoclave est retiré de l'étuve. Une fois qu'il a refroidi, on l'ouvre et récupère le produit formé.



Figure III.20 : Silicate de sodium liquide obtenu en utilisant le gel de silice.

III.3.3. Préparation des solutions de silicate de sodium avec différents rapports molaires par le gel de silice

Comme le gel de silice se dissout facilement dans la solution de soude pour donner du silicate de sodium (contrairement au sable de quartz et au dioxyde de silicium pur). Cela nous a permis de préparer une série de solutions de silicate de sodium avec différentes proportions en utilisant uniquement une plaque chauffante sous agitation, et sans devoir utiliser un autoclave pour la préparation de cette série de solutions.

On pèse, en quantité stœchiométrique à l'aide d'une balance de précision, les quantités de gel de silice et d'hydroxyde de sodium nécessaire, suivant le rapport molaire ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) désirez pour chaque solution, d'après l'équation de réaction suivante :



Les masses de soude et silicagel ainsi que le volume de l'eau distillée nécessaire pour préparer chaque composition sont rassemblées dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2. Les masses de soude (NaOH) et gel de silice ainsi que le volume de l'eau distillée nécessaire pour préparer chaque composition.

composition.	Masse de NaOH (g)	Masse de Gel de silice (g)	Volume H ₂ O (ml)
n = 1	5	3,75	15
n = 1,5	5	5,625	15
n = 2	5	7,5	15
n = 2,5	5	9,375	25
n = 3	5	11,25	25
n = 3,5	5	13,125	25

Après avoir pesé les quantités nécessaires, pour chaque ratio et mélangé avec le volume approprié d'eau distillée. À chaque fois on met la solution obtenue sous chauffage (~ 100 °C) et sous agitation, à l'aide d'une plaque chauffante, jusqu'à la formation de produit (pendant ~15 min).

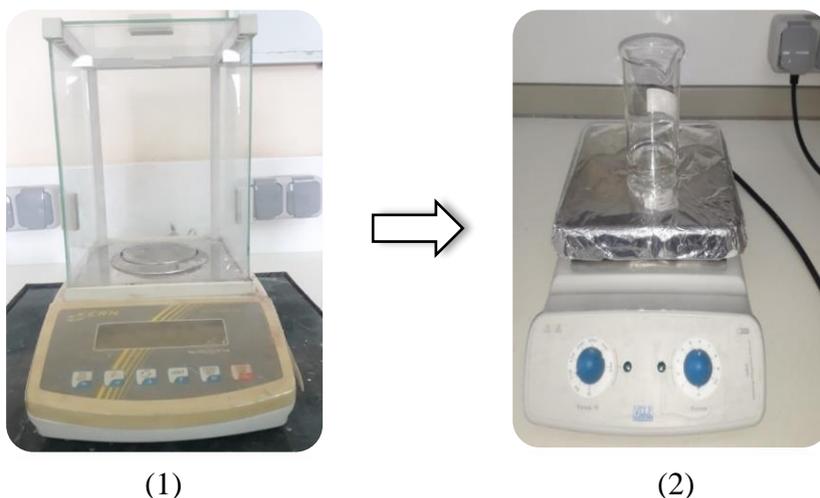


Figure III.21 : (1) Pesée, (2) Chauffage et agitation.

Enfin, on obtient la série des solutions de silicate de sodium avec des rapports molaires entre Na_2O et SiO_2 varié de 1 jusqu'à 3,5.



Figure III.22 : La série des solutions de silicate de sodium préparées avec différents rapports molaires.

III.3.4. Synthèse par la méthode fusion-trempe

L'obtention de silicate de sodium se forme produit solide se fait par la méthode fusion-trempe, selon les étapes suivantes :

→ Calcul et pesée des masse

Les matières premières, sable de quartz traité et le carbonate de sodium sont pesés selon les quantités stœchiométriques et en fonction du rapport molaire ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) souhaité. Comme nous recherchons un composé de silicate de sodium ayant un rapport molaire de 1, nous avons pesé à l'aide d'une balance de précision 6,008 g de sable de quartz et 10,06 g de carbonate de sodium, suivant la réaction :

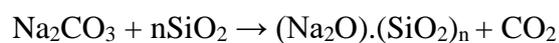




Figure III.23 : La balance électronique utilisée pour peser les quantités nécessaires.

→ Mélange et broyage

On met ensuite, les quantités qui nous avons pesées dans un mortier en verre et nous commençons à les broyer afin d'homogénéiser le mélange, et le rendre plus facile à fondre lors de l'étape suivante.

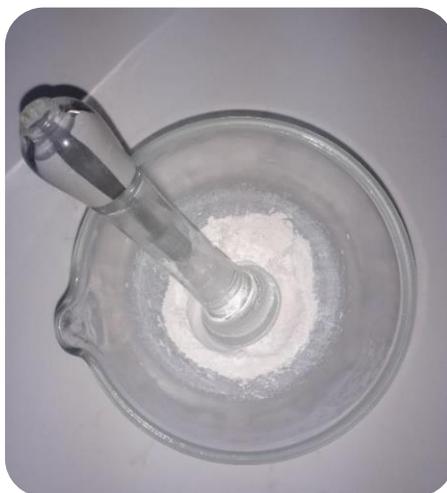


Figure III.24 : Broyage dans un mortier en verre.

→ Fusion

Le mélange broyé est placé dans un creuset en porcelaine qui est ensuite introduit dans le four de fusion à environ 1200 °C (la température de fusion de mélange préparé), jusqu'à ce que tout le mélange soit fondu (~5h).

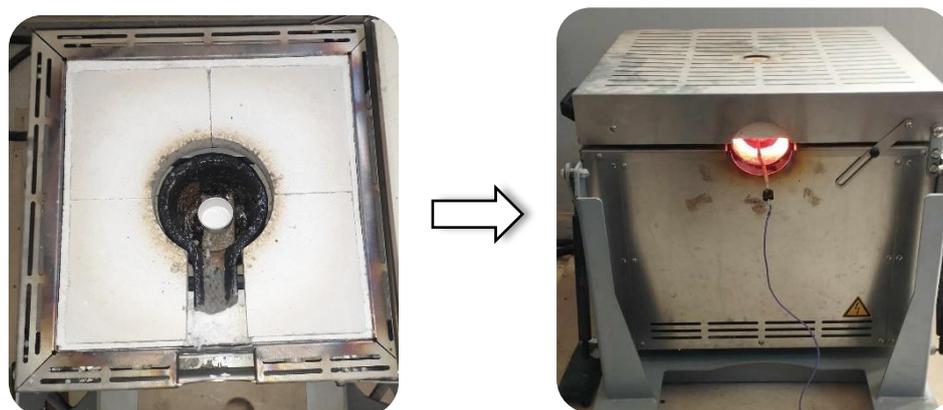


Figure III.25 : L'étape de fusion.

→ Trempe et formation de produit finale

Dans cette étape, nous avons retiré du four le creuset après la fusion complète du mélange qu'il contenait, puis nous avons vidé sur une plaque métallique en cuivre à température ambiante, afin d'accélérer la formation de morceaux vitreux du silicate de sodium solide. L'étape est illustrée dans la **figure III.26**.

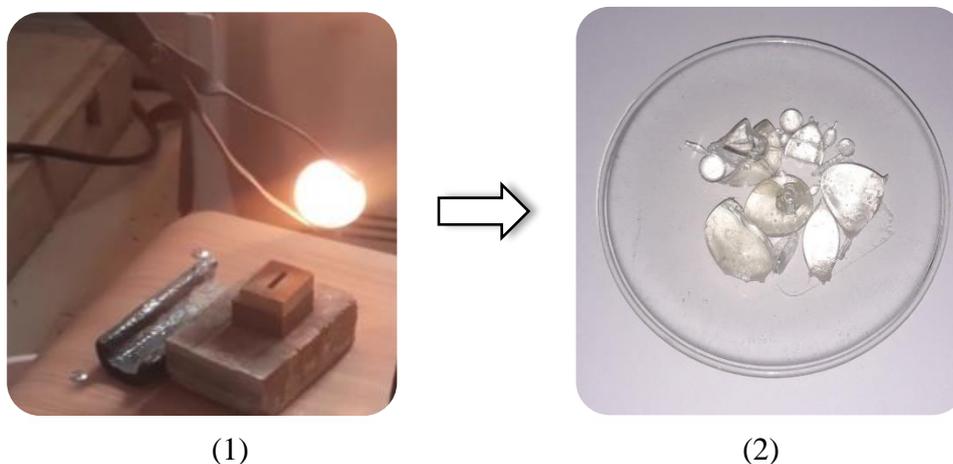


Figure III.26 : (1) La trempe, (2) Les morceaux de silicate de sodium solide obtenu (n=1).

III.4. Techniques de caractérisation

III.4.1. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRXP)

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre obtenu à l'aide d'un diffractomètre automatique de poudres du type Bruker D2 Phaser, en utilisant le

rayonnement $K_{\alpha 1}$ de l'anticathode de cuivre avec une longueur d'onde de l'ordre de 1,541874 Å. Les profils de raies ont été enregistrés à l'aide d'un système de comptage automatique point par point avec un pas de $0,02^\circ$ sur une plage angulaire de 2θ , comprise entre 10° et 100° .

Ce diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (**figure III.27**), a été exploité pour identifier la composition exacte de sable, afin de pouvoir l'utiliser dans notre travail. En fait, la préparation du silicate de sodium nécessite un sable à haute teneur en SiO_2 (plus que 96 %).

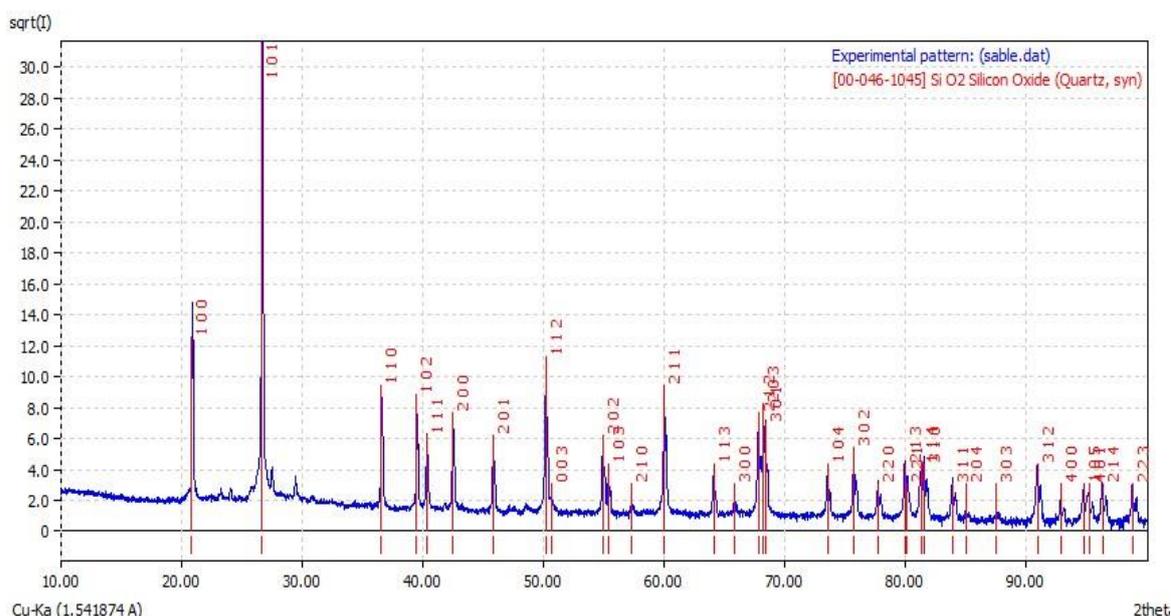


Figure III.27 : Diagramme de diffraction de rayons X sur poudre de sable de quartz.

D'après le diffractogramme des rayons X obtenu et après l'identification de phases de l'échantillon de sable, en comparant avec la base de données ICDD-PDF de quartz, nous avons trouvé que le sable utilisé est un sable de quartz pur, signifie qu'il contient une très forte teneur en silice (SiO_2). On conclure donc que ce sable de quartz peut-être utiliser comme source de silice pour la synthèse de silicate de sodium.

III.4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two, avec une gamme de fréquences comprise entre 450 et 4000 cm^{-1} .

Les spectres de transmission infrarouge, enregistrés à température ambiante, de sable de quartz et dioxyde de sodium sous forme de poudre, sont montrés dans la **figure III.28**.

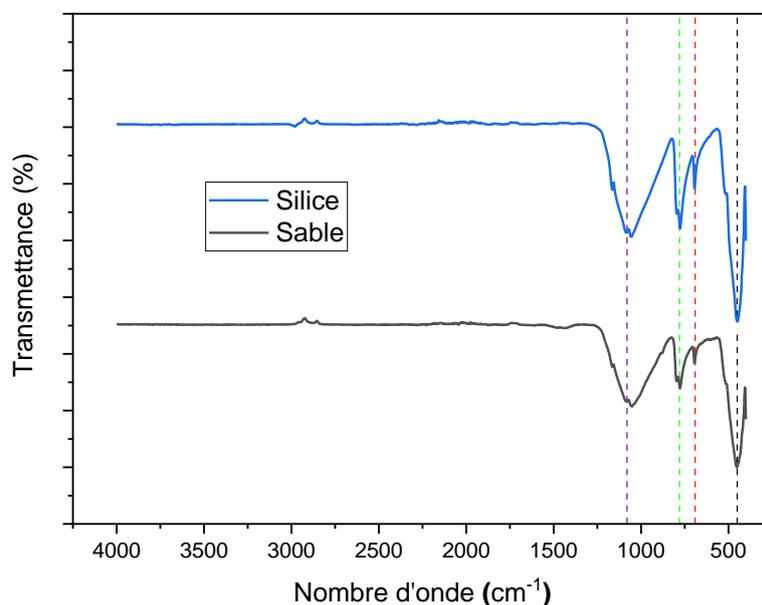


Figure III.28 : Spectres infra-rouge de sable de quartz et de dioxyde de silicium (SiO₂).

La composition de sable de quartz a également été confirmée par l'analyse FTIR, en comparant avec le spectre FTIR de dioxyde de silicium (Silice SiO₂) pur (produit chimique de laboratoire).

L'analyse de résultat de FTIR obtenu (**figure III.28**), montre que les spectres de sable de quartz et de dioxyde de silicium, qui pris comme référence, sont similaires, présentent les mêmes quatre bandes d'absorption, ces bandes sont tous apparaissent dans la région entre 450 et 1100 cm⁻¹.

Les principales bandes d'absorption caractéristiques présentées sur le spectre de sable quartz sont, une bande d'absorption à environ 450 cm⁻¹ correspondant à la vibration de déformation de la liaison Si–O–Si, et une autre bande d'absorption à environ 690 cm⁻¹ correspondant à la vibration de déformation de la liaison Si–O, en plus deux bandes d'absorption à environ 780 cm⁻¹ et 1080 cm⁻¹ correspondant respectivement à la vibration de d'élongation des liaisons Si–O, et Si–O –Si. [50, 119]

La **figure III.29** montre le spectre de transmission infrarouge, enregistré à température ambiante, pour l'échantillon de silicate de sodium préparé sous forme liquide, en utilisant le sable de quartz.

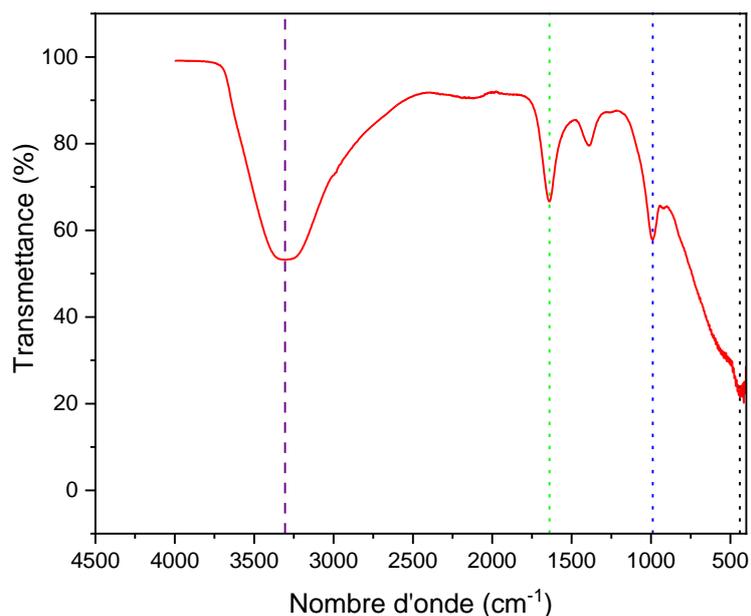


Figure III.29 : Spectre infra-rouge de silicate de sodium liquide préparé par le sable de quartz.

L'analyse de résultat FTIR obtenu (**figure III.29**), nous a permis d'extraire les bandes d'absorption caractéristique de silicate de sodium liquide préparé par le sable de quartz avec un rapport molaire $n = 1$, qui sont apparait dans la région 450 entre et 3500 cm^{-1} .

La bande d'absorption à environ 430 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation de la liaison Si–O–Si, et la band d'absorption à environ 990 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison Si–O. Les deux bandes d'absorption à 3300 cm^{-1} et à 1640 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation des groupes –OH d'eau. [120]

La **figure III.30** représente les spectres de transmission infrarouge, enregistré à température ambiante, pour les échantillons préparés, qui sont des solutions de silicate de sodium liquide avec déférents rapports molaires (de $n = 1$ jusqu'à $n = 3,5$).

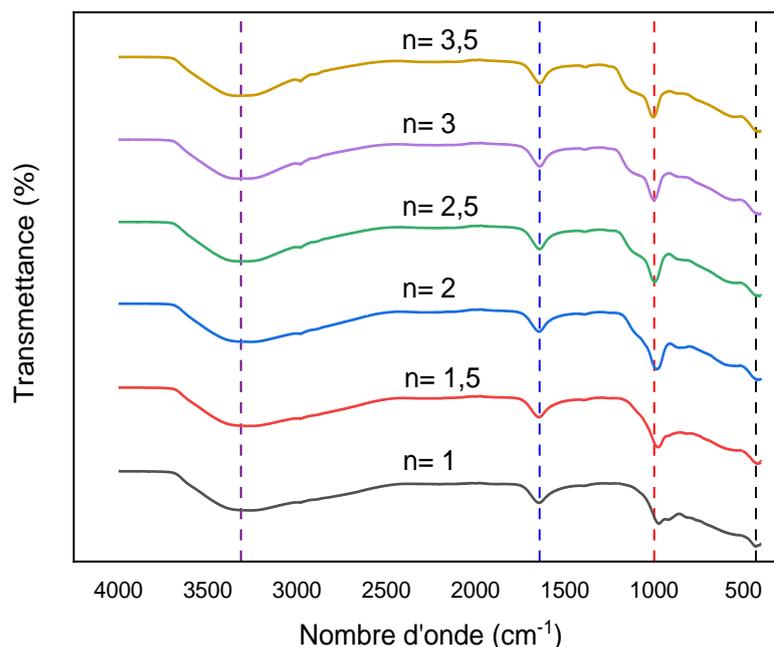


Figure III.30 : Spectres infra-rouge des solutions de silicate de sodium liquide avec différents rapports molaires.

On peut l'observer, d'après les résultats d'analyse FTIR des solutions de silicate de sodium préparé par divers rapports molaires (**figure III.30**), que les spectres ont la même allure (présentent des spectres similaires) avec des bandes d'absorption apparaissent dans la région 450 entre et 3500 cm^{-1} . La bande d'absorption à environ 430 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation de la liaison Si–O–Si, et la band d'absorption à environ 1000 cm^{-1} correspondant à la vibration de d'élongation de la liaison Si–O (Na), et les deux autres bandes à environ à 3300 cm^{-1} et à 1640 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation des groupes –OH d'eau. [120]

III.4. 3. Mesure de la densité

La densité est une propriété importante et doit être déterminée pour les produits liquides. Les valeurs approximatives des solutions de silicate de sodium préparées sont mesurées expérimentalement et son utilisé un densimètre (en raison de son indisponibilité), donc puisque la densité d'un liquide est la même que sa masse volumique, les valeurs de

densité des solutions de silicate de sodium sont déterminées, en pesant à chaque fois la masse d'un volume donné de la solution, puis en appliquant la relation :

$$d = \rho = \frac{m}{V}$$

m : La masse du volume prélevé en (g), V : Le volume prélevé en (cm³).

Les valeurs approximatives de la densité de toutes les solutions de silicate de sodium préparé (par le sable de quartz, par le dioxyde de silicium, par le gel de silice, ainsi que la série de solutions préparé par le gel de silice avec différentes valeurs de rapports molaires (n = 1 jusqu'à 3,5)), qui nous avons obtenu sont marquées dans le **tableau III.3**.

Tableau III.3 : Les valeurs approximatives de la densité de toutes les solutions de silicate de sodium préparées.

La solution de silicate de sodium		La densité
Préparé par le sable de quartz (n=1), dans l'autoclave		1,20
Préparé par le dioxyde de silicium (n=1), dans l'autoclave		1,24
Préparé par le gel de silice (n=1), dans l'autoclave		1,26
Préparé par le gel de silice, avec différent rapport molaire	n = 1	1,45
	n = 1,5	1,52
	n = 2	1,54
	n = 2,5	1,43
	n = 3	1,44
	n = 3,5	1,46

III.4.4. Mesure du pH

L'une des propriétés qui caractérisent les solutions de silicate de sodium est leur pH, qui est lié au rapport molaire et est affecté par sa modification.

Nous ne s'intéresse pas avec la valeur exacte de pH des solutions préparé, par contre, nous voulions simplement voir l'effet de la modification des rapports molaires des solutions sur l'alcalinité de ces solutions, pour cela nous avons utilisé du papier pH, pour déterminer ces

valeurs approximatives de pH, et voir comment se varies, avec la variation de rapport molaire des solutions.

Les valeurs approximatives du pH de toutes les solutions que nous avons préparées, sont données dans le **tableau III.4**.

Tableau III.4 : Les valeurs approximatives de pH de toutes les solutions de silicate de sodium préparé.

Solution de silicate de sodium		pH
Préparée par (le sable, le dioxyde de silicium, le gel de silice), dans l'autoclave avec $n = 1$		~13,5
Préparée par le gel de silice, avec différent rapport molaire	$n = 1$	~13,5
	$n = 1,5$	~13
	$n = 2$	~12,5
	$n = 2,5$	~12,5
	$n = 3$	~12
	$n = 3,5$	~11,5

On peut remarquer donc, que les valeurs de pH des solutions de silicate de sodium varient en fonction de rapport molaire, où plus le rapport molaire de la solution augmente, l'alcalinité de la solution diminue.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail présenté dans ce manuscrit a été consacré à l'étude de silicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, plus particulièrement les processus de synthèse à l'échelle industrielle et au laboratoire.

Le silicate de sodium est le nom générique pour les composés chimiques de formule $(\text{Na}_2\text{O})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y$, comme le métasilicate de sodium Na_2SiO_3 , le disilicate de sodium $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, l'orthosilicate de sodium Na_4SiO_4 , et pyrosilicate de sodium $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Les anions sont souvent polymériques. Ces composés sont généralement des solides transparents incolores ou des poudres blanches, et solubles dans l'eau en diverses quantités.

L'élaboration de silicate de sodium est un processus complexe qui implique des réactions chimiques précises et un contrôle rigoureux des conditions de synthèse. Au cours de cette étude, nous avons exploré différentes méthodes pour optimiser la production de silicate de sodium, en mettant l'accent sur quelques paramètres clés tels que la source de silice et les proportions des réactifs.

La synthèse du silicate de sodium peut être ajustée pour obtenir des formes liquides ou solides en fonction des besoins. La méthode de réaction de silice SiO_2 avec une solution de soude NaOH sous conditions hydrothermales produit une solution de silicate de sodium liquide $(\text{Na}_2\text{O})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ dont la viscosité, le pH et la densité dépendent du rapport molaire $n = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et de la teneur en SiO_2 . Tandis que le simple refroidissement du mélange fondu à $1400\text{ }^\circ\text{C}$ de silice SiO_2 et carbonate de sodium Na_2CO_3 permet d'obtenir du silicate de sodium solide de nature vitreuse.

Ces produits sont essentiels pour diverses applications industrielles, notamment dans les détergents, les adhésifs et les matériaux réfractaires.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Matinfar, J. A. Nychka, A review of sodium silicate solutions: Structure, gelation, and syneresis, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023.
- [2] J. Grynberg, Mécanismes physiques et chimiques mis en jeu lors de la fusion du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [3] S. Liu, W. K. Ott, Sodium silicate applications in oil, gas & geothermal well operations, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020.
- [4] S. S. Owoeye, S. M. Abegunde, B. Oji, A novel low temperature synthesis of sodium silicate (water glass) from silica-rich wastes using hydrothermal method, *Global Journal of Engineering and Technology Advances*, 2021.
- [5] H. J. Engelhardt, L. E. von Borstel, The behaviour of sodium silicate solutions (water glass) in the saline environment and their use in salt mining, *Z. Dtsch. Ges. Grundwasser*, 2014.
- [6] I. L. Svensson, S. Sjöberg, L. O. Öhman, Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1986.
- [7] M. T. Tognonvi, D. Massiot, A. Lecomte, S. Rossignol, J. P. Bonnet, Identification of solvated species present in concentrated and dilute sodium silicate solutions by combined ^{29}Si NMR and SAXS studies, *Journal of colloid and interface science*, 2010.
- [8] P. Degryse, *Glass making in the Greco-Roman world: results of the ARCHGLASS project*, Leuven University Press, 2014.
- [9] J. R. Wagner, *Manual of chemical technology*, D. Appleton & Company, 1897.
- [10] B. Chauviré, *Genèse de silice supergène sur Terre et implications sur Mars*, thèse de doctorat, Université Nantes Angers Le Mans, France, 2015.
- [11] A. R. Laghrour, N. Brahim, *Médicaments à base de carbone et silicium*, thèse de doctorat, Université de Blida 1, 2018.
- [12] S. Haouli, *Elaboration et Purification du Silicium par Métallothermie*, thèse de doctorat, Université badji mokhtar, Annaba, 2018.
- [13] B. Ceccaroli, O. Lohne, *Solar grade silicon feedstock. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2011.
- [14] H. Takiguchi, K. Morita, *Global flow analysis of crystalline silicon, Crystalline Silicon Properties and Uses*, 2011.
- [15] E. M. Carlisle, *Silicon, Biochemistry of the essential ultratrace elements*, 1984.

- [16] C. T. Hallmark, L. P. Wilding, N. E. Smeck, Silicon. *Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties*, 1983.
- [17] W. Wang, H. Z. Wei, S.Y. Jiang, X. Liu, F. Lei, Y. B. Lin, Y. Zhao, Silicon isotope geochemistry: Fractionation linked to silicon complexations and its geological applications. *Molecules*, 2019.
- [18] V. J. Kilmer, Silicon, *Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties*, 1965.
- [19] A. T. Shomran, E. K. Hussein, H. T. Shomran, T. S. Gaaz, M. S. Takriff, A. A. H. Kadhum, A. A. Al-Amiery, Investigation of adding silicon on fatigue properties of aluminum based alloys. *Silicon*, 2021.
- [20] H. A. Santos, J. Salonen, L. M. Bimbo, Porous Silicon for Drug Delivery (Book Chapter), In *Encyclopedia of metalloproteins*, 2013.
- [21] V. Kumar, H. Mehdi, A. Kumar, Effect of silicon content on the mechanical properties of aluminum alloy. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2015.
- [22] S. Wang, X. Liu, P. Zhou, The road for two-dimensional semiconductors in the silicon age, *Adv, Mater*, 2022.
- [23] K. Zhu, C. Wen, A. A. Aljarb, F. Xue, X. Xu, V. Tung, M. Lanza, The development of integrated circuits based on two-dimensional materials, *Nature Electronics*, 2021.
- [24] M. Elwenspoek, R. Wiegerink, Silicon micromachining. *Mechanical microsensors*, 2001. [25] G. L. Solbakk, The Effect of Varying CaO/SiO₂ Ratios and Reductant Addition in Silicon Production by Aluminothermic Reduction of Silica Based Slags (Master's thesis, NTNU), 2021.
- [26] M. Zhou, J. Ma, D. Wang, W. Chen, Epidemiological Study of Respiratory Diseases Among Dust Exposed Workers, 2022.
- [27] M. A. Agotegaray, V. L. Lassalle, Silica: chemical properties and biological features, *Silica-coated Magnetic Nanoparticles: An Insight into Targeted Drug Delivery and Toxicology*, 2017.
- [28] Á. Cimas, F. Tielens, M. Sulpizi, M. P. Gaigeot, D. Costa, The amorphous silica–liquid water interface studied by ab initio molecular dynamics (AIMD): local organization in global disorder. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014.
- [29] R. R. LeVier, M. C. Harrison, R. R. Cook, T. H. Lane, What is silicone, *Journal of clinical Epidemiology*, 1995.
- [30] H. B. Dizaji, T. Zeng, H. Hölzig, J. Bauer, G. Klöß, D. Enke, Ash transformation mechanism during combustion of rice husk and rice straw, *Fuel*, 2022.

- [31] S. Gelin, Dépôt de films d'oxyde de silicium par vaporisation sous vide: dynamique moléculaire et expériences, thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2016.
- [32] G. E. Okolnikova, K. Yen, M. A. Shamseldin, R. H. Nurkhonov, application of nano modified concrete for renovation of buildings and structures, 2019.
- [33] T. F. Omar, M. D. Abd Allah, S. M. H. Abdalskhi, S. A. E. Ahmed, S. A. AbdElmagid, Synthesis Silicon Dioxide (SiO₂) at Different Temperatures and Study their Optical and Structural Properties, International Journal of Academic and Applied Research (IJAAR), 2022.
- [34] W. Trabelsi, M. Benzina, S. Bouaziz, Physico-chemical characterisation of the Douiret sand (Southern Tunisia): Valorisation for the production of Silica Gel. Physics Procedia, 2009.
- [35] T. R. Lenka, A. K. Panda, AlGa_N/Ga_N-based HEMT on SiC substrate for microwave characteristics using different passivation layers, Pramana, 2012.
- [36] A. N. El Houda, Couches minces de SiO₂ et TiO₂ par voie sol-gel, thèse de doctorat, Boumerdès, 2015.
- [37] W. Udaibah, A. Priyanto, Synthesis and Structure Characterization of SiO₂ from Petung Bamboo Leaf Ash (*Dendrocalamus asper* (Schult. f.) Backer ex Heyne), Journal of Natural Sciences and Mathematics Research, 2017.
- [38] M. Yadav, V. Dwibedi, S. Sharma, N. George, Biogenic silica nanoparticles from agro waste: Properties, mechanism of extraction and applications in environmental sustainability, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022.
- [39] A. Luthfiah, Y. Deawati, M. L. Firdaus, I. Rahayu, D. R. Eddy, Silica from natural sources: a review on the extraction and potential application as a supporting photocatalytic material for antibacterial activity, Science and Technology Indonesia, 2021.
- [40] B. Aremo, D. A. Isadare, O. E. Akinduro, O. E. Bello, M. O. Adeoye, S. A. Ayodeji, G. F. Abass, K. M. Oluwasegun, Production of glass ceramic from rice husk and periwinkle shells, Discover Materials, 2024.
- [41] N. Krishnamoorthy, N. Nagabhooshanam, P. K. V. Rao, R. Verma, D. S. Kumar, G. A. Sankar, V. Mohanavel, A characterization study on toughening natural fibre composites using functionalized barely husk biosilica, Biomass Conversion and Biorefinery, 2023.
- [42] J. Singh, R. Boddula, H. Digambar Jirimali, Utilization of secondary agricultural products for the preparation of value added silica materials and their important applications: a review, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020.

- [43] L. A. Zemnukhova, E. A. Skiba, V. V. Budaeva, A. E. Panasenko, N. V. Polyakova, Composition of inorganic components of oat husks and products of their chemical and enzymatic transformation, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018.
- [44] J. Tejedor, V. H. Guerrero, K. Vizuete, A. Debut, Environmentally friendly synthesis of silicon dioxide nanoparticles and their application for the removal of emerging contaminants in aqueous media, In *Journal of Physics: Conference Series* 2022.
- [45] P. M. Carraro, T. B. Benzaquén, G. A. Eimer, Eco-friendly synthesis of nanostructured mesoporous materials from natural source rice husk silica for environmental applications, *Environmental science and pollution research*, 2021.
- [46] S. Özcan, B. Aydeniz-Guneser, Regeneration behaviour of agro-industrial based waste materials, Barley husk, wheat bran and oat husk: a frying oil study, *Rivista italiana delle sostanze grasse*, 2022.
- [47] J. R. Salazar, J. J. Monserate, M. M. Sarong, Potential for photovoltaic cell material by green synthesis of silicon carbide from corn cob through magnesiothermic reduction. *International Journal of Energy Production and Management*, 2020.
- [48] C. Negin, S. Ali, Q. Xie, Application of nanotechnology for enhancing oil recovery-A review, *Petroleum*, 2016.
- [49] O. Boudlal, Etude expérimentale du comportement mécanique des fines dans la stabilité des talus et des fondations, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou 2013.
- [50] S. Anas Boussaa, A. Kheloufi, N. Boutarek Zaourar, F. Kerkar, Valorization of Algerian sand for photovoltaic application, *Acta Physica Polonica A*, 2016.
- [51] J. L. Chaudhary, A. Harison, V. Srivastava, Use of silica sand as cement replacement in ppc concrete, *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 2015.
- [52] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Beland, L. M. Ilharco, M. Pagliaro, The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications, *Chemical reviews*, 2013.
- [53] M. Iskander, S. Sadik, L. Ge, Geotechnical properties of silica gels. Modelling with Transparent Soils: Visualizing Soil Structure Interaction and Multi Phase Flow, *Non-Intrusively*, 2010.
- [54] M. K. Titulaer, J. B. H. Jansen, J. W. Geus, The preparation and characterization of sol-gel silica spheres, *Journal of non-crystalline solids*, 1994.
- [55] X. Li, M. Ran, Gypsum-Based Humidity-Control Material: Preparation, Performance and Its Impact on Building Energy Consumption, *Materials*, 2023.

- [56] Y. A. Owusu, Physical-chemistry study of sodium silicate as a foundry sand binder. *Advances in colloid and interface science*, 1982.
- [57] M. McAlexander, K. Bharadwaj, W. J. Weiss, O. B. Isgor, Reactivity of waterglass in cementitious systems, *CEMENT*, 2023.
- [58] R. Novotny, A. Hoff, J. Schuertz, Process for hydrothermal production of sodium silicate solutions, 1992.
- [59] D. Bajpai, Laundry detergents: an overview, *Journal of oleo science*, 2007.
- [60] A. de Lucas, L. Rodríguez, J. Lobato, P. Sánchez, Synthesis of crystalline δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ from sodium silicate solution for use as a builder in detergents, *Chemical Engineering Science*, 2002.
- [61] P. Peng, Z. XiaoFan, J. Ma, Water glass compound starch used as surface sizing agent to improve the strength of linerboard, 2011.
- [62] R. Farid, K. Rajan, D. K. Sarkar, Enhanced corrosion protection of aluminum by ultrasonically dip coated sodium silicate thin films, *Surface and Coatings Technology*, 2019.
- [63] H. Gao, Q. Li, F. N. Chen, Y. Dai, F. Luo, L. Q. Li, Study of the corrosion inhibition effect of sodium silicate on AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science*, 2011.
- [64] C. H. Park, H. S. Jeon, The effect of sodium silicate as pH modifier and depressant in the froth flotation of molybdenite ores, *Materials transactions*, 2010.
- [65] D. S. Rao, T. V. VijayaKumar, S. S. Rao, S. Prabhakar, G. B. Raju, Effectiveness of sodium silicate as gangue depressants in iron ore slimes flotation, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2011.
- [66] F. Bo, L. Xianping, W. Jinqing, W. Pengcheng, The flotation separation of scheelite from calcite using acidified sodium silicate as depressant, *Minerals Engineering*, 2015.
- [67] J. P. Silva, C. A. M. Baltar, R. S. G. Gonzaga, A. E. C. Peres, J. Y. P. Leite, Identification of sodium silicate species used as flotation depressants, *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2012.
- [68] Q. Meng, Z. Yuan, Y. Xu, Y. Du, The effect of sodium silicate depressant on the flotation separation of fine wolframite from quartz, *Separation Science and Technology*, 2019.
- [69] E. Cintura, P. Faria, M. Duarte, L. Nunes, Eco-efficient boards with agro-industrial wastes-Assessment of different adhesives, *Construction and Building Materials*, 2023.
- [70] B. Koohestani, A. K. Darban, P. Mokhtari, E. Darezereshki, E. R. O. L. Yilmaz, Geopolymerization of soil by sodium silicate as an approach to control wind erosion, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021.

- [71] N. Ünlü, A. Odabaş, Development and evaluation of a new eco-friendly sodium silicate-based binder system, *International Journal of Metalcasting*, 2018.
- [72] E. Katoueizadeh, M. Rasouli, S. M. Zebarjad, A comprehensive study on the gelation process of silica gels from sodium silicate, *Journal of Materials Research and Technology*, 2020.
- [73] S. S. Owoeye, F. I. Jegede, S. G. Borisade, Preparation and characterization of nano-sized silica xerogel particles using sodium silicate solution extracted from waste container glasses, *Materials Chemistry and Physics*, 2020.
- [74] K. Motazed, N. Mahinpey, D. Karami, Preparation and application of faujasite-type Y zeolite-based catalysts for coal pyrolysis using sodium silicate solution and colloidal silica as silicon source, *Chemical Engineering Communications*, 2016.
- [75] L. F., G. de Magalhães, R. da Silva, A. E. C. Peres, Zeolite application in wastewater treatment, *Adsorption Science & Technology*, 2022.
- [76] Y. Chen, M. Shang, X. Wu, S. Feng, Hydrothermal synthesis, hierarchical structures and properties of blue pigments $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ and $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$, *CrystEngComm*, 2014.
- [77] M. Sivasakthi, R. Jeyalakshmi, Effect of change in the silica modulus of sodium silicate solution on the microstructure of fly ash geopolymers, *J Build Eng*, 2021.
- [78] M. Rowles, B. O'connor, Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite, *Journal of materials chemistry*, 2003.
- [79] N. D. Tzoupanos, I. Zouboulis, Coagulation-flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents, In 6th IASME/WSEAS international conference on heat transfer, thermal engineering and environment (HTE'08), 2008.
- [80] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 2007.
- [81] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology*, William Andrew, 2012.
- [82] E. Suvaci, E. Özel, Hydrothermal synthesis, 2021.
- [83] D. O'hare, Hydrothermal synthesis. *Encyclopedia of Materials: science and Technology*, 2001.
- [84] M. Yoshimura, K. Byrappa, Hydrothermal processing of materials: past, present and future, *Journal of Materials Science*, 2008.

- [85] B. P. Kafle, Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization, Chemical analysis and material characterization by spectrophotometry, 2020.
- [86] S. Feng, R. Xu, New materials in hydrothermal synthesis, Accounts of chemical Sresearch, 2001.
- [87] G. Huang, C. H. Lu, H. H. Yang, Magnetic nanomaterials for magnetic bioanalysis, In Novel nanomaterials for biomedical, environmental and energy applications, Elsevier, 2019
- [88] R. A. Dorey, Ceramic thick films for MEMS and microdevices, William Andrew, 2011.
- [89] G. Yang, S. J. Park, Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review, Materials, 2019.
- [90] S. H. Feng, G. H. Li, Hydrothermal and solvothermal syntheses, In Modern inorganic synthetic chemistry, Elsevier, 2017.
- [91] A. Rabenau, The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry, Angewandte Chemie International Edition in English, 1985.
- [92] D. Durgalakshmi, R. A. Rakkesh, J. Mohanraj, Graphene–metal–organic framework-modified electrochemical sensors, In Graphene-based electrochemical sensors for biomolecules, Elsevier, 2019.
- [93] M. S. Mouetsi, Élaboration et caractérisation par différentes techniques de couches minces d'oxydes métalliques utilisables comme capteurs et pour la photocatalyse, thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi, Oum el Bouaghi 2024.
- [94] M. Shandilya, R. Rai, J. Singh, hydrothermal technology for smart materials, Advances in Applied Ceramics, 2016.
- [95] M. H. Bozetine, Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2017.
- [96] A. Guerram, Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera L et leur applications, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2022.
- [97] H. Ferjani, Synthèse, études structurales et caractérisations physico-chimiques de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques basés sur les chlorobismuthates (III), thèse de doctorat, Université de Tunis El-Manar, 2014.
- [98] N. Kaur, M. Singh, A. Moumen, G. Duina, E. Comini, 1D titanium dioxide: Achievements in chemical sensing, Materials, 2020.

- [99] C. Z. Costa, E. F. Sousa-Aguiar, M. A. P. G. Couto Filho, D. C. JFS, Hydrothermal treatment of vegetable oils and fats aiming at yielding hydrocarbons: a review, 2020.
- [100] L. A. Melinia, M. Naibaho, E. Puspita, R. Ramlan, M. Ginting, Review of adsorption of heavy metals by adsorbent MnFe_2O_4 zeolite in water, Indonesian physical review, 2023.
- [101] Z. Khurshid, S. Husain, H. Alotaibi, R. Rehman, M. S. Zafar, I. Farooq, A. S. Khan, Novel techniques of scaffold fabrication for bioactive glasses, In Biomedical, Therapeutic and Clinical Applications of Bioactive Glasses, Woodhead Publishing, 2019.
- [102] K. Keshavamurthy, B. Eraiah, Synthesis, Characterizations and Structural Properties of Rare Earth Doped Bismuth Tellurite Glasses, 2018.
- [103] T. Ericsson, Residual stresses produced by quenching of martensitic steels, 2014.
- [104] A. Rani, R. Parmar, R. S. Kundu, Structural, Physical, Thermal, and Optical Analysis of Lead Modified Bismo–Borovanadate Glassy System: $\text{V}_2\text{O}_5\text{–B}_2\text{O}_3\text{–Bi}_2\text{O}_3\text{–PbO}$, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2024.
- [105] P. Hidnert, E. L. Peffer, Density of solids and liquids, US Government Printing Office, 1950.
- [106] C. G. Dirisu, M. O. Mafiana, G. B. Dirisu, R. Amodu, Level of pH in drinking water of an oil and gas producing community and perceived biological and health implications, European Journal of Basic and Applied Sciences, 2016.
- [107] E. Biémont, Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale, De Boeck Supérieur, 2008.
- [108] R. Poilblanc, F. Crasnier, Spectroscopies infrarouge et Raman, EDP Sciences, 2006.
- [109] D. J. Kiemle, R. M. Silverstein, F. X. Webster, Identification spectrométrique de composés organiques-3ème édition, De Boeck Supérieur, 2016.
- [110] P. Krausz, R. B. Zerrouki, R. Granet, Mini manuel de Chimie organique-4ème édition: Cours et Exercices, Dunod, 2020.
- [111] H. Stanjek, W. J. H. I. Häusler, Basics of X-ray Diffraction, Hyperfine interactions, 2004.
- [112] J.A. Kaduk, S.J.L. Billinge, R.E. Dinnebier, N. Henderson, L. Madsen, R. Cerny, M. Leoni, L. Lutterotti, S. Thakral, D. Chateigner, Powder diffraction, Nat Rev Methods Primers, 2021.
- [113] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems, Springer Science & Business Media, 2011.
- [114] C. V. Stan, C. M. Beavers, M. Kunz, N. Tamura, X-ray diffraction under extreme conditions at the Advanced Light Source, Quantum Beam Science, 2018.

Références bibliographiques

- [115] A. A. Bunaciu, E. G. UdrişTioiu, H. Y. Aboul-Enein, X-ray diffraction: instrumentation and applications, Critical reviews in analytical chemistry, 2015.
- [116] C. Descharmes, Silicate de sodium, 1990.
- [117] H. I. El Shimi, N. K. Attia, G. I. El Diwani, S. T. El Sheltawy, Investigation of silicates as a catalyst in biodiesel production: A review, International Journal of Energy Research, 2016.
- [118] J. Deabriges, Procède de fabrication de silicate de sodium, 1982.
- [119] S. N. Labidi, B. Mechat, Quartz Mineral as new Sorbent for Hg (II) Removal from Aqueous Solution: Adsorption Kinetics and Isotherm. Pollution, 2023.
- [120] Y. B. Ryu, M. S. Lee, Infrared spectra and thermal properties of sodium silicate solutions, Korean Journal of Metals and Materials, 2018.

Résumé

Le silicate de sodium est un composé important dans le domaine industriel et ses applications sont nombreuses.

Ce travail, présente une description détaillée des procédés industriels de production du silicate de sodium, complétée par la synthèse en laboratoire des échantillons de ce composé. Le procédé de préparation varie en fonction de l'état physique (liquide ou solide) du silicate de sodium. La méthode hydrothermale et la méthode fusion-trempe sont les deux méthodes utilisées au cours de ce travail pour synthétiser respectivement les échantillons liquides et solides de silicate de sodium. Les techniques de caractérisation utilisées sont : la diffraction des rayons X afin d'identifier la composition du sable de quartz utilisé dans la synthèse, la spectroscopie infrarouge, et la mesure de densité et du pH pour caractériser les échantillons préparés.

Mots clés : Silicate de sodium, production industriel, applications, hydrothermale, fusion-trempe.

Abstract

Sodium silicate is an important industrial compound with a wide range of applications.

This work, presents a detailed description of the industrial processes involved in sodium silicate production, complemented by the laboratory synthesis of samples of this compound. The preparation process varies according to the physical state (liquid or solid) of the sodium silicate. The hydrothermal method and the melt-quench method are the two methods used in this work to synthesize liquid and solid sodium silicate samples respectively. The characterization techniques used are : the X-ray diffraction to identify the composition of the quartz sand used in the synthesis, infrared spectroscopy, and density and pH measurements to characterize the prepared samples.

Keywords: Sodium silicate, industrial production, applications, hydrothermal, melt-quenching.

المخلص

سيليكات الصوديوم هو مركب مهم في المجال الصناعي وتطبيقاته عديدة.

هذا العمل، يقدم وصفًا تفصيليًا للعمليات الصناعية المستخدمة لإنتاج سيليكات الصوديوم، مع استكمالها بتحضير عينات من هذا المركب في المختبر. تختلف عملية التحضير وفقًا للحالة الفيزيائية (سائلة أو صلبة) لسيليكات الصوديوم. الطريقة الحرارية المائية وطريقة الانصهار-التبريد السريع هما الطريقتان المستخدمتان خلال هذا العمل لتحضير العينات السائلة والصلبة من سيليكات الصوديوم على التوالي. تقنيات التوصيف المستخدمة هي : حيود الأشعة السينية لتحديد تركيبة رمل الكوارتز المستخدم في التخليق، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، وقياس الكثافة والأس الهيدروجيني لتوصيف العينات المحضرة.

الكلمات المفتاحية : سيليكات الصوديوم، الإنتاج الصناعي، تطبيقات، الحراري المائي، الانصهار-التبريد السريع.



تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيدة (ة): د. ن. و. ق. ه. م. ه. م.
الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء * تخصص كيمياء المواد
الحامل (ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم 10164864 الصادر بتاريخ 2024.03.21
المسجل بكلية: علوم الدقيقة وعلوم الطبيعة وعلوم المادة
والمكلف بإنجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: Silicate de Sodium $(Na_2O)_x(SiO_2)_y$ procédé
de synthèse, propriétés et applications

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 08/06/2024

إمضاء المعني بالأمر