



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

OPTION : chimie appliquée et développement durable

Par :

ESSELIMANI Abdelhadi

**Etude de l'influence physico-chimique de la qualité du sable sur le
rendement de la filtration du silicate de sodium**

(ADWAN, Mostaganem)

Soutenu le : 02/12/2012

Devant le JURY composé de :

Président	: B.BESTANI	Professeur	(U. Mostaganem)
Examinatrice	: A.DRIOUECH	Docteur	(U. Mostaganem)
Examineur	: A.FEDDAG	Docteur	(U. Mostaganem)
Encadreur	: M.DJENNAD	Professeur	(U. Mostaganem)

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2011-2012

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de contrôle de l'unité ADWAN à Fornaka (Mostaganem), dans le cadre d'un projet de Magistère. Mon travail n'aurait pas pu être mené sans le concours de nombreuses personnes dont la participation m'a été bénéfique.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur DJENNAD Mhamed, Professeur à l'Université ABDELHAMID IBN BADIS de Mostaganem, pour l'opportunité qu'il m'a offerte en m'acceptant dans son équipe et en me donnant l'occasion de travailler sur ce sujet, pour ses idées brillantes, sa patience, sa générosité, son appui et sa confiance continue à moi. Il a été l'inspirateur de ce travail qu'il a suivi de très près. Il a accepté de suivre ce travail avec une grande attention. J'ai largement bénéficié de ses précieux conseils et de ses critiques, je l'en remercie vivement.

Je présente mes hommages à Monsieur Khaled, Chef du laboratoire, pour son soutien et ses conseils judicieux en tout temps. Ses qualités humaines, sa modestie et sa disponibilité m'ont beaucoup impressionné et permis la réalisation de ce travail. Je lui remercie d'avoir mis à ma disposition tous les moyens pour mener à bien cette étude.

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail.

Je voudrais également remercier mes amis de l'Université de Mostaganem, Amina, Ahmed, Mouloud et Hanane ainsi que tous les autres amis de la promotion extraordinaire dont on a partagé ensemble des beaux moments et des formidables souvenirs que je ne les jamais oublierai.

Je garde mes derniers remerciements et non les moindres à mes amis d'enfance pour tout ce qu'on a vécu ensemble depuis nos premières années dans la vie et jusqu'à ce jour.

Dédicace

Je dédie mon travail à :

- La mémoire de ma grand-mère
- Mon cher père et ma tendre mère
- Tous mes amis (es)

ABDELHADI

Résumé

L'objectif assigné à ce projet est la mise au point d'une méthode de détermination de l'influence des caractéristiques physico-chimiques du sable brut utilisé au niveau de l'unité ADWAN de Fornaka à Mostaganem, sur le rendement de la production du silicate de sodium liquide.

Trois types de sables bruts (SIG, GOR, ARICHA), qui se diffèrent entre eux par la composition chimique, ont été étudiés à différentes granulométries.

L'influence de la température et le temps de réaction, le système utilisé, et les rapports molaires des différents réactifs ont été déterminés. L'étude menée a montré que le sable brut de type ARICHA et de granulométrie (63 – 45) microns a donné les meilleurs résultats. La température est de 200°C et le temps de réaction est de 40 minutes. La conversion de la réaction est de 94%. Le type SIG de granulométrie (75 – 63) microns est le bon choix pour l'obtention d'un silicate de sodium liquide de bonnes propriétés pour répondre aux normes des industries verrières.

Mots clés : Physico-chimie, sable, silicate de sodium.

Abstract

The objective assigned to this project is the development of a method for determination of the influence of raw sand physico-chemical characteristics on the production yield of the liquid sodium silicate.

Three kinds of raw sand (SIG, GOR, ARICHA), which differ each other by chemical composition, have been studied for different particles sizes.

The influence of temperature and reaction time, system used, and molar ratios of different reagents have been determined. The study done show that the raw sand 'ARICHA' of particles size (63 – 45) microns gave the best results. The temperature is 200°C and the reaction time is 40 minutes. The reaction conversion is 94%. The kind 'SIG' of particles size (75 – 63) microns is the best choice to obtain a liquid sodium silicate of properties that reply the glass industries conditions.

Key words : Physico-chemistry, sand, sodium silicate.

المخلص

الهدف من وراء هذه الدراسة هو إيجاد طريقة لتحديد تأثير الخصائص الفيزيو-كيميائية للرمل الخام المستعمل على مستوى وحدة عدوان بمستغانم على مردود إنتاج محلول سيليكات الصوديوم

تم دراسة ثلاثة أنواع من الرمل الخام والتي تختلف فيما بينها في التركيب الكيميائي وذلك باستعمال عدة أحجام لحبيبات الرمل

تأثير درجة الحرارة وزمن التفاعل والنظام المستعمل والنسب المولية لمختلف العناصر المتفاعلة كلها عناصر تم تحديدها

الدراسة أظهرت أن الرمل الخام من نوع عريشة ذو مقياس حبيبات الرمل من ثلاثة وستون إلى خمسة وأربعون ميكرون يعطي أفضل النتائج درجة الحرارة مائتان درجة مئوية وزمن التفاعل أربعون دقيقة

مردود التفاعل أربعة وتسعون بالمائة

النوع "سيغ" ذو مقياس حبيبات الرمل من خمسة وسبعون إلى ثلاثة وستون ميكرون هو الخيار الأمثل للحصول على محلول سيليكات الصوديوم ذو خصائص تستجيب لمتطلبات مصانع الزجاج

الكلمات المفاتيح الفيزيو-كيمياء الرمل سيليكات الصوديوم

SOMMAIRE

	<i>Page</i>
<i>Liste des figures</i>	I
<i>Liste des tableaux</i>	IV
<i>Nomenclature</i>	V
<i>Abréviations</i>	VI
Introduction générale	01

CHAPITRE I : SABLE SILICEUX ET SILICATE DE SODIUM

I. Sable siliceux	03
I.1 Introduction	03
I.2 Le sable siliceux	04
I.2.1 La silice	04
I.2.1.1 Définition	04
I.2.1.2 Caractéristiques de la silice	04
I.2.1.3 Propriétés de la silice	05
I.2.2 Le silicium	06
I.3 Utilisation (Principales applications industrielles)	07
I.4 Exploitation, traitement et valorisation des sables siliceux	08
I.5 Le sable siliceux dans le monde	09
I.5.1 Production et réserves mondiales	09
I.5.2 Marché et acteurs mondiaux	09

I.5.3 Prix	09
I.6 Le sable siliceux en Algérie	10
I.7 Les réserves géologiques importantes	10
I.8 La production algérienne	11
I.9 Domaine minier	11
II. Silicate de sodium	12
II.1 Définition	12
II.2 Propriétés	13

CHAPITRE II : REACTEURS IDEAUX ET FILTRATION

I. Grandeurs Caractérisant un mélange réactionnel	15
I.1 Compositions (systèmes fermés)	15
I.2 Grandeurs d'écoulement (systèmes ouverts)	16
I.3 Avancement d'une réaction unique	17
I.3.1 Définition de l'avancement	17
I.3.2 Variation du volume réactionnel en système fermé	18
I.3.3 Système ouvert	18
I.4 Vitesse d'une réaction unique	19
II. Bilans en réacteurs idéaux	19
II.1 Réacteur fermé (batch reactor)	21
II.2 Réacteur agité continu (RAC)	23
II.3 Réacteur piston (RP)	25
III. Filtration	28

III.1 Les différents procédés de filtration	28
III.2 Pratique de la filtration	28
III.3 Appareillage	29

CHAPITRE III : TECHNIQUES D'ANALYSES

I. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	31
I.1 Définition	31
I.2 Principe	32
I.3 La loi d'absorption en absorption atomique	32
I.4 Perturbations	33
I.5 Appareillage	34
I.6 Expérimentation	35
I.7 Quelques applications	36
II. Spectrophotométrie Infrarouge (IR)	36
II.1 Le rayonnement infrarouge	36
II.2 Sources lumineuses de radiations IR	37
II.2.1 Sources thermiques	37
II.2.2 Diodes émettrices de lumière	37
II.3 Types de spectromètres	38
II.3.1 Spectromètres dispersifs	38
II.3.2 Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs)	39
II.3.2.1 Fonctionnement du spectromètre FT-IR	39
II.3.2.2 Génération du spectre FT-IR	42

II.3.2.3 Résolution spectrale	42
II.3.2.4 Avantages de la spectroscopie FT-IR	43

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

I. Aperçu sur la société ADWAN	44
II. Farine de silice	45
II.1 Lavage de sable brut	45
II.1.1 Composition chimique	45
a. Détermination de la silice	46
b. Détermination des impuretés	46
c. Détermination du taux d'humidité	47
d. Détermination du taux de la matière organique	47
II.1.2 Granulométrie	47
II.1.3 Taux d'argile	49
II.2 Séchage de sable lavé	53
II.3 Broyage de sable siliceux	55
II.4 Conclusion	56
III. Silicate de sodium	57
III.1 Introduction	57
III.2 Matériel et méthode	59
III.2.1 Production du silicate de sodium	59
III.2.2 Filtration du silicate de sodium	61
III.3 Résultats et discussion	64

III.3.1 Comparaison des deux systèmes : fermé et ouvert	64
III.3.2 Influence des deux rapports : R_1 et R_2	65
III.3.3 Influence de la température : T	66
III.3.4 Influence du type de la FS	68
III.3.5 Propriétés du silicate de sodium	70
a) Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	70
b) Microscopie Électronique à Balayage	72
c) Spectroscopie Infrarouge	73
III.4 Conclusion	77
Conclusion générale	78

Références bibliographiques

Annexe

Liste des figures

Page

CHAPITRE I : SABLE SILICEUX ET SILICATE DE SODIUM

Figure I.1 : Sable siliceux	03
Figure I.2 : Quartz	06
Figure I.3 : Silicium	07
Figure I.4 : Sable siliceux en Algérie	10
Figure I.5 : Evolution de la production de sable siliceux en Algérie	11
Figure I.6 : Formule et échantillon de silicate de soude	13

CHAPITRE II : REACTEURS IDEAUX ET FILTRATION

Figure II.1 : Système fermé	15
Figure II.2 : Système ouvert	16
Figure II.3 : Bilan en réacteur idéal	19
Figure II.4 : Types des réacteurs	20
Figure II.5 : Réacteur fermé	21
Figure II.6 : Réacteur agité continu	23
Figure II.7 : Calcul de τ	24
Figure II.8 : Réacteur piston	25
Figure II.9 : Calcul de τ_{RP}	27

CHAPITRE III : TECHNIQUES D'ANALYSES

Figure III.1 : Schéma du principe de la SAA	32
Figure III.2 : Appareillage de la SAA	35
Figure III.3 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	37

Figure III.4 : Répartition spectrale d'une DEL émettant dans le proche infrarouge	38
Figure III.5 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif	38
Figure III.6 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR	40
Figure III.7 : L'interféromètre de Michelson et chemin optique dans le spectromètre FT-IR	41
Figure III.8 : 2 signaux spectraux espacés de d et leur interférogramme	42

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Figure IV.1 : Adwan Chemical Industries Co. Ltd	44
Figure IV.2 : Stockage du sable brut	45
Figure IV.3 : Vibreur des tamis	48
Figure IV.4 : Schéma du processus de lavage du sable brut à l'unité ADWAN de Fornaka (Mostaganem)	50
Figure IV.5 : Station de lavage du sable brut à l'unité ADWAN de Fornaka (Mostaganem)	50
Figure IV.6 : Spirales pour enlever les minéraux lourds	51
Figure IV.7 : Sécheur rotatif du sable lavé à l'unité ADWAN	53
Figure IV.8 : Schéma du processus de séchage du sable lavé à l'unité ADWAN	53
Figure IV.9 : Sable siliceux industriel	54
Figure IV.10 : Broyeur à boulets	55
Figure IV.11 : Farine de silice	56
Figure IV.12 : Hydroxyde de sodium (NaOH)	57
Figure IV.13 : Silicate de sodium solide	58
Figure IV.14 : Solution du silicate de sodium	58
Figure IV.15 : Système ouvert	59

Figure IV.16 : La cocotte minute est un système fermé	60
Figure IV.17 : Solution du silicate de sodium	60
Figure IV.18 : Entonnoir muni de verre fritté	62
Figure IV.19 : Filtration sur verre fritté	62
Figure IV.20 : Filtration à vide	62
Figure IV.21 : Schéma du processus pour la production de la solution du silicate de sodium	63
Figure IV.22 : $X = f(t_R)$ pour les deux systèmes (S1 : $T = 100^\circ\text{C}$, $R_1 = 1$, $R_2 = 11$)	64
Figure IV.23 : $X = f(R_1)$ pour différentes valeurs de R_2 (S1 : $T = 100^\circ\text{C}$, $t_R = 60$ min, SF)	65
Figure IV.24 : $X = f(t_R)$ pour différentes valeurs de T (S1 : $R_1 = 2$, $R_2 = 15$, SF)	66
Figure IV.25 : Diffraction des rayons X de S1 et des échantillons des résidus obtenus par la filtration	67
Figure IV.26 : $X = f(t_R)$ pour différents types de la FS ($T = 200^\circ\text{C}$, $R_1 = 2$, $R_2 = 15$, SF)	68
Figure IV.27 : $X = f(t_R)$ pour différents types de la FS ($T = 200^\circ\text{C}$, $R_1 = 2$, $R_2 = 15$, SF)	69
Figure IV.28 : X_{\max} pour les différents types de la FS	69
Figure IV.29 : Variation de la densité de la solution de silicate de sodium	72
Figure IV.30 : Cliché <i>cryo</i> -MEB de la solution de silicate de sodium	73
Figure IV.31 : Appareillage de la Spectroscopie Infrarouge	73
Figure IV.32 : Silice précipitée	74
Figure IV.33 : Schéma du processus de fabrication de la silice précipitée	75
Figure IV.34 : Spectre Infrarouge de la silice précipitée	76

Liste des tableaux

Page

CHAPITRE I : SABLE SILICEUX ET SILICATE DE SODIUM

Tableau I.1 : Types de la silice industrielle	05
Tableau I.2 : Propriétés du silicate de sodium	14

CHAPITRE II : REACTEURS IDEAUX ET FILTRATION

Tableau II.1 : Classification des réacteurs	20
--	-----------

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau IV.1 : Composition chimique (% massique) des trois types de sables bruts	45
Tableau IV.2 : Granulométrie des trois types de sables bruts	48
Tableau IV.3 : Taux d'argile (% massique) dans les trois types de sables bruts	49
Tableau IV.4 : Composition chimique (% massique) des trois types de sables lavés	51
Tableau IV.5 : Granulométrie des trois types de sables lavés	52
Tableau IV.6 : Taux d'argile (% massique) dans les trois types de sables lavés	52
Tableau IV.7 : Composition chimique (% massique) des trois types de sables séchés	54
Tableau IV.8 : Taux d'argile (% massique) dans les trois types de sables séchés	54
Tableau IV.9 : Taille des particules des trois types de sables siliceux	55
Tableau IV.10 : Taille des pores du verre fritté	63
Tableau IV.11 : Nomenclature des différents types de la FS	64
Tableau IV.12 : Silicates de sodium obtenus par les différents types de la FS	71

NOMENCLATURE

Principaux symboles

<i>Symbole</i>	<i>Unité</i>	<i>Définition</i>
V	m ³	Volume du réacteur
n	mole	Nombre de moles
C		Concentration molaire
N	mole/l	Titre molaire par rapport aux constituants actifs
y	%	Titre molaire par rapport à tous les constituants
P		Pression partielle
T	%	Température de la réaction
Q		Débit volumique
u	bar	Vitesse du fluide
Ω	K	Section offerte au fluide
F		Flux molaire
t	m ³ /s	Temps
x	m/s	Avancement chimique
X _c		Taux de conversion
ξ	m ²	Variable chimique
r	mole/s	Vitesse de la réaction
k		Constante de vitesse
τ	s	Temps de passage du réacteur
t _s	mole	Temps de séjour moyen
X		Conversion de la silice
t _R	%	Temps de la réaction
R ₁		Rapport molaire NaOH/SiO ₂
R ₂	mole	Rapport molaire H ₂ O/SiO ₂
X _{max}	mole/s	Conversion maximale de la silice
t _{max}		Temps maximal de la réaction
R _m	s ⁻¹	Rapport molaire SiO ₂ /Na ₂ O

ABRÉVIATIONS

L.O.I : Loss On Ignition

FS : Farine de Silice

SF : Système Fermé

SO : Système Ouvert

Introduction générale

Le développement durable a pour vocation de réconcilier l'homme, la nature et l'économie, à long terme et à une échelle mondiale. La finalité du développement durable est d'assurer le bien-être de tous les êtres humains qui vivent aujourd'hui et vivront demain sur la terre, en harmonie avec l'environnement dans lequel ils évoluent.

La pollution est l'un des problèmes les plus inquiétants pour le monde futur. Pour préserver cette planète telle qu'on la connaît, il devient urgent d'enrayer ce phénomène. Ce processus a pour responsable l'augmentation des émissions atmosphériques polluantes l'air et les rejets environnementaux polluants l'eau et le sol. La prévention de la pollution, et l'application du principe de précaution sur toutes les potentialités de pollution issues des activités humaines est systématique dans l'application des principes du développement durable. Il s'agit bien entendu de remédier aux pollutions existantes, mais également d'anticiper et d'éviter les sources de pollutions à venir, afin de préserver l'environnement et la santé publique.

De nombreuses industries de transformation physico-chimique de la matière, et plus spécialement, les industries chimiques sont génératrices de quantités importantes de sable et de diverses espèces chimiques (substances organiques, minéraux...etc.) qu'il est nécessaire de les traiter avant de rejeter afin de limiter leurs effets polluants pour l'environnement.

Il existe plusieurs procédés qui permettent de produire le silicate de sodium liquide à partir du sable contenant des fortes teneurs en silice, parmi lesquels on peut citer le procédé hydrothermal, une technique alternative qui s'avère intéressante par rapport aux autres procédés en termes de productivité et de pureté. On s'est penché dans un premier temps sur le traitement du sable afin d'obtenir la farine de silice.

Ce processus produit pas mal de quantités de sables à jeter dans l'environnement après l'opération de filtration du silicate de sodium. Ces quantités doivent être minimisées le plus possible en maximisant la quantité du produit liquide.

Cependant, les propriétés physico-chimiques de la solution de silicate de sodium obtenue sont à prendre en considération lors de la production afin de satisfaire les besoins des industries verrières qui utilisent le silicate de sodium comme un élément principal dans la fabrication du verre.

Introduction générale

L'objectif principal de ce travail consiste à mettre au point d'une méthode de détermination de l'influence des caractéristiques physico-chimiques du sable brut utilisé au niveau de l'unité ADWAN de Fornaka à Mostaganem, sur le rendement de la production du silicate de sodium liquide dont trois types de sables bruts (SIG, GOR, ARICHA), qui se diffèrent entre eux par la composition chimique, ont été étudiés à différentes granulométries, et ça pour aboutir aux types qui donnent les meilleurs résultats qualitatifs et quantitatifs concernant le produit recherché.

Le travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, on mettra l'accent sur les propriétés physico-chimiques des différentes matières utilisées dans ce travail comme le sable siliceux, la silice et le silicate de sodium.

Le second chapitre sera consacré à une présentation des différents procédés pour la réaction et la filtration du produit obtenu. On montrera l'apport que peut avoir la réaction en termes d'efficacité.

Une présentation des méthodes spectroscopiques d'analyses utilisées pour la détermination des caractéristiques physico-chimiques fera l'objet du troisième chapitre.

Les principaux produits utilisés, ainsi que les modes opératoires suivis feront l'objet d'une première section du quatrième chapitre. Dans une seconde section, il sera présenté les paramètres de suivi de la réaction à savoir le temps, la température et les rapports entre les différents réactifs.

Une des motivations essentielles de ce travail est d'arriver à optimiser l'opération de la production de silicate de sodium liquide, ainsi que la précipitation de la silice à partir de ce dernier.

L'étude sera terminée par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Sable siliceux et silicate de sodium

CHAPITRE I

Sable siliceux et silicate de sodium

I. Sable siliceux

I.1 Introduction

Toute construction et tout ouvrage de travaux publics nécessitent pour leur réalisation, outre le ciment, les agrégats, et l'eau, du sable en proportion adaptée, selon l'ouvrage envisagé.

Le terme sable est généralement utilisé pour désigner un mélange de grains meuble n'ayant aucune cohésion et dont la dimension des grains est généralement comprise entre 0,062 et 5 mm. Du point de vue géologique, le terme sable recouvre deux aspects : un aspect granulométrique (taille des grains) et un aspect minéralogique (nature minéralogique des grains). Une particule individuelle est appelée grain de sable.

Le sable peut avoir une origine naturelle ou artificielle ; d'origine naturelle, il provient de la désagrégation naturelle de roches au cours de leur processus d'érosion, artificielle, il est obtenu par broyage de roches massives après des opérations de concassage et de criblage, il est appelé aussi sable de carrière, il est caractérisé par des grains aux aspérités marquées.

La composition du sable varie d'un endroit à l'autre selon la nature des roches. Dans l'industrie du verre, de la fonderie et d'autres domaines, le sable recherché est celui qui a une grande teneur en silice, un bon classement et des grains arrondis ou subarrondis : sont appelés sables siliceux ou sables industriels. [1]



Figure I.1 : Sable siliceux [1]

I.2 Le sable siliceux

L'industrie du verre et de la fonderie à besoin de gisements de sable qui possède une très haute teneur en silice dépassant 96 %, un bon classement, et des grains arrondis ou subarrondis ; ces sables peuvent être lavés, traités, tamisés et purifiés pour répondre aux exigences des consommateurs. [2]

I.2.1 La silice

I.2.1.1 Définition

La silice ou oxyde de silicium, de formule SiO_2 , composée de deux éléments : le silicium (Si) et l'oxygène (O), est le minéral le plus abondant de l'écorce terrestre, elle constitue 12 % (en masse) de la lithosphère. La silice est le composant majeur des roches cristallines, et le constituant essentiel des roches détritiques. Le minéral à base de silice le plus connu est le quartz. [3]

I.2.1.2 Caractéristiques de la silice

<i>Nom IUPAC</i>	Dioxyde de silicium
<i>Apparence</i>	poudre de couleur blanche
<i>Formule brute</i>	SiO_2
<i>Masse molaire</i>	$60,0843 \pm 0,0009 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ O 53,26 %, Si 46,74 %
<i>T° fusion</i>	1650 °C (± 75 °C)
<i>T° ébullition</i>	2230 °C
<i>Solubilité</i>	0,12 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (eau)
<i>Masse volumique</i>	2,2 solide
<i>Dureté</i>	7
<i>pH</i>	neutre [3]

I.2.1.3 Propriétés de la silice

Combinée avec d'autres éléments tels que l'aluminium, le magnésium, le fer, le calcium, le sodium, le potassium, la silice forme un groupe de minéraux appelés silicates, qui constitue la majeure partie de la croûte terrestre.

Selon les conditions de sa formation (pression et température), la silice se présente sous diverses variétés polymorphes, quartz, calcédoine, opale, tridymite, cristobalite, coésite, stishovite. [4]

minéral	densité	indice de réfraction
silice fibreuse	1,96	1,40
Mélanophlogite	2,05	1,42
verre de silice	2,20	1,46
Tridymite	2,26	1,47
Cristobalite	2,33	1,48
Kéatite	2,50	1,52
Quartz	2,65	1,55
Coésite	3,0	1,59
Stishovite	4,35	1,78

Tableau I.1 : Types de la silice industrielle [4]

Le quartz est la forme la plus fréquente et la plus connue, résiste particulièrement bien aux agents de l'altération grâce à sa dureté et à son insolubilité, et constitue de ce fait la partie essentielle des roches sédimentaires détritiques telles que le sable et les grés, et parfois l'unique composant quand les grains de quartz sont cimentés par de la silice secondaire :

quartzite sédimentaire. Le quartz possède plusieurs variétés : cristal de roche ou quartz hyalin, l'améthyste, la citrine, le quartz enfumé à éléments radioactifs. [5]



Figure I.2 : Quartz [5]

La silice cristalline est dure, chimiquement inerte et elle a un point de fusion élevé, ce sont ces qualités qui sont recherchées dans l'industrie. [4]

I.2.2 Le silicium

Le silicium (Si), un des éléments de la silice (SiO_2), utilisé depuis longtemps sous forme d'oxyde de silicium comme composant essentiel du verre, du ciment ou dans la fonderie, le silicium pur est aujourd'hui utilisé pour ses propriétés semi-conductrices dans l'industrie de l'électronique (puces électroniques) et pour la fabrication de panneaux solaires photovoltaïques.

Le silicium est obtenu par réduction et purification de la silice, contenue dans le sable siliceux ou le quartz, par divers procédés et on obtient un silicium pur (99,999 % Si) sous forme de lingots dans lesquels seront ensuite découpées les plaquettes. [5]



Figure I.3 : Silicium [5]

En fonction de sa pureté, on distingue trois (3) catégories : silicium métallurgique (pureté 99 %), silicium de qualité solaire (pureté 99,9999 %) et le silicium de qualité électronique (pureté 99,99999999 %).

Depuis une dizaine d'année l'industrie photovoltaïque connaît une croissance extrêmement forte ce qui a créé une demande en silicium que les faibles capacités mondiale de l'offre ne pouvaient satisfaire.

Son prix a subi une forte hausse, le kilogramme de silicium, au début des années 2000, s'échangeait à quelques dollars, en novembre 2008 il a dépassé les 400 dollars. [6]

I.3 Utilisation (Principales applications industrielles)

Les principales applications de sables siliceux sont : la verrerie, la fonderie, le bâtiment, l'électrometallurgie, la céramique, la chimie, les peintures les charges minérales, la fibre de verre, les colles, la filtration, les sports et loisirs, les abrasifs, etc...

La verrerie et la fonderie utilisent plus de 80 % de sable siliceux extraits à travers le monde.

En verrerie, la teneur en silice doit être supérieure à 98 %, celle destinée pour la fonderie, doit être supérieure à 97 %. Pour l'industrie de la verrerie, il n'y a pas de produit de substitution aux sables siliceux industriels. [7]

I.4 Exploitation, traitement et valorisation des sables siliceux

Le sable siliceux est exploité dans des carrières à ciel ouvert ou dans des sablières. Le produit extrait doit subir, avant sa commercialisation et son utilisation finale, un important traitement dont l'objectif est d'augmenter sa teneur en silice, de réduire toutes les impuretés et d'obtenir une granulométrie optimale requise pour une utilisation finale.

A la fin du traitement, le sable peut être commercialisé à l'état humide ou être séché.

Suivant les applications et les exigences des utilisateurs, il est fait appel à différents moyens de traitement. Ces traitements dépendent de la nature des produits bruts et de la qualité du produit recherché. Pour sa valorisation, le sable siliceux extrait de la carrière ; après l'homogénéisation, subira un important traitement qui comprendra l'un ou plusieurs des procédés suivants :

1. Prétraitement (débouillage et lavage primaire) : élimination de la fraction argileuse.
2. Criblage : triage mécanique du sable par grosseur des grains.
3. Attrition (action de deux corps durs qui s'usent par frottement) : elle se fait par voie humide et permet de séparer toutes les incrustations ferreuses ou argileuses des grains de quartz.
4. Lavage secondaire suivi de classification granulométrique : cette phase permet d'éliminer toutes les impuretés restantes de la phase précédente.
5. Flottation : elle se fait par voie humide dans des cellules de flottation, et permet de séparer et d'éliminer tous les oxydes de fer libérés restants.
6. Essorage et séchage : se fait par voie thermique et permet d'éliminer toute l'eau.
7. Traitements supplémentaires : se fait par voie sèche et permet d'éliminer certains minéraux lourds contenant du fer.

A la fin de ce traitement, on obtient un produit marchand, pour la verrerie, les spécifications dépendent de la qualité du sable (produit marchand) : verres blancs ($\text{SiO}_2 > 98 \%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,03 \%$) ; verres colorés ($\text{SiO}_2 > 97,5 \%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,2 \%$) et laine de verre ($\text{SiO}_2 > 97 \%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,3 \%$). [8]

I.5 Le sable siliceux dans le monde

I.5.1 Production et réserves mondiales

La production mondiale de sable siliceux pour l'industrie, de l'ordre de 120 Mt/an, est dominée par les Etats-Unis (24 %), les Pays-Bas (20 %), la France, l'Allemagne et l'Autriche produisant environ 5 % chacun.

Une trentaine de pays ont une production supérieure à 1 Mt/an.

Les réserves mondiales sont importantes et représentent plus d'un siècle au rythme de production actuelle. [9]

I.5.2 Marché et acteurs mondiaux

Les matériaux siliceux, à l'exception du quartz ultra-pur, sont des produits pondéreux qui voyagent peu et sont surtout destinés à être transformés près de leur lieu d'extraction. Les produits manufacturés au contraire peuvent être envoyés loin de leur lieu de fabrication.

Les marchés mondiaux des produits siliceux sont très variés et complexes. En ce qui concerne celui du verre, il est dominé par Saint Gobain (France), Pilkington (Grande Bretagne), Sibelco et Glaverbel (Belgique), Guardian (Etats-Unis). [10]

I.5.3 Prix

Le prix de sable siliceux varie en fonction de ses caractéristiques, tels que la granulométrie et la pureté, par exemple le sable siliceux destinées pour les charges minérales peut être quatre à cinq fois supérieur par rapport au sable siliceux destiné pour la fonderie.

Sur le marché mondial, les sables siliceux ne dépassent pas 25 €/t sortie carrière, alors que le quartz ultra-pur peut valoir 30 €/kg.

Les produits dérivés ont une forte valeur ajoutée : silicium métal 850 à 1200 €/t, carbure de silicium 1300 à 1700 €/t, silice précipitée 1200 €/t, colloïdale 3000 à 7500 €/t. [11]

I.6 Le sable siliceux en Algérie

On trouve en Algérie des gisements importants de matériaux siliceux, notamment dans l'ouest du pays, où ils sont liés aux dépôts de sables éoliens. Ce sont surtout ces gisements qui sont exploités pour la production du verre.

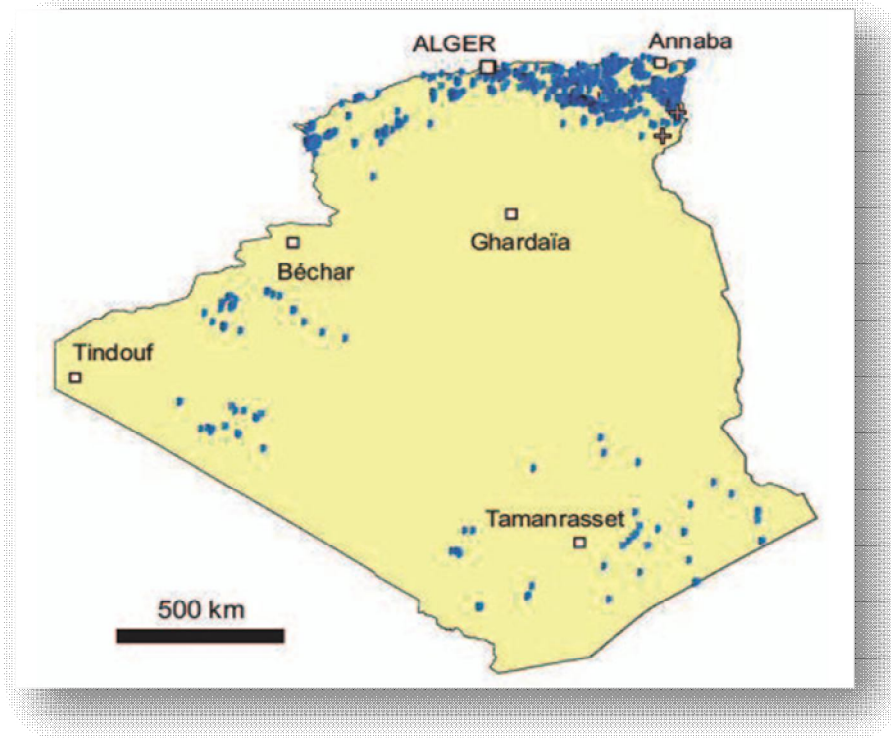


Figure I.4 : Sable siliceux en Algérie [12]

Les gisements algériens de silices sont surtout représentés par les dépôts de sables quaternaires, mais aussi par des matériaux variés : grès quartzeux, quartzites, quartz filoniens, etc. [12]

I.7 Les réserves géologiques importantes

Dans la partie nord du pays, les réserves géologiques connues sont de plus de 150 Mt de roches siliceuses pures à teneur en silice élevée ($> 97\% \text{ SiO}_2$) et plus de 100 Mt de roches siliceuses industrielles à plus de 90 % de SiO_2 .

Les ressources potentielles en matériaux siliceux sont très importantes grâce à leur répartition, leur extension et à la diversité des gisements de roches siliceuses sous forme de

sable, grès quartziques, quartzites, filons de quartz et en contextes de bassins sédimentaires et de zones de socle. [13]

I.8 La production algérienne

La production de sable siliceux, en Algérie, est assurée par 12 sablières, dont 6 relèvent du secteur privé, réparties sur 08 wilayas.

En 2008, la production a atteint 498035 tonnes. Le secteur privé domine cette activité avec 341048 tonnes, soit un taux de 68,4 %.

Depuis l'année 2000, la tendance de la production de sable siliceux est à la hausse ; de 230013 tonnes produites en 2000, à plus que doublée en 2008 en atteignant 498035 tonnes. [14]

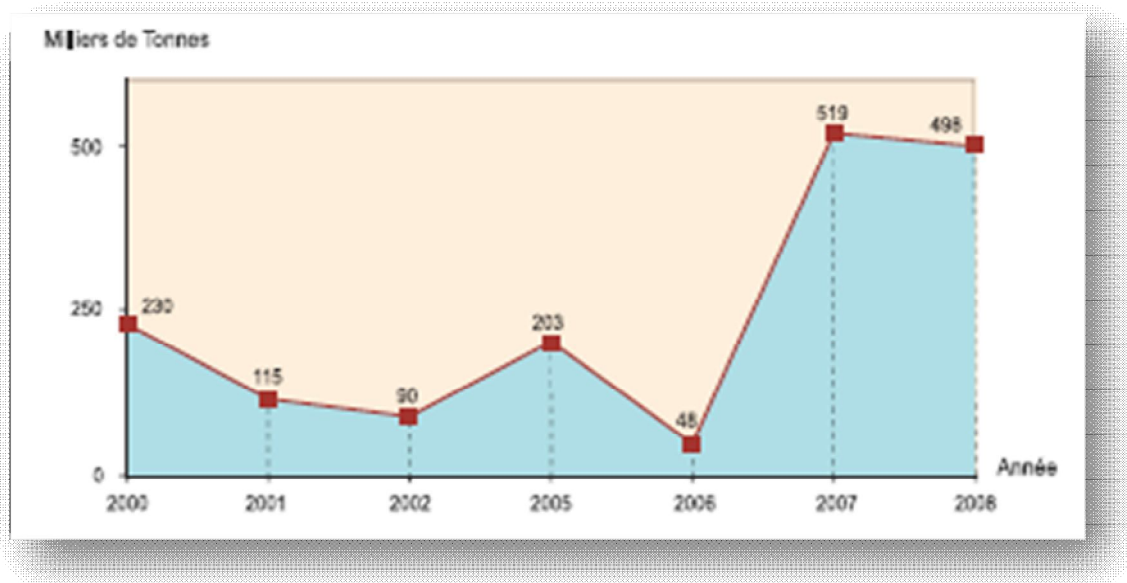


Figure I.5 : Evolution de la production de sable siliceux en Algérie [14]

I.9 Domaine minier

A ce jour, au niveau du cadastre minier, 53 titres miniers en vigueur sont enregistrés pour le sable siliceux, 51 titres miniers concernent l'exploitation et deux pour la prospection, répartis sur 22 wilayas.

Les substances concernées par ces titres miniers sont destinées, en majorité, pour la verrerie et pour ciment, et d'autres pour la céramique, la fonderie, ajout comme dégraissant et abrasif. [15]

I.10 Perspectives de développement de la production de sable siliceux en Algérie

Parmi les nombreux domaines d'utilisation industrielle de la silice en Algérie, ce sont ceux du verre plat ou coulé (bâtiment et automobile) et du verre creux qui présentent actuellement un fort potentiel de développement.

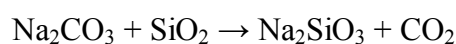
Pour assurer un potentiel de production adapté et la qualité des produits, les développements de production de matériaux siliceux concernent :

- l'optimisation des méthodes d'exploitation et/ou l'augmentation de la production des gisements de sables siliceux actuellement exploités.
- la modernisation ou l'installation d'unités de traitements adaptées.
- la reconnaissance géologique des gisements et indices situés à proximités des centres de consommation. [16]

II. Silicate de sodium

II.1 Définition

Le **(méta) silicate de sodium** (ou **Sel disodique de l'acide silicique** ou **Trioxosilicate de disodium**) est une substance chimique de formule Na_2SiO_3 , inodore et très soluble dans l'eau. C'est une *base forte* formant des solutions très alcaline, corrosive pour la peau et les muqueuses (pH 13 en solution à 1 %). Le (méta) silicate de sodium se forme naturellement par réaction de la silice (dioxyde de silice) avec le carbonate de sodium à l'état fondu du silicate de sodium et du dioxyde de carbone.



On le trouve sous deux formes principales :

- forme anhydre (il se présente alors comme un solide cristallin translucide à blanc de formule Na_2SiO_3) ;
- forme hydratée ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), il est parfois qualifié de « *verre liquide* » (*water glass* ou *liquid glass* pour les anglophones).

Dans le commerce, ses formes les plus courantes sont :

- la forme anhydre (n° CAS = 6834-92-0) ;
- la forme pentahydratée (n° CAS = 10213-79-3) ;
- la forme nonahydratée (n° CAS = 13517-24-3). [17]

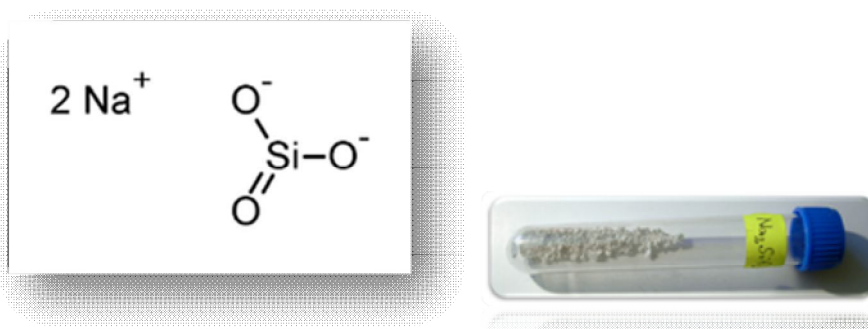


Figure I.6 : Formule et échantillon de silicate de soude [17]

II.2 Propriétés

Le silicate de soude est une poudre blanche très soluble dans l'eau, produisant une solution alcaline. Il fait partie d'une famille de composés apparentés comprenant l'orthosilicate de soude (Na_4SiO_4), le pyrosilicate de soude ($\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) et d'autres composés proches, qui sont tous vitreux, très alcalins, incolores et solubles dans l'eau.

Le silicate de sodium est stable en solution de pH neutre ou alcalin. Dans une solution acide, l'ion silicate réagit avec les ions hydrogène pour former de l'acide silicique, qui quand il est chauffé et grillé forme le gel de silice, une substance dure et vitreuse. [18]

Général	
Synonymes	Métasilicate de disodium Sel disodique de l'acide silicique Trioxosilicate de disodium
Apparence	solide cristallin de formes variables, incolore à blanc, hygroscopique
Propriétés chimiques	
Formule brute	Na_2SiO_3
Masse molaire	$122,0632 \pm 0,0012 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Na 37,67 % ; O 39,32 % ; Si 23,01 %
Propriétés physiques	
T° fusion	1089 °C 72 °C (pentahydrate) 48 °C (nonahydrate)
Solubilité	175 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ dans l'eau à 20 °C (200 gr selon l'INRS)
Masse volumique	2,6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Tableau I.2 : Propriétés du silicate de sodium [18]

CHAPITRE II

Réacteurs idéaux et filtration

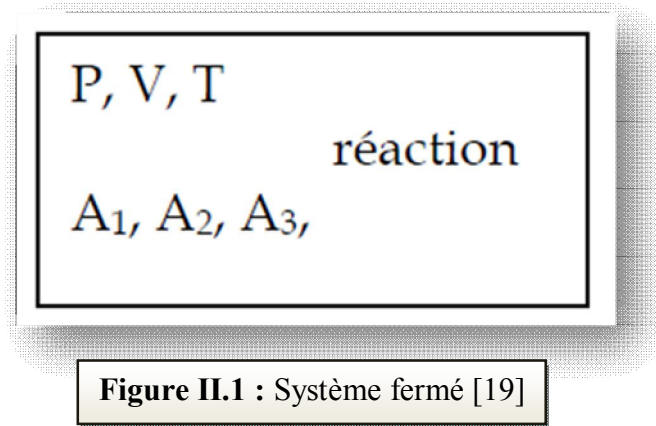
CHAPITRE II

Réacteurs idéaux et filtration

I. Grandeurs Caractérisant un mélange réactionnel

I.1 Compositions (systèmes fermés)

Un système fermé n'échange pas de matière avec l'extérieur. Il évolue au cours du temps (du fait de la réaction chimique). [19]



Volume V du réacteur, constituants A_i

(A_i peut être un inerte ou un réactif ou un produit, c'est-à-dire un actif)

- Nombre de moles : n_i de A_i

$$n_T = n + n_I \quad n = \sum_i n_i$$

Le nombre total de moles est la somme des nombres de moles d'actifs et d'inertes.

- Concentrations molaires : (par unité de volume)

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

- Titre molaire :

$$N_i = \frac{n_i}{n} \quad / \text{actifs}$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} \quad / \text{total}$$

x en phase liquide, y en phase gazeuse.

N_i est un titre molaire par rapport aux constituants actifs, x_i un titre molaire par rapport à tous les constituants du système.

On utilisera x_i pour des constituants en phase liquide et y_i pour des constituants en phase gazeuse (comme pour les équilibres liquide-vapeur et la distillation).

- Pression partielle : (gaz parfait)

$$P_i = y_i P = \frac{n_i}{n_T} P = C_i RT \quad [20]$$

I.2 Grandeurs d'écoulement (systèmes ouverts)

Un système ouvert échange de la matière avec l'extérieur : par l'alimentation (ou l'entrée) et par le soutirage (ou la sortie). [21]

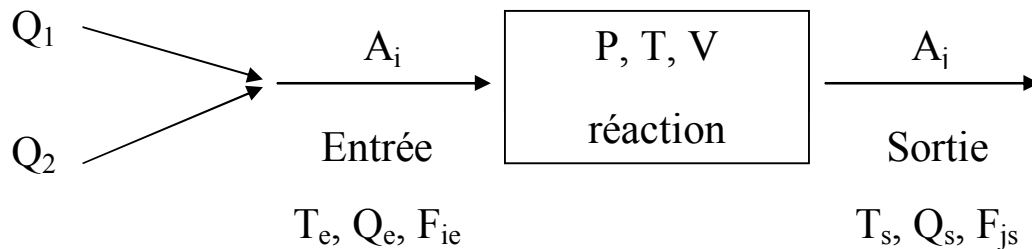


Figure II.2 : Système ouvert [21]

On suppose un mélange fictif des courants d'alimentation : on a donc à l'entrée du réacteur un fluide, de débit total Q_e , qui contient les différents réactifs.

Sur le schéma, par exemple : $Q_e = Q_1 + Q_2$

Q_e peut être différent de Q_s s'il y a variation du nombre de moles, de la pression ou de la température et que le mélange est gazeux.

Débit volumique Q : $Q = \Omega u$ (m^3/s)

u : vitesse du fluide (m/s)

Ω : section offerte au fluide (m^2)

Flux molaire F_i : $F_i = Q C_i$ (mole/s)

Cette équation est similaire à celle qu'on a en système fermé : $n_i = V C_i$ [22]

I.3 Avancement d'une réaction unique

On va représenter l'équation stœchiométrique d'une réaction chimique par l'équation suivante :

$$\sum_j \nu_j A_j = 0$$

ν_j est le coefficient stœchiométrique du composé A_j , positif s'il s'agit d'un produit, négatif pour un réactif.

I.3.1 Définition de l'avancement

n_0 indique l'état de référence du système : état du système pour lequel T, P, V, \dots, n_j sont tous connus et $X = 0$

Il s'agit en général de l'instant initial ($t=0$) en système fermé ou de l'entrée du réacteur en système ouvert.

- ξ : variable chimique (nombre de moles)

$$n_j = n_{j0} + \nu_j \xi$$

- X : avancement généralisé

$$dn_j = \nu_j n_0 dX \quad n_0 = \sum n_{j0} \quad (\text{actifs})$$

$$n_j = n_{j0} + \nu_j n_0 X$$

- X_c : taux de conversion d'un constituant-clé (en général le réactif limitant)

n_c : $n_{c0} (1 - X_c)$ nombre de mole de ce constituant

n_j : $n_{j0} + [\nu_j n_{c0} X_c / (-\nu_c)]$ nombre de moles des autres constituants

Relations entre ces différentes grandeurs :

$$X = \xi / n_0$$

$$n_{c0} X_c = v_c n_0 X$$

On utilise très souvent X_c , mais pour des systèmes complexes de plusieurs équations, on préférera X . [23]

I.3.2 Variation du volume réactionnel en système fermé

En phase liquide, on considèrera le volume ou le débit constant. C'est en phase gazeuse qu'on devra prendre en compte la variation du volume gazeux s'il y a variation de T , P ou nombre de moles total. On supposera le gaz parfait.

On cherche à exprimer le volume à un instant en fonction du volume dans les conditions de référence V_0 .

En taux de conversion X_c :

On peut reprendre la même démonstration en introduisant X_c . On obtiendra l'expression suivante du volume :

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_c X_c) \beta$$

$$\text{Avec : } \varepsilon_c = (n_T(X_c = 1) - n_T(X_c = 0)) / n_T(X_c = 0)$$

ε_c est le rapport entre la variation du nombre de moles total à conversion totale et le nombre de moles à conversion nulle. [24]

I.3.3 Système ouvert

$$\begin{cases} F_j = F_{j0} + v_j X F_o \\ F_o = \sum F_{j0} \end{cases}$$

Phase liquide : débit uniforme (débit d'entrée = débit de sortie).

Phase gazeuse, gaz parfait : le volume du réacteur et la pression étant constants, c'est le débit volumique, Q , qui va varier entre l'entrée et la sortie du réacteur.

Les équations précédentes sont à transposer :

Syst. fermé	→	Syst. Ouvert
ni		Fi
V		Q

Exemple : $Q = Q_0 (1 + \alpha X) \beta = Q_0 (1 + \varepsilon_c X_c) \beta$ $C_j = F_j / Q$

I.4 Vitesse d'une réaction unique

Réactions irréversibles :

r : vitesse de la réaction, toujours positive

$r_j = \nu_j r$: vitesse de production de A_j

Cette vitesse de production de A_j est positive pour un produit, négative pour un réactif.

$r(C_j, T)$

On aura souvent des lois de vitesses simples :

$$r = k(T) \prod_j C_j^{a_j}$$

a_j est l'ordre partiel par rapport à A_j et $k(T)$ est donnée par la loi d'Arrhénius.

$$k(T) = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

[25]

II. Bilans en réacteurs idéaux

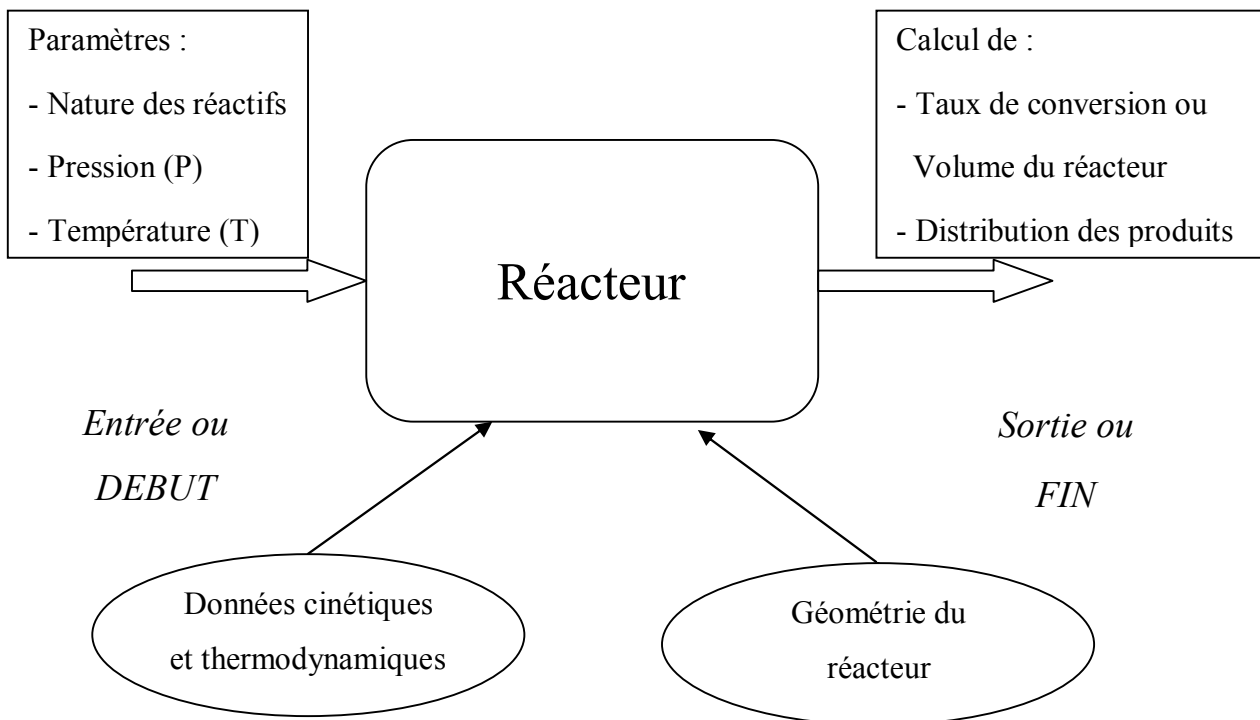


Figure II.3 : Bilan en réacteur idéal [26]

L'objectif est un dimensionnement de réacteur pour réaliser une certaine conversion, ou à réacteur fixé, d'optimiser son fonctionnement et sa conversion. [26]

On peut classer les réacteurs selon plusieurs critères :

CRITERES	CARACTERISTIQUES
<i>Circulation du mélange réactionnel</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Discontinu (ou fermé) - Semi-continu (ou semi-fermé) - Continu (ou ouvert)
<i>Evolution dans le temps</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Régime transitoire (opération discontinue ou démarrage ou arrêt) - Régime permanent (marche continue des réacteurs ouverts)
<i>Degré de mélange</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Réacteur parfaitement mélangé (RPM) (concentrations et température uniformes) - Réacteur piston (RP) (progression de la charge sans mélange)

Tableau II.1 : Classification des réacteurs [27]

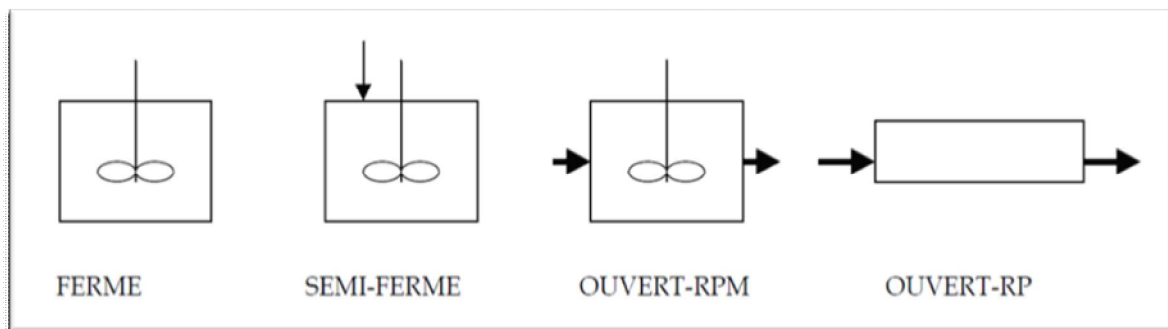
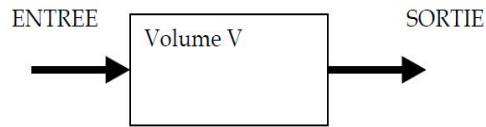


Figure II.4 : Types des réacteurs [27]

La réaction peut être irréversible ou réversible.

Elle pourra être endothermique ou exothermique ($\Delta H > 0$ ou $\Delta H < 0$).

Ecriture du bilan matière sur un volume de réacteur :



$$\text{Débit entrant dans V} + \text{Débit de production par la réaction} = \text{Débit sortant de V} + \text{Accumulation (temps)}$$

Bilan sur A sur le volume V :

$$F_{Ae} + r_A V = F_{As} + \frac{dn_A}{dt}$$

Chaque terme est un flux de matière (mole/s). Les termes de production et d'accumulation peuvent être positifs ou négatifs. [28]

II.1 Réacteur fermé (batch reactor)

Le réacteur est parfaitement mélangé, en général en phase liquide. La concentration est uniforme dans le réacteur. [29]

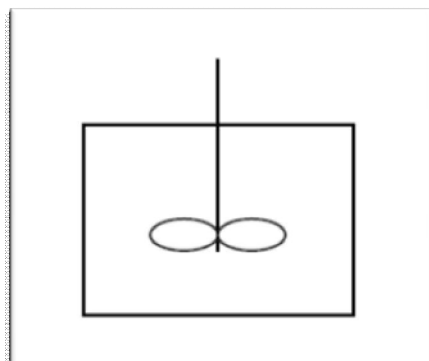


Figure II.5 : Réacteur fermé [29]

Bilan sur le constituant A_i sur le réacteur entier :

$$E + P = S + \text{Acc}$$

Les termes d'entrée et de sortie sont nuls (pas d'échange de matière avec l'extérieur). Il reste :

Production = Accumulation

$$r_i V = v_i r V = \frac{dn_i}{dt}$$

Ecrivons la réaction : $A \longrightarrow P$

Si on s'intéresse au réactif-clé A, on peut écrire le bilan par rapport à A, et y faire intervenir la conversion X_A .

$$r_A V = v_A r V = dn_A / dt \quad \text{Avec : } v_A = -1$$

$$-r V = d(V C_A) / dt$$

Si le volume est constant, on peut le sortir de la dérivée, et on retrouve une expression connue :

$$r = -dC_A / dt$$

Si on préfère travailler en conversion, on peut aussi écrire :

$$n_A = n_{A0} (1 - X_A)$$

$$-r V = -n_{A0} dX_A / dt$$

Par intégration, on peut calculer le temps permettant d'obtenir une certaine concentration C_{AF} ou une conversion X_{AF} :

$$t = \int_{C_{A0}}^{C_{AF}} -\frac{dC_A}{r} = \frac{n_{A0}}{V} \int_0^{X_{AF}} \frac{dX_A}{r}$$

si V est constant

Exemple : cinétique d'ordre 1 $r = k C_A$

$$r = k C_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad \text{et} \quad t = \int_{C_{A0}}^{C_{AF}} -\frac{dC_A}{k C_A} = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_{AF}}\right)$$

ou $C_{As} = C_{A0} \exp(-kt)$ [30]

II.2 Réacteur agité continu (RAC)

La concentration est uniforme dans tout le réacteur, égale à la concentration de sortie.

On n'a donc que 2 valeurs de concentrations (ou de conversion) : celle d'entrée et celle de sortie.

On fera un bilan sur un constituant sur tout le réacteur.

Le bilan contient des termes d'entrée et sortie, mais pas d'accumulation, car on travaille en régime permanent. [31]

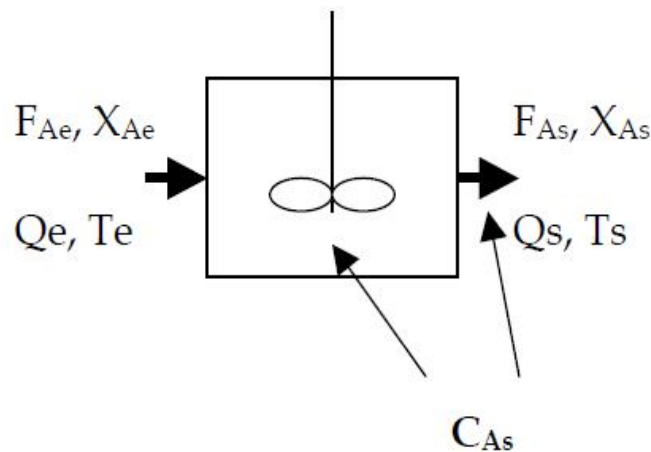
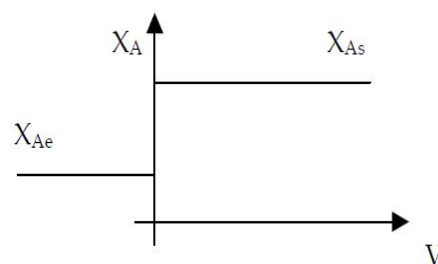


Figure II.6 : Réacteur agité continu [31]



$$E + P = S$$

$$F_{ie} + v_1 r V = F_{is}$$

On peut écrire le bilan sur A, sur le volume total du réacteur. On détaillera ensuite en fonction des concentrations, ou en fonction de la conversion :

$$F_{Ae} + v_A r_s V = F_{As} \quad r_s \text{ est la valeur de la vitesse en sortie de réacteur}$$

$$Q_e C_{Ae} + v_A r_s V = Q_s C_{As} \quad \text{avec : } v_A = -1$$

$$V = Q (C_{Ae} - C_{As}) / \quad \text{si } Q \text{ est le même en entrée et en sortie}$$

$$F_{A0} (1 - X_{Ae}) - r_s V = F_{A0} (1 - X_{As})$$

$$F_{A0} (X_{As} - X_{Ae}) = r_s V$$

$$V = F_{A0} (X_{As} - X_{Ae}) / r_s$$

$$\tau = V / Q_0 = C_{A0} (X_{As} - X_{Ae}) / r_s = (C_{Ae} - C_{As}) / r_s$$

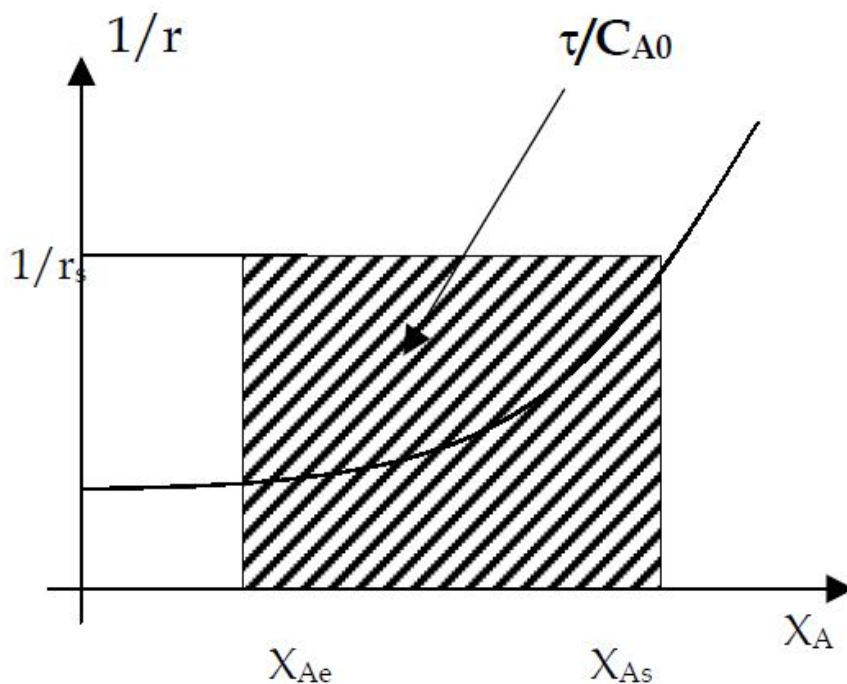


Figure II.7 : Calcul de τ [32]

— τ est appelé le temps de passage du réacteur. Il est défini par : $\tau = V / Q_0$

C'est le temps mis pour traiter un volume de réactifs égal au volume du réacteur.

On définit un autre temps t_s , le temps de séjour moyen du fluide. Ces 2 temps sont égaux si le débit est uniforme dans le réacteur.

Sur la figure, on a tracé $1/r_s$ en fonction de X_A , uniquement à partir de la loi cinétique. L'allure de cette courbe correspond à un ordre positif (r augmentant quand la concentration augmente). Le tracé du rectangle (égal à τ/C_{A0}) traduit le bilan en RAC.

Exemple : cinétique d'ordre 1 $r = k C_A$

$$Q_e C_{Ae} + v_A r_s V = Q_s C_{As}$$

$$Q_e C_{Ae} - k C_{As} V = Q_s C_{As} \quad \text{et si } Q \text{ est uniforme}$$

$$C_{As} = \frac{C_{Ae}}{1 + k \frac{V}{Q}} = \frac{C_{Ae}}{1 + k\tau}$$

[32]

II.3 Réacteur piston (RP)

Ici, la concentration est uniforme sur une section de réacteur, mais varie axialement, entre l'entrée et la sortie.

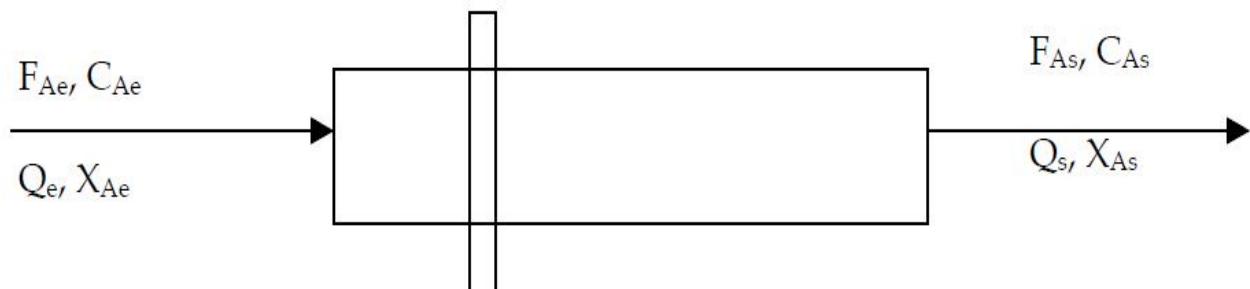
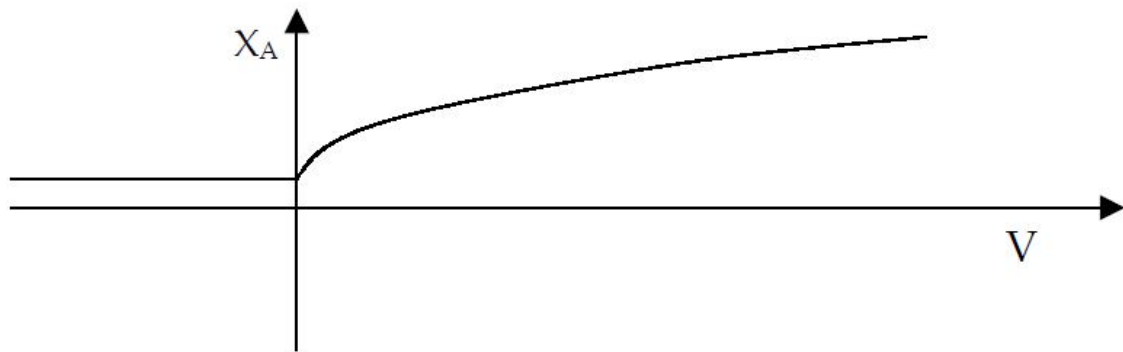


Figure II.8 : Réacteur piston [33]

Dans cette tranche de faible épaisseur, on peut supposer que les concentrations sont uniformes.

Evolution axiale de la conversion :



En général, X_A est nulle en entrée de réacteur.

Comme la concentration varie tout le long du réacteur, nous écrivons le bilan sur une tranche de réacteur. On s'intéresse au régime permanent.

$$E + P = S$$

$$F_i + v_i r dV = F_i + dF_i \quad F_i \text{ et } F_i + dF_i \text{ sont les flux en entrée et sortie de tranche } dV$$

Ecrivons le bilan sur A sur la tranche dV :

$$F_A + v_A r dV = F_A + dF_A$$

$$-r dV = dF_A$$

$$\text{Soit : } -r dV = d(QC_A) \quad \text{ou} \quad -r dV = -F_{A0} dX_A$$

$$V = \int_{C_{Ae}}^{C_{As}} \frac{-dQC_A}{r} = F_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{r}$$

$$\tau = \frac{V}{Q_0} = C_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{r}$$

Même expression qu'en réacteur fermé

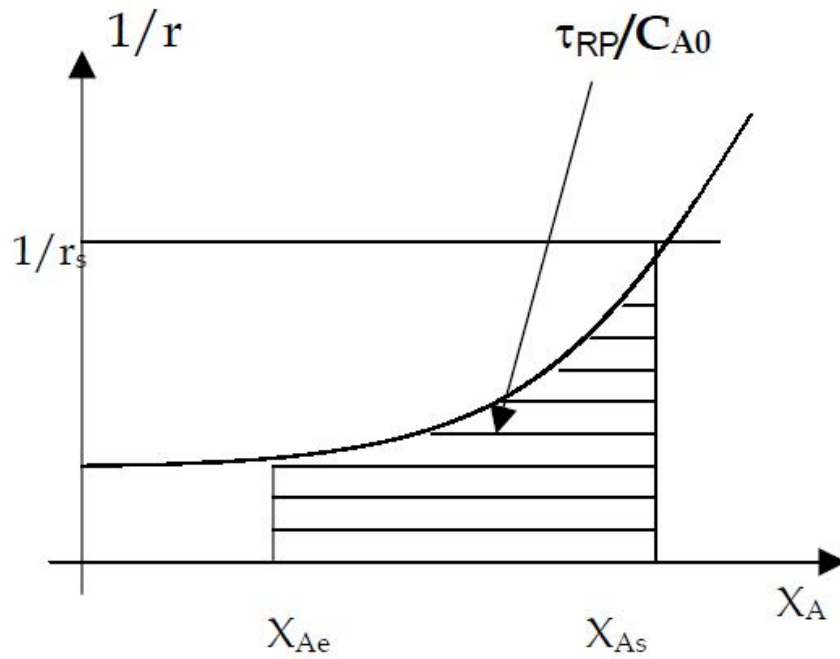


Figure II.9 : Calcul de τ_{RP} [33]

Pour une cinétique d'ordre positif, comme sur la figure, à conversion donnée, le temps de passage d'un RP est inférieur à celui du RAC (rectangle de hauteur $1/r_s$). Le RP est donc plus performant que le RAC.

Exemple : cinétique d'ordre 1

$$r = k C_A$$

$$-k C_A dV = d(QC_A)$$

et si Q est uniforme

$$dV / Q = -dC_A / kC_A$$

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{Ae}}{C_{As}}$$

$$C_{As} = C_{Ae} \exp(-k\tau)$$

ou

[33]

III. Filtration

III.1 Les différents procédés de filtration

Le but de la filtration est de séparer les constituants d'un mélange liquide-solide par passage à travers un milieu filtrant. Cette opération est beaucoup plus rapide que la sédimentation, elle est donc plus utilisée. On récupère après filtration soit le solide (après une cristallisation), soit le liquide (récupération d'eaux usées avant traitement et après sédimentation), soit le liquide et le solide (opération de recristallisation).

On distingue :

- **la filtration par gravité** : le mélange est soumis uniquement à la pression atmosphérique. Le liquide passe à travers le support filtrant, qui peut être du sable par exemple, tandis que le solide est récupéré sur le support filtrant.
- **la filtration par surpression** : la suspension arrive sous pression dans le filtre.
- **la filtration sous pression réduite** : le mélange est soumis d'un côté du filtre à la pression atmosphérique, et de l'autre côté, où sort le filtrat, à une dépression réalisée grâce à une pompe à vide.

Lors du passage d'une suspension à travers un milieu filtrant, le fluide circule à travers les ouvertures tandis que les particules sont arrêtées. En s'enchevêtrant, ces dernières finissent par former un second milieu filtrant pour les autres particules qui se déposent d'une manière continue sous forme de gâteau dont l'épaisseur va en croissant au fur et à mesure de l'écoulement de la suspension.

La différence de pression entre l'amont et l'aval (perte de charge) a une grosse importance car elle règle la vitesse de filtration. On peut concevoir deux types de filtration :

- **filtration à pression constante** : on règle la différence de pression amont-aval à une valeur constante. L'épaisseur du gâteau augmentant au cours du temps, la vitesse de filtration va donc diminuer sous l'effet de l'augmentation de la perte de charge. C'est la filtration la plus utilisée dans l'industrie.
- **filtration à débit constant** : on augmente au cours du temps la différence de pression amont-aval pour garder un débit constant malgré l'augmentation de perte de charge. [34]

III.2 Pratique de la filtration

Le choix des milieux filtrants est vaste. Il dépend de plusieurs facteurs : le débit et la concentration de la suspension, les caractéristiques physiques et chimiques des liquides et des solides. On peut citer :

- les tissus filtrants : textiles naturels (coton, jute), toiles métalliques (fer, laiton, inox), tissus en matière plastique (nylon, PVC, polyester, téflon).
- les milieux filtrants pulvérulents : sable, charbon, diatomite.
- les matières poreuses : porcelaine, verre, charbon, silice, métaux.

Il faut éviter le colmatage qui peut avoir lieu avec des particules aux formes particulières (bâtonnet par exemple) pouvant pénétrer dans les ouvertures sans les traverser. Il vaut donc mieux choisir des ouvertures plus larges qui laissent passer ces particules et reprendre la fraction de filtrat les comprenant pour une nouvelle filtration avec un gâteau déjà constitué qui les arrête.

Pour arrêter les petites particules, on a intérêt à procéder à la floculation de ces particules pour l'obtention de particules plus grosses et donc plus faciles à filtrer (application des floculants dans le traitement des eaux). On peut aussi agglomérer les particules par adsorption sur des coagulants (chaux, sulfate ferreux, magnésie). La meilleure technique consiste à faire appel aux adjuvants de filtration qui sont des produits destinés à faciliter la formation du gâteau et le nettoyage du filtre. Les principaux adjuvants sont la diatomite (Kieselguhr) et la cellulose. Ces composés ne peuvent être employés que si le liquide seul est à récupérer.

La filtration est souvent suivie d'un lavage par un solvant miscible au filtrat afin d'éliminer les eaux-mères du gâteau qui contiennent des impuretés. [35]

III.3 Appareillage

Le procédé de filtration peut être continu ou discontinu :

Filtre discontinu : dans les filtres discontinus, l'opération a lieu par charge, c'est-à-dire que l'alimentation de la suspension et le chargement du solide se font par intermittence. La filtration est arrêtée quand la capacité au-dessus de la surface filtrante est remplie ou que le colmatage du filtre atteint une valeur limite.

Filtre presse : c'est le plus répandu. Les éléments du filtre (plateaux et cadres) sont serrés avec une presse. Les toiles filtrantes séparent les plateaux et les cadres. Le filtre fonctionne sous pression (quelques bars). Le gâteau se dépose entre les toiles ; on peut alors procéder au lavage du gâteau en faisant circuler le liquide de lavage dans le filtre. Ces filtres sont simples et bon marché ; par contre ils nécessitent beaucoup de main d'œuvre.

Filtre de Nütsche : ce filtre fonctionnant sous vide est l'équivalent industriel du büchner de laboratoire.

Filtre continu : dans les filtres continus, la surface filtrante fermée sur elle-même se déplace lentement devant l'alimentation ; le gâteau atteint une certaine épaisseur et dès qu'il sort de la partie filtrante il est détaché par un système raclant. Un cycle de lavage puis d'essorage est

souvent adjoint. Ces filtres constituent un investissement plus important mais ils ont un coût de fonctionnement moindre : ils conviennent donc aux productions importantes.

On trouve principalement des appareils fonctionnant sous vide : on peut citer les filtres rotatifs à tambour et les filtres à bande. Ils ont les mêmes applications mais les filtres à bande traitent des bouillies plus épaisses (jusqu'à 50 % de solide).

Filtre rotatif à tambour : il est constitué par deux tambours cylindriques coaxiaux ; le tambour extérieur supporte une toile filtrante. Il est divisé en plusieurs zones :

- *zone de filtration* : le liquide est aspiré et le gâteau se dépose sur le filtre.
- *zone de lavage* : le gâteau est lavé grâce à un arrosage par de l'eau.
- *zone d'essorage du gâteau.*
- *zone de séchage et décollage* : l'air comprimé est introduit par les canalisations ; le gâteau est donc séché et décollé du filtre puis détaché à l'aide d'un racloir.

Filtre à bande sans fin : une bande sans fin horizontale en caoutchouc synthétique tourne sur deux tambours dont l'un est moteur. La bande de caoutchouc est perforée à intervalles réguliers d'orifices allongés qui passent au fur et à mesure du déroulement devant des chambres sous dépression. Elle est revêtue d'une toile de filtration adaptée au mélange liquide-solide à séparer. On retrouve les zones de filtration, lavage et séchage. Le gâteau est parfois détaché à l'aide d'un racloir. [36]

CHAPITRE III

Techniques d'analyses

CHAPITRE III

Techniques d'analyses

I. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

I.1 Définition

La spectrométrie d'absorption atomique permet de quantifier les éléments métalliques en solutions. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau. La configuration orbitale normale et la plus stable des électrons est appelée état de base. Lorsque qu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse. [37]

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1ml de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

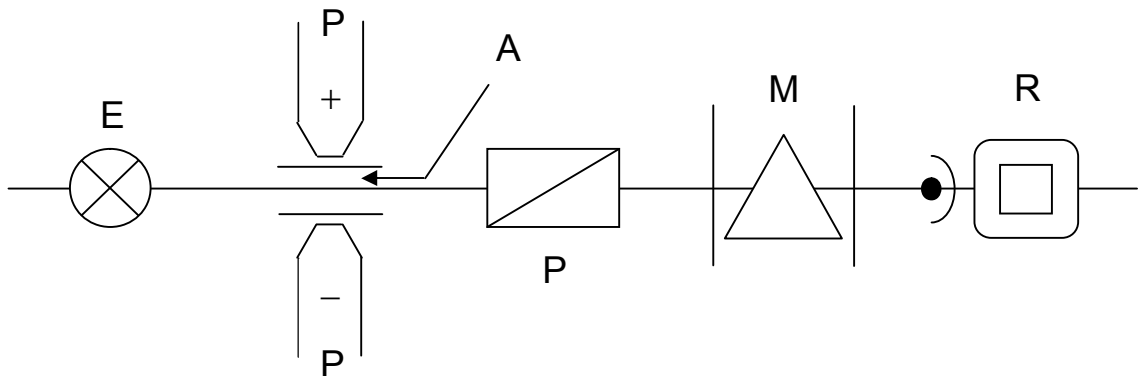
Les inconvénients majeures de cette technique sont les suivants : nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux, nécessité d'avoir des concentrations assez peu élevées et nécessité enfin de faire passer l'échantillon en solution. [38]

Les principales techniques mettant en jeu la spectroscopie d'absorption atomique utilisée en analyse chimique sont :

- l'émission d'arc ou d'étincelle (analyse qualitative préalable) ;
- l'émission de flamme et l'absorption atomique (analyse quantitative des éléments à faibles teneurs). [39]

I.2 Principe

Méthode basée sur l'absorption-émission de radiations d'un élément donné.



A : Source d'atomisation

E : Source d'émission

M : Monochromateur

P : Pièces polaires

P₀ : Polarisateur

R : Récepteur

Figure III.1 : Schéma du principe de la SAA [40]

- Pulvérisation dans une flamme de l'élément à doser ;
- Emission à partir d'une lampe à cathode creuse d'une longueur d'onde correspondant à celle de l'élément à doser ;
- Mesure de l'intensité du faisceau de radiations émis par la flamme.

L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique (de résonance en général) d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon. L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement. [40]

I.3 La loi d'absorption en absorption atomique

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la **loi de Beer Lambert** selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique (a), au trajet optique (b) et à la concentration (c).

$$A = abc$$

Où : $A = \log I_0/I$

I : Intensité après absorption par les atomes ;

I_0 : Intensité initiale de la source lumineuse.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité : à une très forte variation de la concentration correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée. [41]

I.4 Perturbations

Un certain nombre de phénomènes peuvent entacher d'erreurs les résultats obtenus. On leur a donné le nom général de perturbations (ou interférences ou interactions).

On peut les classer en perturbations spectrales, physiques, chimiques, d'absorption non spécifique :

- les perturbations spectrales : une raie d'absorption d'un composant de la matrice coïncide avec la raie d'émission de résonance de la source.
- les perturbations physiques : il s'agit essentiellement des phénomènes de viscosité et de tension superficielle. Une faible viscosité et une faible tension superficielle conduiront pour une même concentration à des valeurs de l'absorbance plus élevées.
- les perturbations chimiques : les atomes présents dans la flamme n'absorbent que s'ils sont à l'état fondamental. S'ils sont excités ou ionisés ils n'absorberont pas. Par ailleurs s'ils forment avec les atomes et radicaux présents dans la flamme des oxydes, hydroxydes, des hydrures, ils ne contribueront pas à l'absorption.

Les perturbations d'absorption non spécifiques : elles sont dues à la présence dans la flamme de molécules qui absorbent l'énergie de la lampe à cathode creuse. Cette absorption moléculaire s'ajoute à l'absorption atomique et donne une réponse par excès. [42]

I.5 Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source (la lampe à cathode creuse), d'un brûleur, d'un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. [43]

➤ La lampe à cathode creuse

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg. [44]

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse.

La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines. [45]

➤ Le nébuliseur

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur. [46]

➤ La flamme - atomisation

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. [47]

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

La flamme N₂O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène.

A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon. [48]



Figure III.2 : Appareillage de la SAA [48]

I.6 Expérimentation

- **Echantillonnage**

Préparation, en phase organique, des solutions étalons (pour l'élément recherché) et mise en solution de l'échantillon à doser.

- **Atomisation**

Réglage de la flamme (ex. : air/acétylène pour l'élément Na) puis nébulisation des solutions.

- **Résultats**

La concentration de l'élément recherché est déterminée à partir de l'intensité mesurée et du tracé de la courbe d'étalonnage relative à cet élément : Intensité = f(C (ppm)). [49]

I.7 Quelques applications

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Citons notamment :

- En métallurgie : l'analyse des altérations du bronze, l'effet des produits de nettoyage de l'argent.
- L'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques.
- Le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os.
- Analyse des éléments traces pour identification des pierres.
- La dégradation des verres.

La SAA trouve aussi des applications à l'étude et la conservation des documents graphiques :

- Dosage des charges minérales dans les papiers, en particulier pour l'étude des méthodes de désacidification.
- Dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier.
- Dosage des traces d'éléments lourds dans les eaux de rupture des émulsions.
- Analyse des lixiviats. [50]

II. Spectrophotométrie Infrarouge (IR)

II.1 Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}). [51]

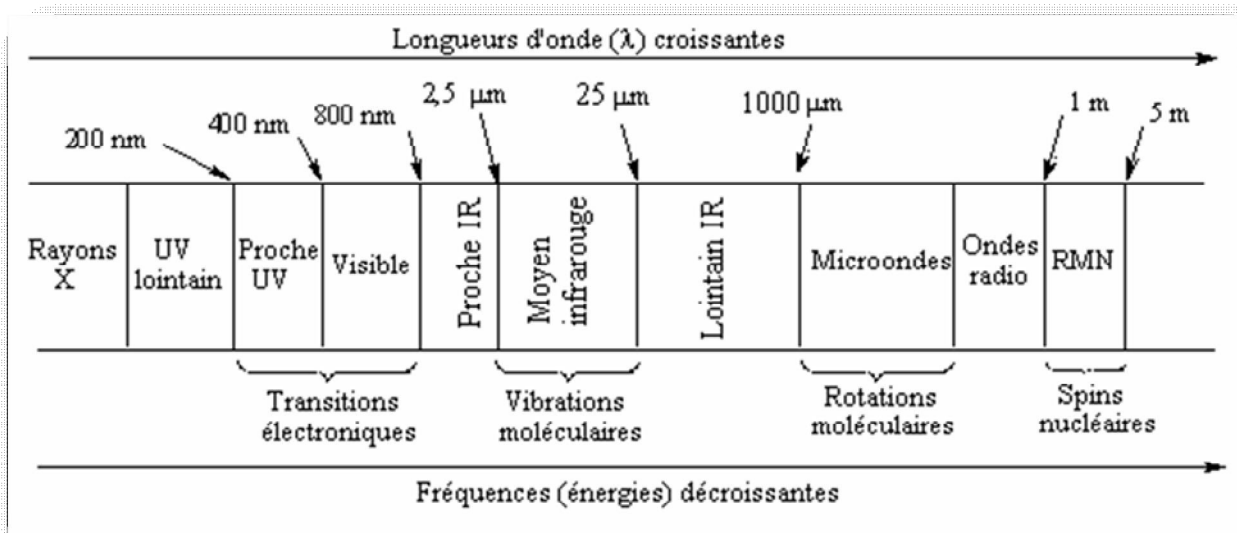


Figure III.3 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique [51]

II.2 Sources lumineuses de radiations IR

II.2.1 Sources thermiques

Dans les sources thermiques, la radiation lumineuse est le résultat de l'échauffement d'un filament métallique parcouru par un champ électrique. Les sources thermiques présentent de nombreux avantages. Elles émettent des radiations lumineuses couvrant une grande plage de longueurs d'onde. L'intensité de la source est forte, ce qui réduit les problèmes d'amplification du signal. Enfin, les sources thermiques restent stables pendant de longues périodes. [52]

Les filaments des sources thermiques émettent de l'énergie d'une manière comparable à celle d'un *corps noir*. La surface sous la courbe : densité d'énergie = $f(\lambda)$ représente l'énergie émise W pour toutes les longueurs d'onde. W augmente rapidement en fonction de la température. $W = \sigma T^4$ avec : $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$. La forme de la courbe est donnée par la relation de Planck :

$$W(\lambda, T) = \left(\frac{8\pi h c}{\lambda^5} \right) \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k T}} - 1} \quad [53]$$

II.2.2 Diodes émettrices de lumière

Les diodes émettrices de lumière (DEL) utilisent un semi-conducteur à base de gallium à jonction de type *p-n*. Un potentiel adéquat amène les électrons et les trous à se recombiner, de sorte que l'énergie est libérée sous forme de lumière, dans une bande étroite de longueur d'onde. Les DEL les plus communes à base de GaAs, émettent dans la région 900-970 nm, avec des bandes passantes comprises entre 20 et 100 nm. [54]

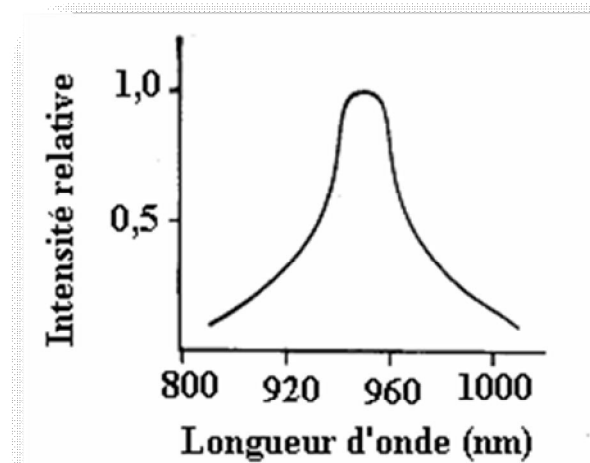


Figure III.4 : Répartition spectrale d'une DEL émettant dans le proche infrarouge [54]

Les DEL sont très stables en longueur d'onde et très robustes. Contrairement aux sources thermiques, elles peuvent être allumées et éteintes très rapidement et un grand nombre de fois. [55]

II.3 Types de spectromètres

Il existe deux grands types d'appareils. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde. [56]

II.3.1 Spectromètres dispersifs

Les premiers spectromètres infrarouges sont de type dispersif. Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté :

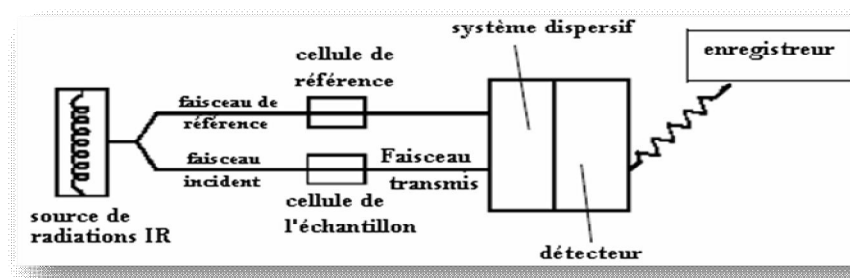


Figure III.5 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif [57]

Ces instruments séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme (en chlorure de sodium utilisable jusqu'à 650 cm^{-1} ou en bromure de potassium utilisable jusqu'à 400 cm^{-1}) ou de réseaux, éléments dispersifs plus efficaces (bloc de silice sur lequel on a gravé des traits, métallique en surface). [57]

Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il en résulte un spectre qui est le tracé de l'intensité en fonction du nombre d'onde $I = f(\nu)$. Les détecteurs utilisés antérieurement étaient de type thermique (thermocouples). [58]

Les inconvénients de ces appareils sont :

- la relative lenteur des mesures (étant donné que l'instrument mesure chaque fréquence individuellement, l'enregistrement d'un échantillon prend de 10 à 15 minutes).
- la relative insensibilité (la détection nécessite une quantité raisonnable de produit pour une analyse exploitable). Actuellement, il est nécessaire de détecter 0,01% d'un composé dans une matrice ou 10ppb d'une substance dans l'air.
- la complexité mécanique (existence de certaines parties mobiles toutes sujettes à des problèmes de casse mécanique). [59]

II.3.2 Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs)

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences *simultanément*. Ce dispositif est l'*interféromètre*. [60]

II.3.2.1 Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties :

- Une source lumineuse.
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :
 - pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulfate).

- photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique. [61]

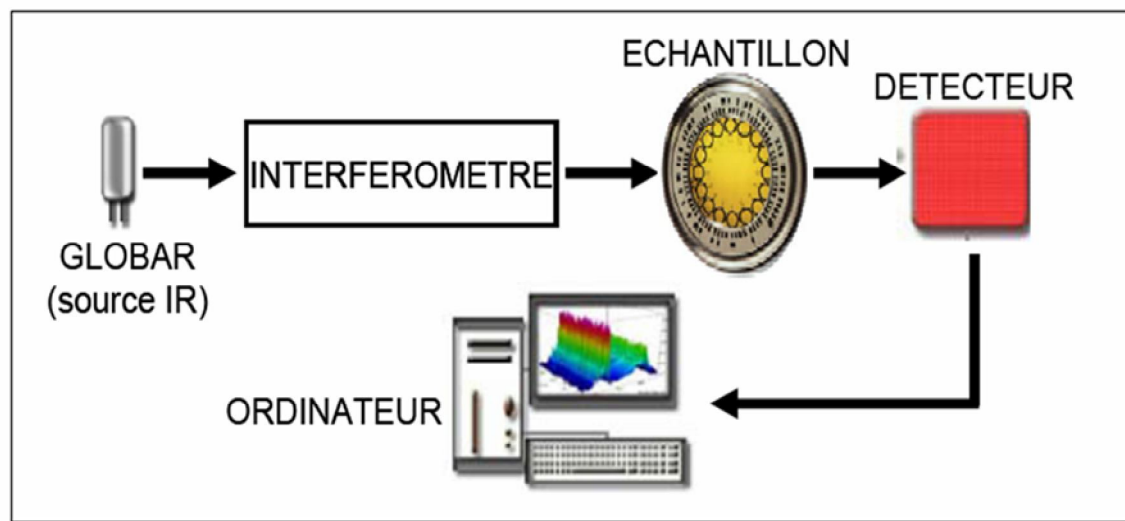


Figure III.6 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR [61]

L'interferomètre

Cet instrument permet de mesurer les longueurs d'onde par production d'interférences. L'interféromètre de Michelson (1891) utilisé pour la mesure est formé d'une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile. Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, bouge à une vitesse constante le long de son axe ($x = qq \text{ mm}$). Donc, un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause du miroir mobile. La phase des ondes sur ces deux trajets optiques est donc modifiée en déplaçant le miroir mobile. [62]

Ces deux faisceaux se recombinaient alors sur la séparatrice. Le signal sortant de l'interféromètre résulte en ces 2 faisceaux interférant entre eux (interférogramme) : quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. [63]

Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble des interférences positives et négatives

produit un interférogramme. De manière générale, lorsqu'on fait varier x , on observe alternativement des maxima et des minima au niveau de l'intensité du faisceau résultant.

Pour une source monochromatique, l'interférogramme du faisceau résultant correspond à une courbe sinusoïdale : $I(\delta) = I_0 \cos(2\pi\nu\delta)$ où δ représente la différence de marche = $2x$. Pour une source continue, il faut faire la somme sur chaque fréquence :

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \quad [64]$$

Cet interférogramme possède la propriété que chaque point (fonction de la position du miroir mobile) qui constitue le signal possède une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source. L'interféromètre produit un *signal unique* contenant toutes les informations requises pour produire un spectre. Il peut être mesuré très rapidement (de l'ordre de grandeur de la seconde). [65]

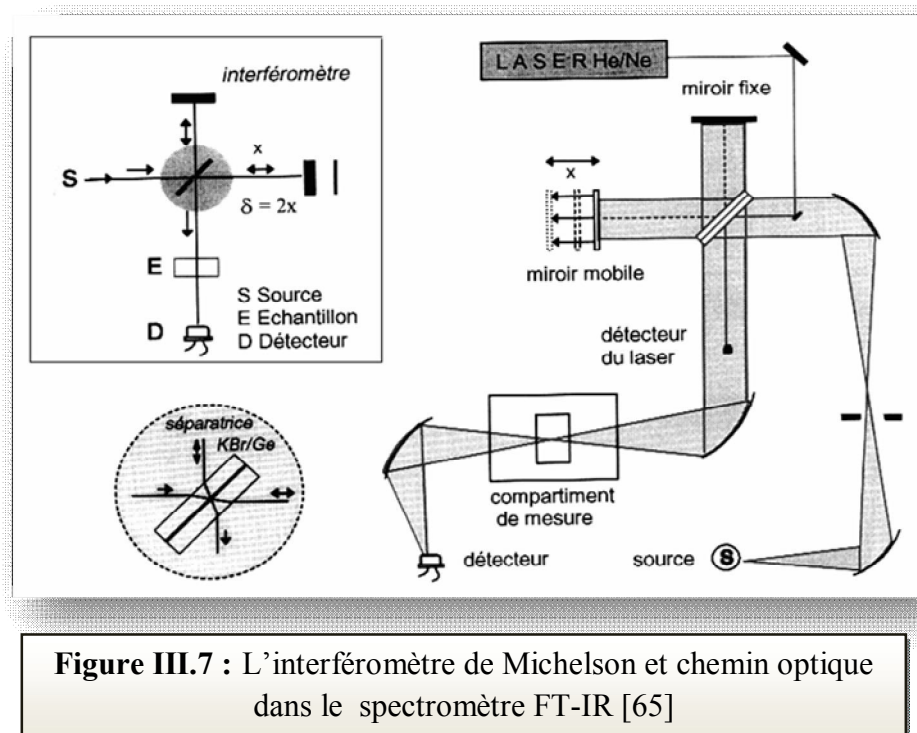


Figure III.7 : L'interféromètre de Michelson et chemin optique dans le spectromètre FT-IR [65]

Le faisceau sortant de l'interféromètre est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Il arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est une signature de l'intensité en fonction du déplacement du miroir $I = f(\delta)$. Cet interférogramme ne peut être interprété directement. [66]

Le tracé $I = f(\nu)$ est obtenu à l'aide d'un traitement mathématique appelé *transformée de Fourier*. Cette dernière est calculée (Fourier Transform (FT) inverse de l'interférogramme) à l'aide d'un ordinateur qui permet de visualiser finalement le spectre $I = f(\nu)$.

Rq : L'intégration de l'interférométrie à la spectroscopie IR a été rendue possible par le développement de la transformée de Fourier rapide qui a permis la résolution en temps réel de l'interférogramme, par le perfectionnement des lasers améliorant la précision en fréquence de la mesure et par le couplage spectromètre-microordinateur. [67]

II.3.2.2 Génération du spectre FT-IR

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte 4 étapes :

- 1 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte-échantillon.
- 2 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon.
- 3 - transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post-Fourier.
- 4 - calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau. [68]

II.3.2.3 Résolution spectrale

La notion est illustrée sur la Figure III.14. Un écart d entre deux bandes sur l'échelle des nombres d'onde est observable lorsqu'une modulation périodique de $1/d$ est constatée sur l'interférogramme : pour obtenir une séparation correcte de d entre deux bandes dans le domaine des nombres d'onde, il faut au minimum mesurer l'interférogramme sur une distance $x = 1/d$.

Par exemple, une résolution spectrale de 4 cm^{-1} demandera au minimum un déplacement x du miroir mobile de 0,25 cm. En conclusion, plus on augmente le parcours du miroir mobile, plus on augmente la résolution spectrale. [69]

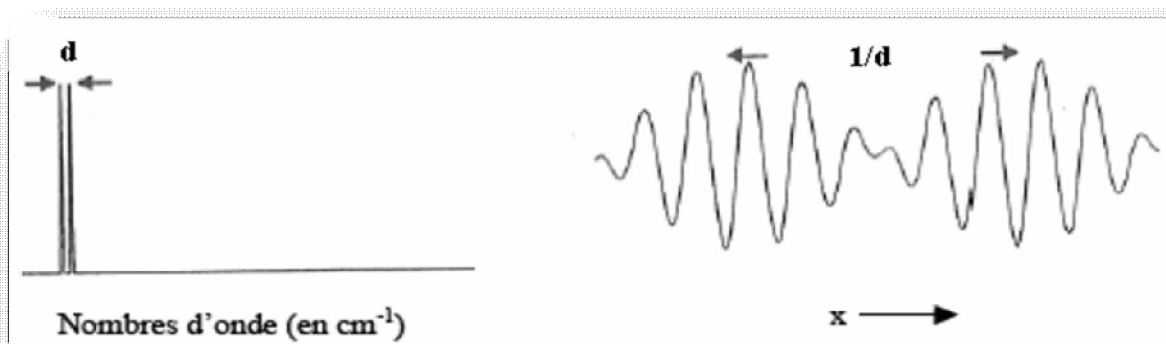


Figure III.8 : 2 signaux spectraux espacés de d et leur interférogramme [69]

II.3.2.4 Avantages de la spectroscopie FT-IR

- Rapidité : du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes. Un spectre de 800-8000 cm^{-1} de résolution de 2 cm^{-1} , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en 1 seconde au même rapport signal/bruit.
- Reproductibilité et fiabilité.
- Haute résolution spectrale.
- Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.
- Calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile.
- Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs. La possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit. La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en *contrôle qualité* (identification de contaminants par exemple). Il est en outre possible d'effectuer des *analyses quantitatives* de grande précision avec ce type de spectromètre. [70]

CHAPITRE IV

Partie expérimentale

CHAPITRE IV

Partie expérimentale

I. Aperçu sur la société ADWAN

Adwan Chemical Industries Co. Ltd (**ACIC**), est une filiale privée de Adwan Development Co. du Royaume d'Arabie Saoudite, située au cœur de la zone industrielle N° 2 de Riyad et Dammam. Ils sont le fabricant de base des produits chimiques inorganiques et le processeur des produits minéraux industriels. Ils exploitent parfaitement deux des vastes ressources naturelles de l'Arabie Saoudite : l'énergie pétrolière et le sable blanc à haute teneur de silice pour produire différentes qualités du sable siliceux, de la farine de silice, des silicates et des aluminates.

Leurs produits sont très bien reçus par leurs clients en raison de la consistance de la qualité, le bon service et la fiabilité. Par conséquent, ils ont élargi leurs installations de production pour répondre à la demande croissante du marché local, les pays voisins et les étrangers. Ils sont une société accréditée ISO 9001:2000.

Leur mission est d'utiliser leurs expériences technologiques pour offrir à leurs clients des produits de qualité supérieure répondant aux normes internationales et un service efficace et de soutien. Leur vision est d'être le premier fabricant et fournisseur fiable de leurs produits chimiques au niveau régional et international.



Figure IV.1 : Adwan Chemical Industries Co. Ltd

II. Farine de silice

La farine de silice est le résultat du broyage du sable siliceux industriel. Dans l'industrie, la production du sable siliceux industriel comprend deux étapes de traitement du sable brut : le lavage et le séchage.

II.1 Lavage de sable brut

Dans l'unité ADWAN de Fornaka (Mostaganem), il y a trois (3) types de sables bruts apportés des gisements par des camions : SIG, GOR, ARICHA. Chaque type a ses propres caractéristiques physico-chimiques : la couleur, la granulométrie, le taux d'argile et la composition chimique.



Figure IV.2 : Stockage du sable brut

II.1.1 Composition chimique

Les résultats d'analyses chimiques du sable brut sont représentés dans le tableau suivant :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	CuO	H ₂ O	L.O.I
SIG	91.98	1.3835	0.8085	0.6656	0.6640	0.9715	0.6599	1.7085	1.1585
GOR	89.96	1.6360	1.0610	0.9181	0.9165	1.2240	0.9124	1.9610	1.4110
ARICHA	88.74	1.7885	1.2135	1.0706	1.0690	1.3765	1.0649	2.1135	1.5635

Tableau IV.1 : Composition chimique (% massique) des trois types de sables bruts

SiO₂ : le dioxyde de silicium (silice)

Al₂O₃ : l'oxyde d'aluminium (alumine)

Fe₂O₃ : l'oxyde de fer (III) (oxyde ferrique)

MgO : l'oxyde de magnésium (magnésie)

CaO : l'oxyde de calcium

TiO₂ : le dioxyde de titane

CuO : l'oxyde de cuivre (II) (oxyde cuivrique)

H₂O : l'eau (taux d'humidité)

L.O.I : la perte au feu (taux de la matière organique)

a. Détermination de la silice :

- On prend un échantillon de 1g du sable à analyser et on le met dans un bêcher, la masse totale est notée (m_1) ;
- On ajoute 20 ml de l'acide fluorhydrique (HF) ;
- On chauffe le contenu du bêcher sur une très basse température jusqu'au son séchage ;
- On met le bêcher dans un four à 1000°C pendant 1 heure ;
- On laisse refroidir et on pèse (m_2).
- On calcule :

$$\% \text{SiO}_2 = (m_1 - m_2) * 100 / m_1$$

% SiO₂ : composition massique en pourcentage du SiO₂ dans l'échantillon du sable.

b. Détermination des impuretés :

- On prend un échantillon de 1g du sable à analyser et on le met dans un bêcher ;
- On ajoute 15 ml de l'acide fluorhydrique (HF) et 5 ml de l'acide nitrique concentré (HNO₃) ;
- On chauffe jusqu'au séchage ;
- On refroidit puis on ajoute 5 ml de l'acide chlorhydrique concentré (HCl) ;

- On chauffe jusqu'à l'ébullition puis on refroidit ;
- On filtre à l'aide d'un papier Wattman N°44 dans une fiole de 100 ml ;
- On mesure les concentrations des différents métaux (Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Cu) sous forme des oxydes (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, CaO, TiO_2 , CuO) à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique modèle « *Perkin Elmer precisely* » (lecture directe).

c. Détermination du taux d'humidité :

- On prend un échantillon du sable à analyser et on le met dans un humidimètre modèle « *OHAUS* » à la température ambiante (25°C) ;
- On lit le taux d'humidité directement sur l'humidimètre.

d. Détermination du taux de la matière organique :

- On prend un échantillon de 20g du sable à analyser et on le met dans un bêcher ;
- On sèche dans un four à 120°C pendant 3 heures ;
- On note la masse totale (bêcher + échantillon) (m_1) ;
- On met le bêcher dans un autoclave à 1000°C pendant 1 heure ;
- On note la masse totale (m_2).
- On calcule :

$$\% \text{ L.O.I} = (m_1 - m_2) * 100 / m_1$$

% L.O.I : perte au feu en pourcentage dans l'échantillon du sable.

II.1.2 Granulométrie

Les résultats d'analyses granulométriques du sable brut sont représentés dans le tableau suivant :

Ouverture des mailles des tamis (mm)	Refus (%)		
	<i>SIG</i>	<i>GOR</i>	<i>ARICHA</i>
5.000	3.40	3.62	3.75

3.150	0.81	0.92	1.11
2.000	0.76	0.54	0.41
1.000	1.46	1.35	1.16
0.710	2.11	2.23	2.44
0.600	2.51	2.60	2.83
0.500	5.78	5.66	5.45
0.300	37.23	37.14	36.91
0.212	26.62	26.88	27.05
0.125	15.97	16.11	16.29
0.090	1.82	1.60	1.36
0.040	1.34	1.20	1.02
Pan	0.19	0.15	0.22

Tableau IV.2 : Granulométrie des trois types de sables bruts

Pan : le dernier tamis (ouverture des mailles = 0).

Pour déterminer la granulométrie d'un échantillon de sable, on procède comme suit :

- On met les tamis l'un sur l'autre de la plus petite ouverture des mailles vers la plus grande et on verse l'échantillon sur le premier tamis (au sommet) ;
- On place l'ensemble des tamis dans un vibreur pendant 15 minutes ;
- On pèse le refus sur chaque tamis et on détermine la granulométrie de l'échantillon.



Figure IV.3 : Vibreur des tamis

II.1.3 Taux d'argile

Les résultats d'analyses des argiles du sable brut sont représentés dans le tableau suivant :

	T.A
<i>SIG</i>	8.24
<i>GOR</i>	7.95
<i>ARICHA</i>	8.63

Tableau IV.3 : Taux d'argile (% massique) dans les trois types de sables bruts

Pour déterminer le taux d'argile d'un échantillon de sable, on procède comme suit :

- On lave l'échantillon de masse (m_1) plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'il devient très clair ;
- On sèche à 120°C et on note la nouvelle masse (m_2).
- On calcule :

$$\% \text{ T.A} = (m_1 - m_2) * 100 / m_1$$

% T.A : taux d'argile en pourcentage dans l'échantillon du sable.

Le processus du lavage du sable comporte principalement :

- Une étape de classification (< 5 mm) par injection d'eau ;
- Une étape d'agitation avec l'eau pour disperser la matière ;
- Une autre étape de classification (< 0.7 mm) ;
- Une étape de séparation des phases : phase lourde (sable ferreux) et phase légère (sable non-ferreux).

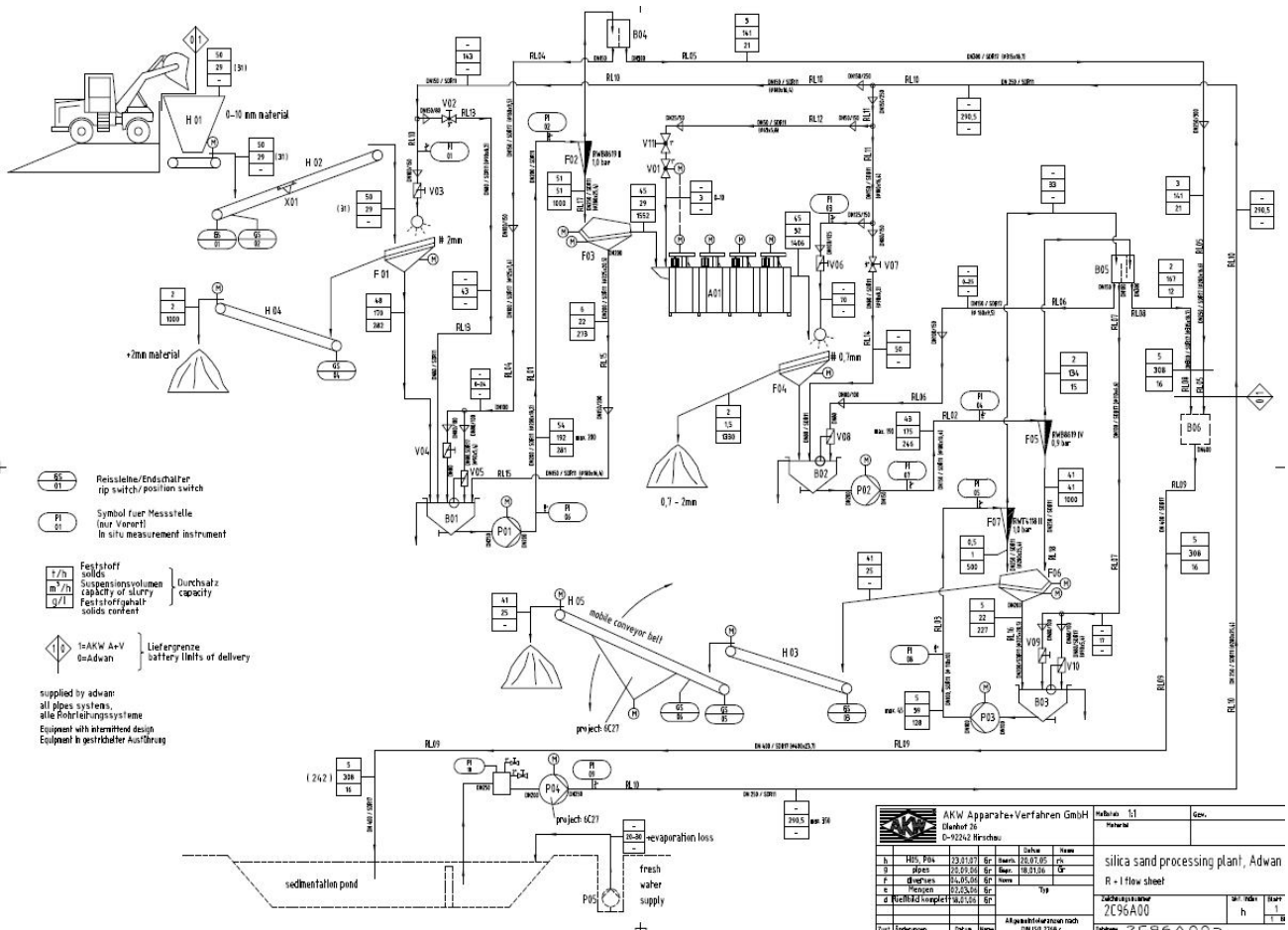


Figure IV.4 : Schéma du processus de lavage du sable brut à l'unité ADWAN de Fornaka (Mostaganem)



Figure IV.5 : Station de lavage du sable brut à l'unité ADWAN de Fornaka (Mostaganem)



Figure IV.6 : Spirales pour enlever les minéraux lourds

Les caractéristiques du sable brut se changent après le lavage (sable lavé) à cause des étapes du processus :

- Les deux étapes de classification changent la granulométrie ;
- L'étape d'agitation avec l'eau changent le taux d'argile ;
- L'étape de séparation des phases changent la composition chimique.

Les résultats d'analyses chimiques du sable lavé sont représentés dans le tableau suivant :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	CuO	H ₂ O	L.O.I
SIG	94.37	0.2622	0.1244	0.0088	0.0118	0.3240	0.0018	4.2381	0.6589
GOR	95.14	0.1522	0.0144	0.0093	0.0132	0.2140	0.0027	4.0181	0.4389
ARICHA	95.63	0.0910	0.0076	0.0088	0.0068	0.0304	0.0019	3.8957	0.3278

Tableau IV.4 : Composition chimique (% massique) des trois types de sables lavés

Les résultats d'analyses granulométriques du sable lavé sont représentés dans le tableau suivant :

Ouverture des mailles des tamis (mm)	Refus (%)		
	<i>SIG</i>	<i>GOR</i>	<i>ARICHA</i>
0.500	16.45	17.53	18.99
0.425	5.78	4.89	5.10
0.400	6.99	5.91	4.45
0.375	9.49	10.38	10.17
0.350	11.15	11.93	12.78
0.300	15.85	16.37	15.32
0.250	14.40	13.62	12.77
0.200	12.21	11.69	12.74
0.150	1.40	1.52	1.66
0.100	2.93	3.04	4.06
0.075	1.82	1.70	1.56
0.063	1.34	1.25	0.17
Pan	0.19	0.17	0.23

Tableau IV.5 : Granulométrie des trois types de sables lavés

Les résultats d'analyses des argiles du sable lavé sont représentés dans le tableau suivant :

	T.A
<i>SIG</i>	2.21
<i>GOR</i>	1.89
<i>ARICHA</i>	2.07

Tableau IV.6 : Taux d'argile (% massique) dans les trois types de sables lavés

II.2 Séchage de sable lavé

Le séchage se fait dans un sécheur rotatif muni d'un filtre anti-poussière et d'un ventilateur d'évacuation.



Figure IV.7 : Sécheur rotatif du sable lavé à l'unité ADWAN de Fornaka (Mostaganem)

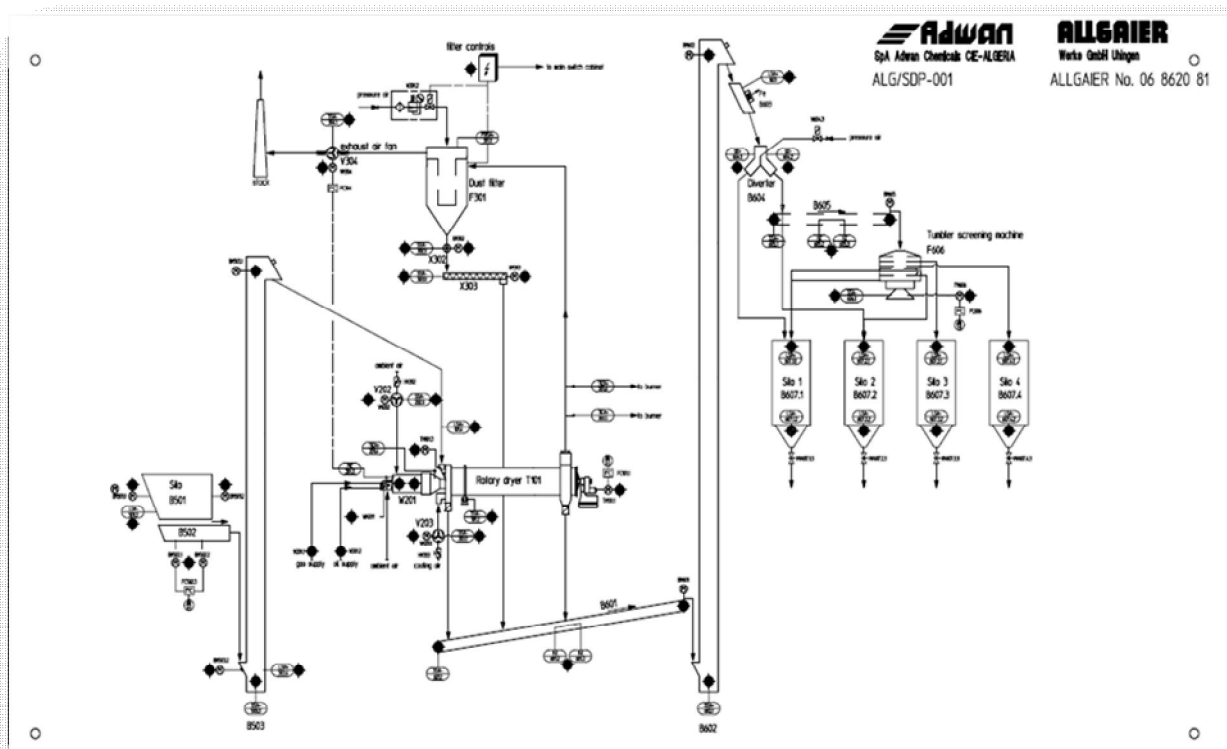


Figure IV.8 : Schéma du processus de séchage du sable lavé à l'unité ADWAN de Fornaka (Mostaganem)

Les résultats d'analyses chimiques du sable séché sont représentés dans le tableau suivant :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	CuO	H ₂ O	L.O.I
SIG	97.11	0.2123	0.2146	0.1189	0.1316	0.4543	0.1216	0.8981	0.7386
GOR	96.84	0.2361	0.3258	0.1427	0.2428	0.3431	0.2328	1.0093	0.6274
ARICHA	96.97	0.1127	0.3842	0.0193	0.3662	0.1771	0.3338	0.9083	0.7284

Tableau IV.7 : Composition chimique (% massique) des trois types de sables séchés

Les résultats d'analyses granulométriques sont les mêmes que ceux du sable lavé.

Les résultats d'analyses des argiles du sable séché sont représentés dans le tableau suivant :

	T.A
SIG	1.25
GOR	1.37
ARICHA	1.48

Tableau IV.8 : Taux d'argile (% massique) dans les trois types de sables séchés



Figure IV.9 : Sable siliceux industriel

II.3 Broyage de sable siliceux

On fait le broyage de chaque type de sable siliceux au laboratoire à l'aide d'un broyeur à boulets. En utilisant le vibreur des tamis, on classe chaque type selon les différentes granulométries suivantes :

Taille des particules (micron)
> 100
100 – 75
75 – 63
63 – 45
45 – 32

Tableau IV.9 : Taille des particules des trois types de sables siliceux



Figure IV.10 : Broyeur à boulets



Figure IV.11 : Farine de silice

II.4 Conclusion

Le sable brut est caractérisé par une couleur jaune qui représente une indication sur la présence des impuretés comme les métaux. Les compositions chimiques des différents types de sables bruts présentent des teneurs en silice inacceptables pour la fabrication de verre de bonne qualité, ou de verre transparent, car ils contiennent des teneurs élevées en métaux chromophores, particulièrement le fer qui apparaît sous forme des pellicules recouvrent le quartz et donne la couleur jaune et rouge au verre, ainsi que la teneur en ces éléments augmente la viscosité à haute température en particulier l'alumine, d'où la nécessité de faire un lavage pour éliminer ces impuretés, en augmentant le taux de silice.

L'analyse chimique du sable lavé montre l'augmentation de la teneur en silice, ce qui implique la diminution de celle des impuretés, et ça, à des valeurs convenables pour répondre aux besoins des industries verrières.

On obtient des différents types de farine de silice, selon la composition chimique et selon la granulométrie. La composition chimique de la farine de silice est la même que celle du sable siliceux puisque cette dernière ne se change pas durant le processus du broyage.

III. Silicate de sodium

III.1 Introduction

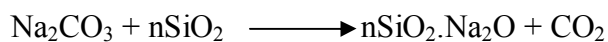
Le silicate de sodium est utilisé comme matière première pour plusieurs raisons : production de gel de silice, préparation des catalyseurs, encres, constituant des détergents et des savons et élément réfractaire. Dans ce travail, le silicate de sodium est produit par la réaction entre la farine de silice (source de SiO_2) et l'hydroxyde de sodium aqueux (NaOH) dans des systèmes de réaction ouvert et fermé. Les paramètres du processus étudiés sont : le temps, la température de la réaction et la composition du mélange réactionnel exprimée par les rapports molaires NaOH/SiO_2 et $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.



Figure IV.12 : Hydroxyde de sodium (NaOH)

Le processus de fabrication de silicate de sodium comprend généralement les étapes suivantes :

- Calcination d'un mélange de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de sable siliceux naturel (SiO_2) dans des fours appropriés à $1400\text{-}1500^\circ\text{C}$ selon la réaction :



- Dissolution du verre solide obtenu dans l'eau sous pression et température élevées. La solution de silicate de sodium et les impuretés (la silice non-réagit par exemple) sont produits.

- Filtration optionnelle selon le degré de pureté désiré.

- Evaporation de l'eau de la solution de silicate de sodium pour la production de silicate de sodium solide.

Ce processus est considéré très cher à cause de la consommation énorme d'énergie pour atteindre des hautes températures de calcination, en plus des émissions polluantes l'air comme la poussière et le nitrogène.



Figure IV.13 : Silicate de sodium solide

Il y a aussi un processus basé sur la réaction entre la silice et l'hydroxyde de sodium aqueux dans l'autoclave sous pression et température élevées, sans calcination. Ce travail a pour objectif de produire la solution de silicate de sodium en utilisant la farine de silice comme une source de silice (SiO_2).

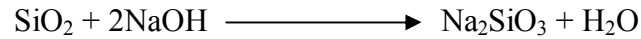


Figure IV.14 : Solution de silicate de sodium

III.2 Matériel et méthode

III.2.1 Production de silicate de sodium

La réaction entre la farine de silice (FS) et la soude caustique (hydroxyde de sodium (NaOH)) est fait à travers deux types de systèmes : ouvert et fermé.



Dans le système ouvert (SO), la réaction est réalisée sous pression atmosphérique. Le système se compose d'un réacteur de verre, source de chaleur, thermomètre et un condenseur de reflux pour garder le volume du mélange réactionnel constant. Dans le système fermé (SF), sous pression (6-8 atm) et température (100-200°C). Les produits de la réaction sont : la solution de silicate de sodium et les impuretés solides (silice non réagite et les résidus non solubles dans l'eau), une filtration, donc, est effectuée pour séparer les deux phases : solide et liquide.



Figure IV.15 : Système ouvert



Figure IV.16 : La cocotte minute est un système fermé



Figure IV.17 : Solution de silicate de sodium

La conversion de la silice en silicate (X), exprimée en pourcentage massique (%), est déterminée par le bilan de masse.

Le solide retenu sur le filtre est lavé par l'eau distillée, ensuite, séché à 120°C pendant 2 heures.

La conversion est déduite en déterminant la masse de la silice contenue dans le solide retenu.

Les variables analysées dans ce travail sont :

- Le temps de la réaction (t_R) : varié de 0 à 80 minutes.
- Le rapport molaire NaOH/SiO₂ (R_1) : varié de 1 à 5.
- Le rapport molaire H₂O/SiO₂ (R_2) : varié de 11 à 15.
- La température de la réaction (T) : variée de 100 à 200°C.

Le temps 0 correspond au temps nécessaire pour que le système de la réaction atteigne la température désirée.

Pour des rapports molaires NaOH/SiO₂ = 1 et H₂O/SiO₂ = 11, par exemple, on utilise 62g de FS (SIG), 40g de NaOH et 198g d'eau distillée.

III.2.2 Filtration de silicate de sodium

Par soucis d'économie, on peut recycler le silicate de sodium en le filtrant à l'aide d'un montage de fiole à vide et verre fritté, pour éliminer les particules solides en suspension. Cette filtration rapide (car la solution est visqueuse) évite aussi sa carbonatation à cause du dioxyde de carbone contenu dans l'air.

On rince immédiatement le fritté ensuite avec de l'eau distillée sinon il risque de se boucher de manière irréversible. Il est déconseillé d'utiliser un système de filtration sur papier ou sur tissu car le silicate de sodium a tendance à colmater les fibres de cellulose, de plus la solution est trop visqueuse pour cela.

Les entonnoirs munis de verre frittés sont très pratiques mais bien que plus coûteux à l'achat. La porosité du verre fritté est indiquée par un numéro de 0 à 5 pour des pores de plus en plus petits. Comme pour le Büchner, l'entonnoir est placé sur une fiole à vide à l'aide d'un cône en caoutchouc qui permet de faire l'étanchéité.

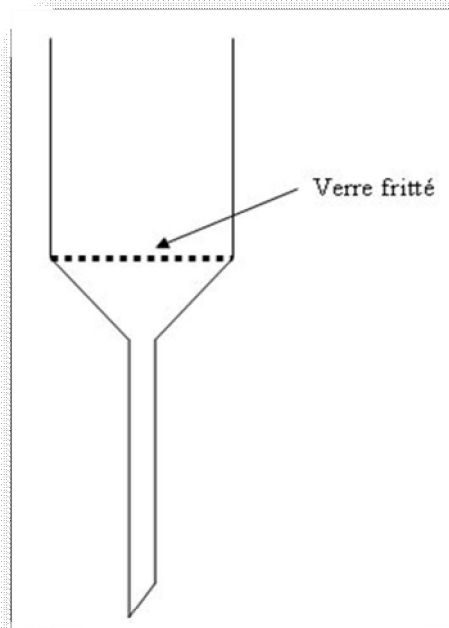


Figure IV.18 : Entonnoir muni de verre fritté



Figure IV.19 : Filtration sur verre fritté

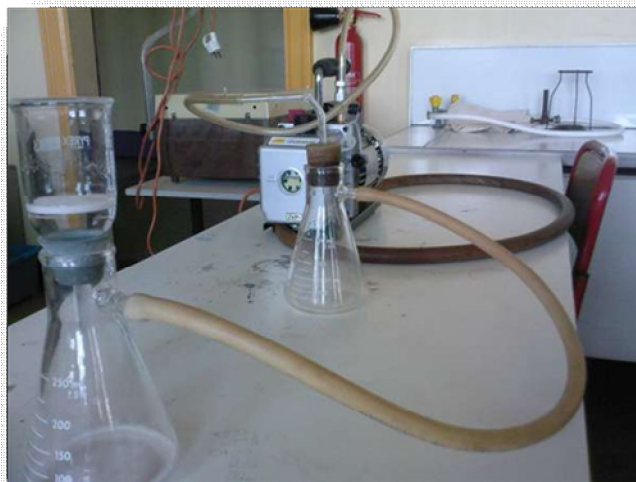


Figure IV.20 : Filtration à vide

Taille des pores en fonction de la porosité du verre fritté :

<i>Porosité</i>	<i>Taille des pores (μm)</i>	<i>Domaine d'application</i>
0	160 à 250	gaz, gros précipités
1	100 à 160	gaz, précipités gélatineux
2	40 à 100	précipités cristallins, Hg
3	16 à 40	précipités mi-fins
4	10 à 16	précipités très fins : BaSO_4 , Cu_2O
5	1 à 16	filtration bactérienne

Tableau IV.10 : Taille des pores du verre fritté

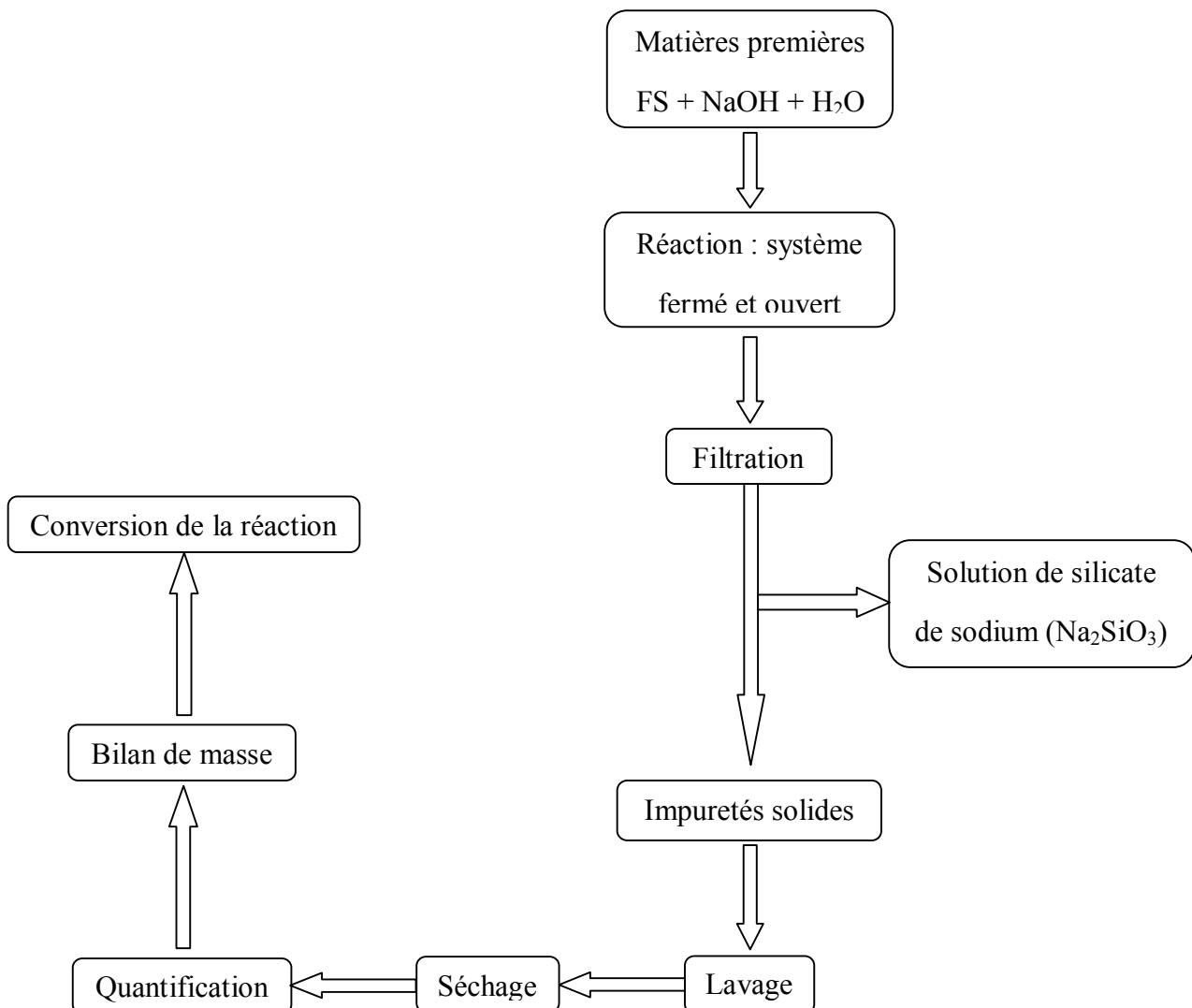


Figure IV.21 : Schéma du processus pour la production de la solution de silicate de sodium

III.3 Résultats et discussion

On nomme les différents types de la FS comme suit :

	100 – 75	75 – 63	63 – 45
<i>SIG</i>	S1	S2	S3
<i>GOR</i>	G1	G2	G3
<i>ARICHA</i>	A1	A2	A3

Tableau IV.11 : Nomenclature des différents types de la FS

III.3.1 Comparaison des deux systèmes : fermé et ouvert

On réalise pour S1 les variables suivantes :

$$T = 100^{\circ}\text{C}, R_1 = 1, R_2 = 11$$

On étudie : $X = f(t_R)$ pour les deux systèmes.

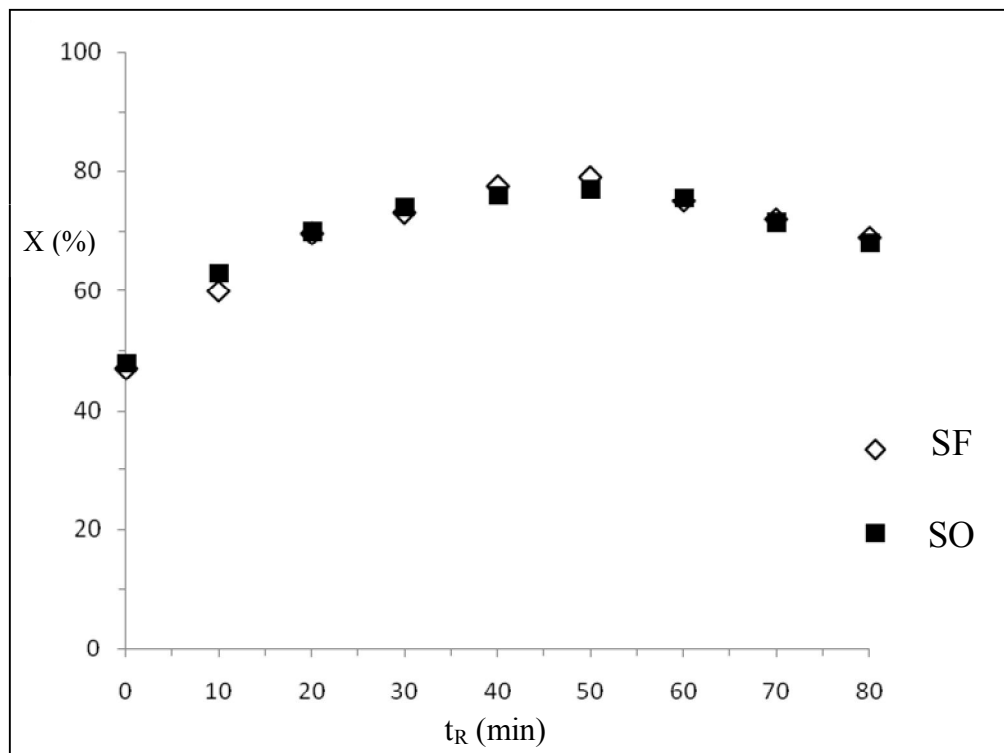


Figure IV.22 : $X = f(t_R)$ pour les deux systèmes (S1 : $T = 100^{\circ}\text{C}$, $R_1 = 1$, $R_2 = 11$)

La figure IV.22 montre que la conversion de la silice en silicate de sodium présente un comportement similaire pour les deux types de systèmes. A $t_R = 0$, i.e., le temps pour que la réaction atteigne la température de 100°C , la formation du silicate a déjà atteint les 50% de la conversion. Pendant 80 minutes de la réaction, temps mesuré depuis le moment où la température de 100°C est atteinte, une conversion d'environ 80% est réalisée dans les deux systèmes. Cette réaction se fait par la même conversion dans les deux cas (pratiquement, pas de changement de la valeur de la conversion), par conséquent, on utilise le SF à cause de la facilité de l'utiliser (pas de changement du volume du mélange réactionnel).

III.3.2 Influence des deux rapports : R_1 et R_2

On réalise pour S1 les variables suivantes dans un SF :

$T = 100^\circ\text{C}$, $t_R = 60$ minutes

On étudie : $X = f(R_1)$ pour différentes valeurs de R_2 .

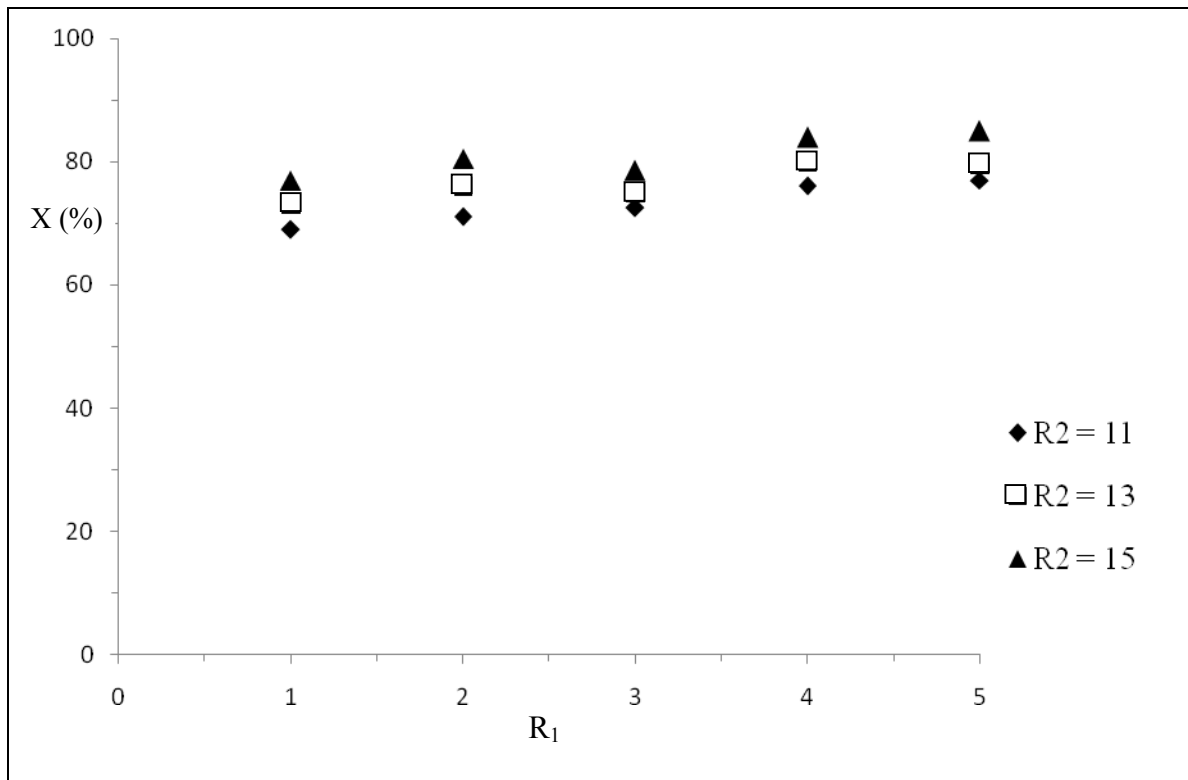


Figure IV.23 : $X = f(R_1)$ pour différentes valeurs de R_2 (S1 : $T = 100^\circ\text{C}$, $t_R = 60$ min, SF)

La figure IV.23 représente l'influence de la variation de R_1 , pour différentes valeurs de R_2 , sur la conversion de la silice en silicate de sodium.

On remarque que l'augmentation de R_2 de 11 à 15, pratiquement, ne modifie pas les valeurs de la conversion pour les différentes valeurs de R_1 . Par conséquent, on utilise $R_2 = 15$ à cause de la facilité de la filtration de la solution de silicate de sodium, car, dans le cas d'un rapport inférieur (13 ou 11), on obtient une solution gélatineuse, ce qui rend la filtration plus difficile.

On voit aussi que l'augmentation de la conversion avec l'élévation de R_1 est sans importance. Pour cela, le $R_1 = 2$ est utilisé pour consommer moins de NaOH lors de la synthèse.

III.3.3 Influence de la température : T

On réalise pour S1 les variables suivantes dans un SF :

$$R_1 = 2, R_2 = 15$$

On étudie : $X = f(t_R)$ pour différentes valeurs de T.

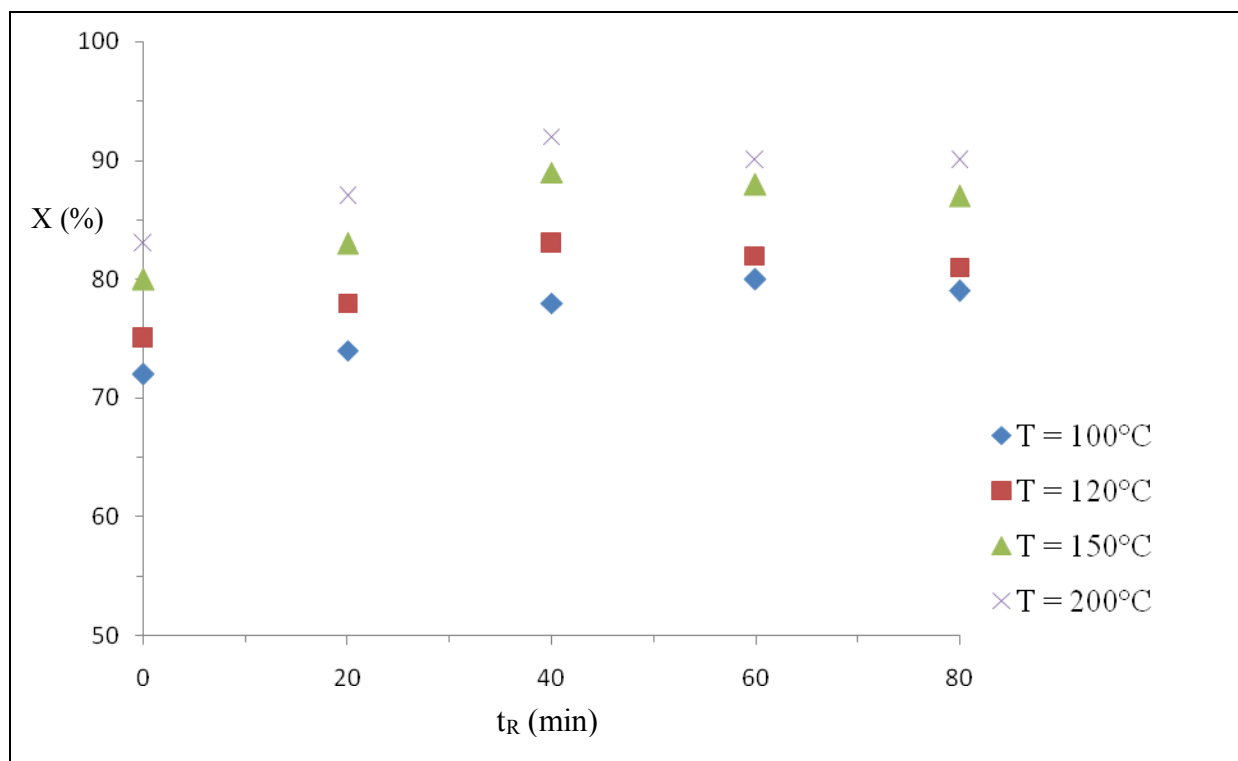


Figure IV.24 : $X = f(t_R)$ pour différentes valeurs de T (S1 : $R_1 = 2$, $R_2 = 15$, SF)

La figure IV.24 représente l'influence de la variation de t_R , pour différentes valeurs de T , sur la conversion de la silice en silicate de sodium.

On remarque que la conversion augmente avec l'élévation de la température pour atteindre 92% (X_{max}) à 200°C pendant 40 minutes de la réaction (t_{max}). Pour les températures élevées, la conversion atteint une valeur constante dans un temps plus court. On voit aussi que, à 200°C, juste avant de commencer à compter le temps de la réaction, le silicate a déjà une grande teneur en silice convertie, d'environ 83%.

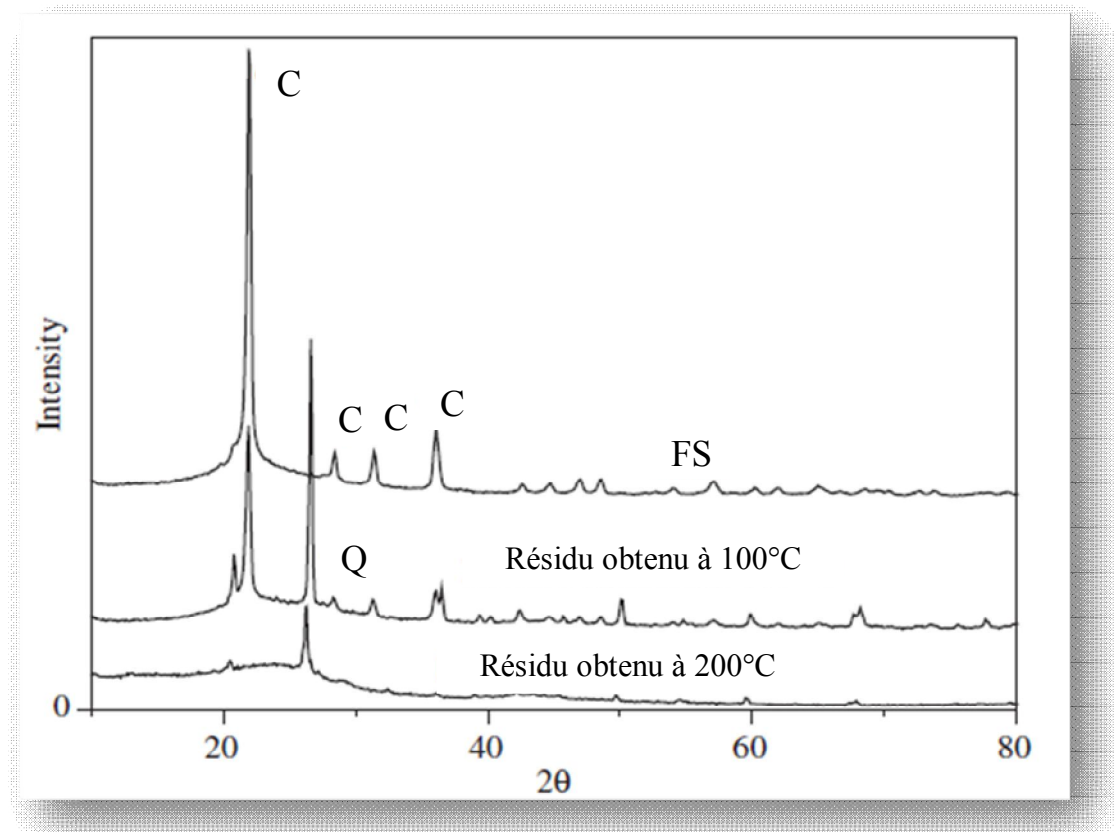


Figure IV.25 : Diffraction des rayons X de S1 et des échantillons des résidus obtenus par la filtration (C = cristoballite, Q = quartz)

Les diffractogrammes des rayons X de S1 et des échantillons des résidus (silice non convertie + impuretés) obtenus par la filtration de silicate de sodium liquide, sont représentés dans la figure IV.25. Le diffractogramme de S1 indique la présence de la silice dans la forme cristalline due à la présence prédominante de la cristoballite ($2\theta = 22$).

Les échantillons des résidus analysés par DRX sont ceux obtenus à 100 et 200°C, dans le SF pendant 40 minutes de réaction, avec $R_1 = 2$ et $R_2 = 15$.

Il est remarqué dans le diffractogramme du résidu obtenu à 100°C la présence des pics pointus, revenant à la cristoballite et le quartz et indiquant qu'une quantité considérable de la silice n'a pas devenu un silicate. Dans ces conditions, dans la figure IV.24, la conversion est de 72%, ce qui est l'équivalent de 28% de la silice non convertie. Une partie de la cristoballite est transformée en quartz durant la réaction. Dans le diffractogramme du résidu obtenu à 200°C, on voit que le matériau est pratiquement amorphe, ce qui indique que la majorité de la silice présente dans la FS a réagi en formant le silicate de sodium ce qui corrobore le résultat trouvé dans la figure IV.24, où la conversion atteint 92%.

Conclusion :

Il est possible de dissoudre une grande partie de la silice contenue dans la FS par la réaction avec la solution de la soude caustique (NaOH), à des températures supérieures à 100°C. Le pourcentage de la silice dissoute augmente avec l'élévation de la température et le temps de la réaction.

III.3.4 Influence du type de la FS

On étudie : $X = f(t_R)$ dans un SF, pour les différents types de la FS, en réalisant les variables suivantes : $T = 200^\circ\text{C}$, $R_1 = 2$, $R_2 = 15$

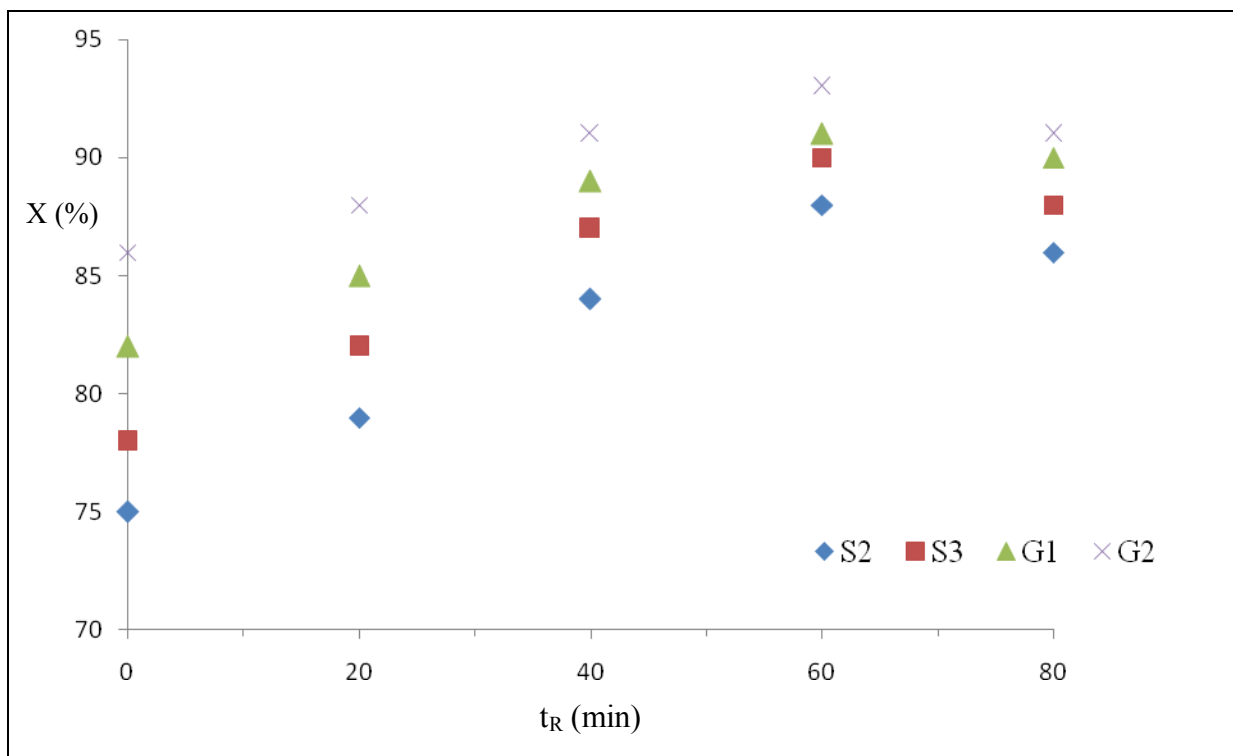


Figure IV.26 : $X = f(t_R)$ pour différents types de la FS ($T = 200^\circ\text{C}$, $R_1 = 2$, $R_2 = 15$, SF)

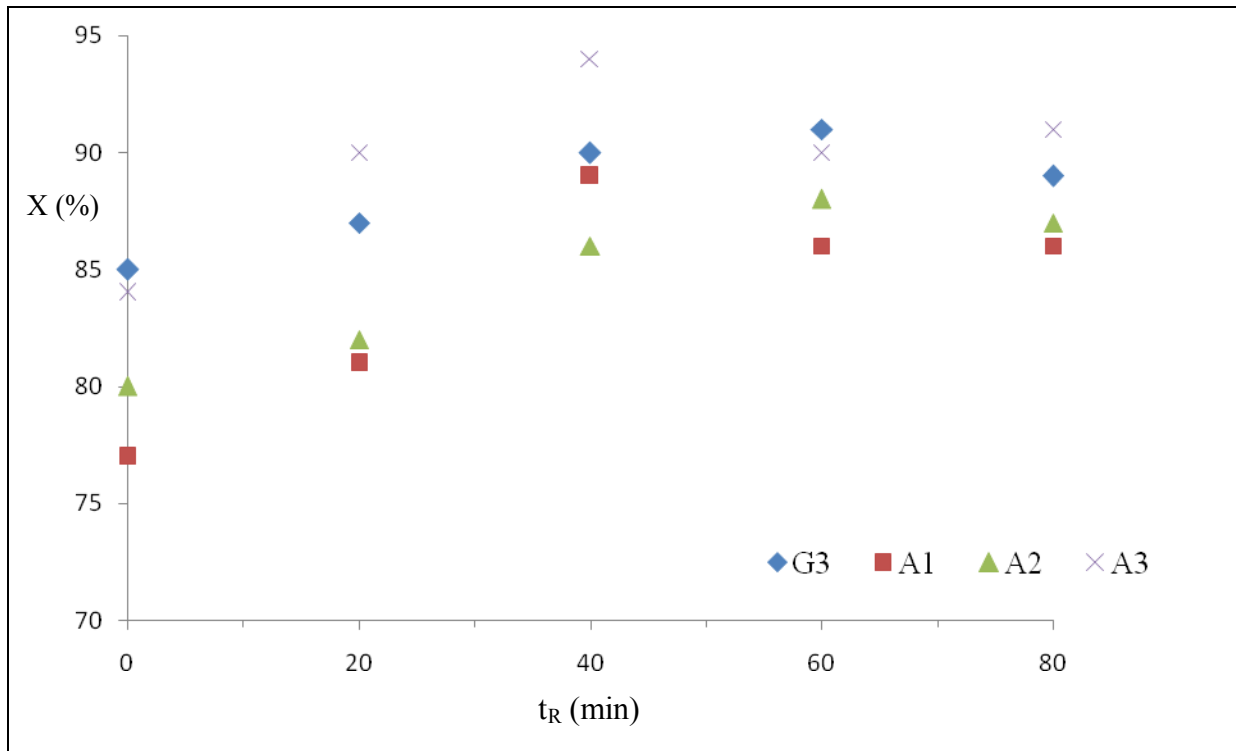


Figure IV.27 : $X = f(t_R)$ pour différents types de la FS ($T = 200^\circ\text{C}$, $R_1 = 2$, $R_2 = 15$, SF)

En résumé, on aura les résultats suivants :

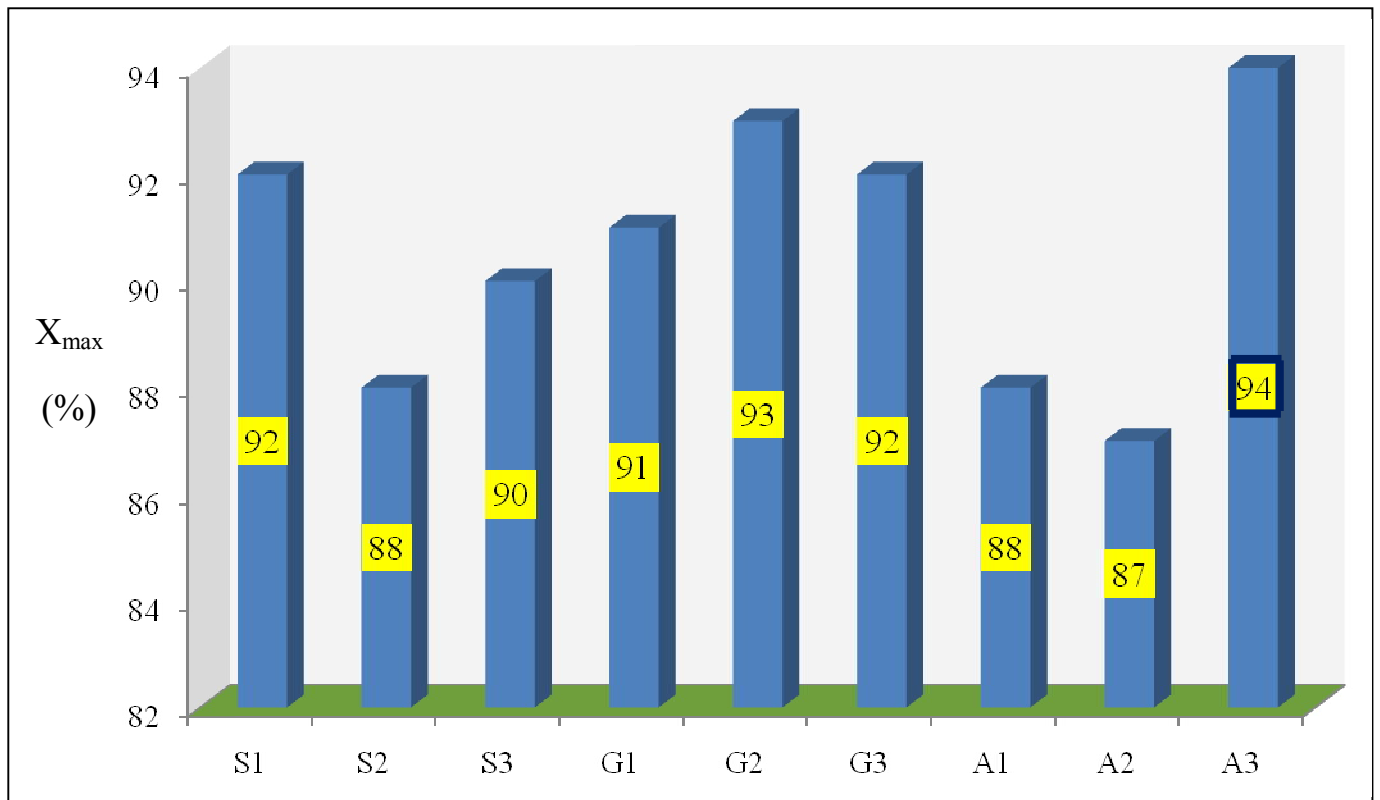


Figure IV.28 : X_{\max} pour les différents types de la FS

Les figures IV.26 et IV.27 montrent que chaque type de la FS a sa propre conversion maximale (X_{\max}) qui correspond à un certain temps maximal (t_{\max}). Dans la figure IV.28, on voit que le type A3 donne la meilleure X_{\max} avec une valeur de 94%. Donc, ce type donne la quantité maximale de silicate de sodium, car, la conversion de la silice est proportionnelle à la quantité de silicate de sodium liquide produite.

Dans le but de protéger l'environnement, en minimisant au maximum les rejets environnementaux (le solide résultant de la filtration du mélange réactionnel), on a intérêt à choisir le type de la FS de telle façon à garantir la quantité minimale du solide à jeter. Cette dernière est obtenue par le même type A3, car, la conversion de la silice est inversement proportionnelle à la quantité du solide à jeter.

III.3.5 Propriétés de silicate de sodium

a) Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

Le silicate de sodium entrant dans la fabrication du verre joue un grand rôle quant à la qualité du produit fini, donc, il doit satisfaire les besoins des industries verrières et répondre à leurs exigences. Pour cela, le silicate de sodium obtenu va être analysé afin d'évaluer ses propriétés. Les principaux paramètres à déterminer sont : la densité, la viscosité et le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

Pour déterminer le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dans un échantillon de silicate de sodium liquide de masse (m), on procède comme suit :

- On met l'échantillon dans un erlenmeyer et on ajoute 20ml d'eau distillée puis 5 gouttes du rouge de méthylène.
- On dose par l'acide chlorydrique (HCl) de normalité 0.5N jusqu'à l'apparition de la couleur rouge, le volume utilisé est noté V1.
- On ajoute 5g de florhyde de sodium et on dose par l'acide chlorydrique (HCl) de normalité 2N jusqu'à l'apparition de la couleur jaune, le volume utilisé est noté V2.
- On calcule :

$$R_m = V_1 \times 0.5 \times 31 / V_2 \times 2 \times 15.05$$

R_m : le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dans l'échantillon de silicate de sodium liquide.

La densité est déterminée à l'aide d'un densimètre. Un viscosimètre sert à déterminer la viscosité.

Les résultats d'analyses des silicates de sodium obtenus par les différents types de la FS sont représentés dans le tableau suivant :

	Rm	Densité à 20°C (g/cm³)	Viscosité à 20°C (CP)
<i>S1</i>	2.1	1.32	621
<i>S2</i>	2.0	1.31	755
<i>S3</i>	1.8	1.28	695
<i>G1</i>	3.23	1.58	552
<i>G2</i>	3.20	1.48	563
<i>G3</i>	3.26	1.65	548
<i>A1</i>	3.08	1.39	837
<i>A2</i>	3.17	1.43	850
<i>A3</i>	3.22	1.56	846

Tableau IV.12 : Propriétés des silicates de sodium obtenus par les différents types de la FS

Les normes des industries verrières exigent un Rm inférieur ou égal à 2, une densité de l'ordre de 1.3g/cm³ et une viscosité qui ne dépasse pas les 800CP. D'après le tableau IV.12, on déduit que le type *S2* est le bon choix pour l'obtention d'un silicate de sodium liquide de bonnes propriétés.

Les solutions de silicate de sodium sont constituées d'espèces silicate plus ou moins polymérisées. Deux rapports permettent de caractériser la composition des solutions de silicate de sodium, les rapports molaires SiO₂/Na₂O et H₂O/Na₂O. La quantité d'eau va influencer principalement sur la dilution des espèces silicatées, et le rapport molaire SiO₂/Na₂O sur la spéciation du silicium dans les oligomères de silicate.

On constate que plus la solution de silicate de sodium est concentrée en silice (plus Rm est grand), plus la densité de la solution est importante (Figure IV.29).

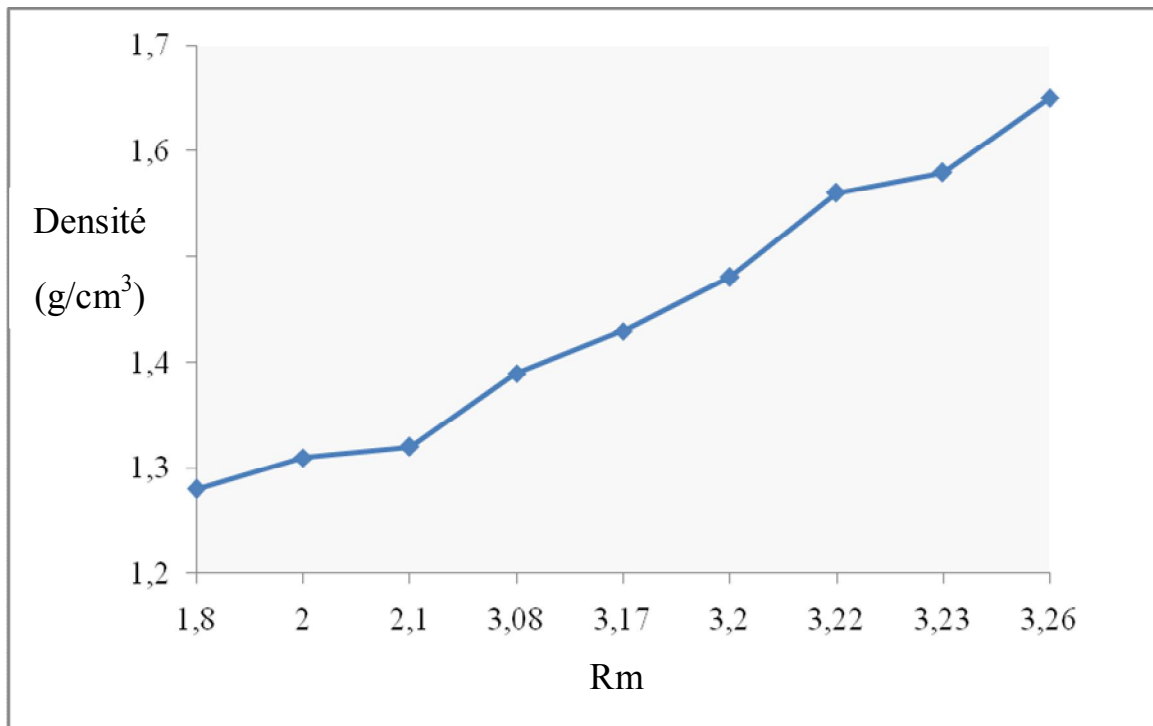


Figure IV.29 : Variation de la densité de la solution de silicate de sodium en fonction de Rm

Böschel a étudié la viscosité et la distribution colloïdale des solutions de silicate de sodium, pour des rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ comparables à ceux de notre étude.

Böschel observe une viscosité des solutions de silicate de sodium présentant un écart important à l'idéalité (*i.e.* bien supérieure à la viscosité d'une suspension de sphères dures). Böschel interprète cet écart par la formation d'agrégats de silice augmentant le volume hydrodynamique de la silice, et donc la viscosité. Cette étude a le mérite de présenter les écarts à l'idéalité de la viscosité des solutions de silicate, et révèle donc la complexité de ces systèmes, dès les faibles concentrations en silice.

b) Microscopie Électronique à Balayage

Afin de détecter les éventuels agrégats pouvant toutefois se former, la solution de silicate de sodium obtenue par le type S2 est observée en microscopie électronique à balayage cryogénique (*cryo*-MEB). La solution est congelée dans l'azote visqueux, afin de figer l'organisation de la solution. L'échantillon durci est fracturé et métallisé au Cr. Ensuite, l'échantillon est observé en électrons rétrodiffusés (contraste chimique).

L'observation montre que la solution est homogène, il n'y a pas de formation d'agrégats (figure IV.30).

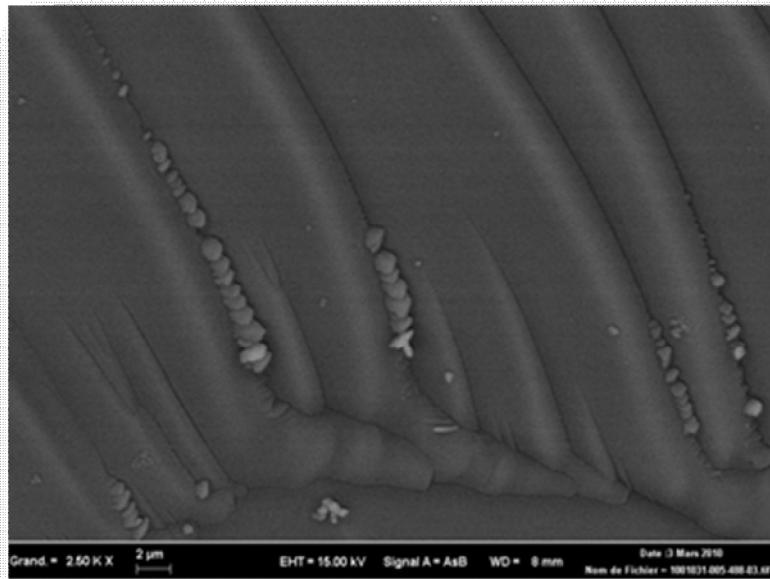


Figure IV.30 : Cliché *cryo*-MEB de la solution de silicate de sodium obtenue par le type *S2*

c) Spectroscopie Infrarouge

A partir de la solution de silicate de sodium obtenue par le type *S2*, on précipite la silice existante (SiO_2) pour l'analyser par Spectroscopie Infrarouge (IR).



Figure IV.31 : Appareillage de la Spectroscopie Infrarouge

La silice précipitée est fabriquée par la neutralisation d'une solution de silicate de sodium avec un acide, le plus souvent l'acide sulfurique. Le sous-produit, le sulfate de sodium, est éliminé par filtration. La silice résiduelle est ensuite séchée et mise en forme en fonction de son application finale. L'étape de précipitation détermine la morphologie microscopique des particules qui est une caractéristique critique pour la plupart des propriétés d'application des silices.

Les étapes clés du processus de fabrication de la silice comprennent la précipitation, la filtration, le séchage et le broyage.

Pendant l'étape de précipitation, les propriétés du produit peuvent être modifiées par des changements de la composition et du ratio de réactifs, du temps de réaction, de la température et de la concentration.

Les sels qui se sont formés à la précipitation sont éliminés par lavage pendant l'étape de filtration. La majorité de l'eau est éliminée à cette étape. La filtration contrôle la pureté finale. Le produit est ensuite séché pour enlever l'eau restante. Pour finir, la silice séchée peut être broyée de diverses manières afin de réduire la taille des agglomérats formés pendant le processus de séchage.



Figure IV.32 : Silice précipitée

On ajoute l'acide sulfurique (H_2SO_4) à la solution de silicate de sodium obtenue par le type S2 jusqu'à ce que le pH devienne 7. A ce pH, la silice se précipite en formant un sel, le sulfate de sodium (Na_2SO_4), qui est enlevé par une filtration à vide. Le gel de silice qui résulte est séché à $100^\circ C$ pendant 24 heures. Enfin, la silice obtenue est broyée pendant 20 minutes.

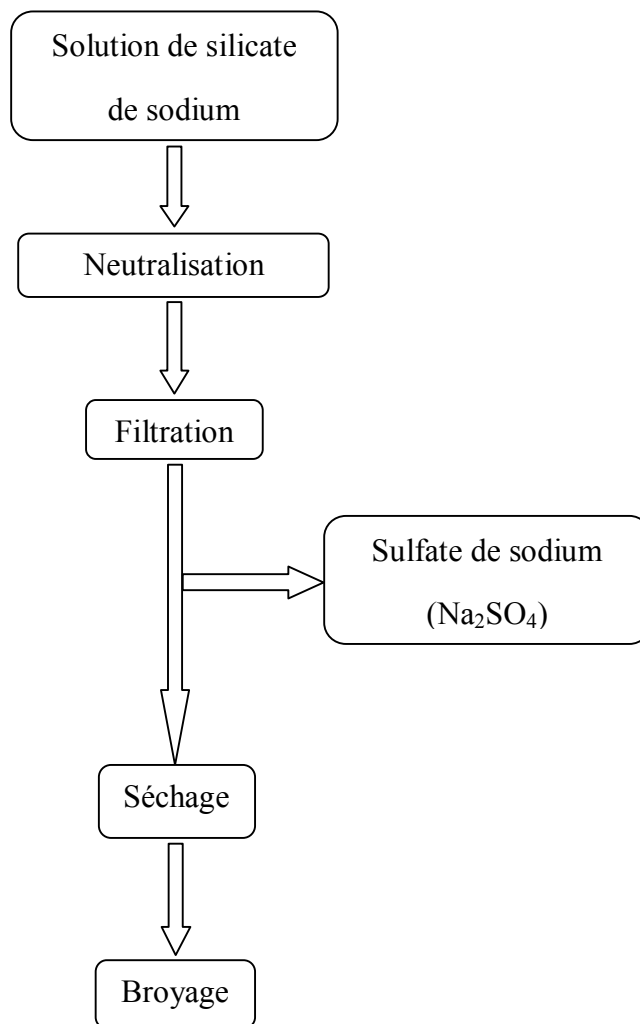


Figure IV.33 : Schéma du processus de fabrication de la silice précipitée

Le matériel et la méthode d'analyse par spectrophotométrie infrarouge sont décrits dans l'annexe.

Le spectre infrarouge obtenu est illustré dans la figure IV.34.

Un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Ainsi le silicium lié à 2 atomes d'oxygène donne trois types de vibrations : Si-O stretching (1085 cm^{-1}), Si-O bending (810 cm^{-1}), Si-O rocking (495 cm^{-1}) comme le montre la figure suivante :

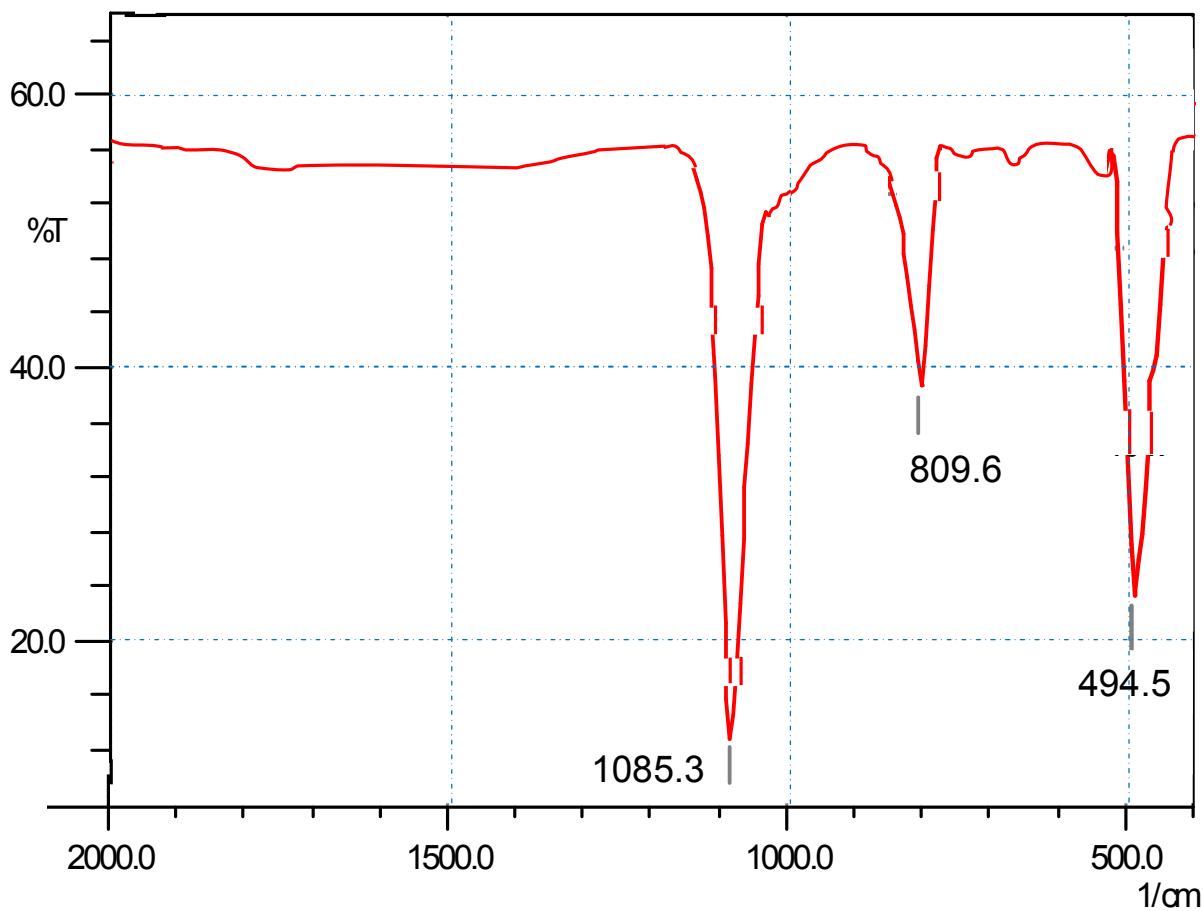


Figure IV.34 : Spectre Infrarouge de la silice précipitée

Le silicate de sodium liquide a des effets potentiels sur la santé. Ce produit peut irriter gravement le nez, la gorge et les voies respiratoires. Une exposition répétée ou prolongée peut entraîner une toux utile, un écoulement nasal, une bronchopneumonie, un œdème pulmonaire (accumulation de liquide séreux dans les poumons) et une diminution de la fonction pulmonaire. Les nuages ou vapeurs de concentration de poussières en suspension peuvent endommager les tissus pulmonaires et causer une pneumonie chimique. Une sévère exposition peut endommager les poumons.

Le produit peut être aussi nuisible pour la vie aquatique. La toxicité est principalement associée au pH. Pour l'environnement, il ne se biodégrade pas facilement. Danger possible en cas d'infiltration des sources d'eau potable. Ce produit est d'aspect inesthétique et peut être nuisible. Ne pas contaminer les eaux domestiques et d'irrigation, les lacs, les étangs, les ruisseaux et les rivières.

Les silices précipitées sont des silices amorphes synthétiques. Elles sont insolubles dans les acides et solubles dans les solutions basiques de pH supérieur à 9. Les groupes silanols (SiOH) présents sur leur surface leur confèrent un caractère hydrophile. Ces silices sont utilisées principalement comme charges de renforcement dans les polymères et les élastomères, en remplacement ou en complément des noirs de carbone, et notamment dans les semelles de chaussures de sport et dans les pneumatiques.

Elles sont également employées par l'industrie papetière dans les papiers spéciaux comme les étiquettes autocollantes, par l'industrie cosmétique, notamment dans les dentifrices, par l'industrie des matériaux de construction dans les bétons projetés, ainsi que par les industries agroalimentaires et pharmaceutiques.

III.4 Conclusion

Le silicate de sodium entrant dans la fabrication du verre est obtenu selon le processus hydrothermal donnant un produit liquide de propriétés physico-chimiques dépendant de celles du sable utilisé comme une source de silice.

Les caractéristiques du sable, représentées par la composition chimique et la granulométrie, influent considérablement sur la quantité du silicate de sodium produite qui se traduit par le degré de conversion de la silice contenue dans le sable en produit silicaté. Par conséquent, la quantité du solide à jeter après filtration, formée principalement de la silice non-convertie, sera influée de telle façon à choisir le sable qui donne la minimale, et ça pour des raisons environnementaux.

La qualité du silicate de sodium, représentée par le rapport molaire (R_m), la densité et la viscosité, est également variée en fonction de celle du sable que l'on doit choisir de telle manière à obtenir un produit répondant aux besoins des industries verrières.

Malheureusement, les deux types de sables qui donnent la quantité et la qualité du silicate de sodium désirées sont différents l'un à l'autre, donc, il faut faire un choix intermédiaire pour satisfaire les deux côtés.

Conclusion générale

Le sujet de cette thèse, tel qu'il était posé initialement, concernait l'influence de la qualité du sable sur les propriétés physico-chimiques du silicate de sodium liquide produit selon un procédé utilisant le sable comme étant la source de silice. Dans le cadre de la préparation de la farine de silice à partir du sable brut, envisager pour être introduite dans le mélange réactionnel, il est nécessaire de procéder aux étapes de traitement du sable comprenant le lavage et le séchage qui sont tous les deux réalisés industriellement, ainsi que le broyage fait au niveau du laboratoire. Les caractéristiques physico-chimiques du sable sont suivies durant ces étapes qui influent sur la qualité de la farine de silice résultante après l'étape finale.

L'étude s'est tout d'abord portée sur les paramètres gouvernant le processus de la réaction, tel que le système utilisé, les rapports entre les différents réactifs, la température et le temps de la réaction, en vue de l'amélioration technique et économique du procédé tout en assurant la conversion maximale de la silice en silicate de sodium. Une étude complète de ces paramètres est apparue nécessaire afin de minimiser la consommation d'énergie et des réactifs et faciliter l'opération de filtration du produit liquide.

Le silicate de sodium entrant dans la fabrication du verre joue un grand rôle quant à la qualité du produit fini, ainsi, la qualité du sable est un enjeu majeur qui influe sur le rendement de la qualité et la filtration du silicate de sodium.

Une étude comparative sur la qualité du sable conclurait à un double rôle, le premier est l'obtention d'un produit final de bonnes propriétés et le deuxième est la minimisation des rejets polluant l'environnement.

En perspective, il est nécessaire d'installer un système de chauffage dans un tunnel pour déshumidifier la farine de silice pour la rendre sous forme de poudre très fine afin de faciliter l'agitation et de gagner considérablement le temps de réaction.

Afin d'améliorer efficacement le procédé de la réaction, une modélisation et une simulation sont nécessaires, dans le but de calculer le temps de la réaction nécessaire à la conversion totale de la silice existante dans le sable.

Références bibliographiques

- [1] Barbosa,V.F.F., MacKenzie,K.J.D. & Thaumaturgo,C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica : sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* 2, 309-317 (2000).
- [2] Barlet-Gouedard,V., Zusatz-Ayache,B. & Porcherie,O. Geopolymer composition and application for carbon dioxide storage. 11/462,731(US 2008/0028995 A1). 7-2-2008. 7-8-2006.
- [3] Bennaceur K. CO₂ capture and storage - a solution within. *Oilfield Review* 16, 44-61 (2004).
- [4] Boschel,D., Janich,M. & Roggendorf,H. Size distribution of colloidal silica in sodium silicate solutions investigated by dynamic light scattering and viscosity measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* 267, 360-368 (2003).
- [5] Boumiz,A., Vernet,C. & Tenoudji,F.C. Mechanical properties of cement pastes and mortars at early ages: Evolution with time and degree of hydration. *Advanced Cement Based Materials* 3, 94-106 (1996).
- [6] Cailly,B. et al. Geological storage of CO₂: A state-of-the-art of injection processes and technologies. *Oil and Gas Science and Technology-Revue de l'Institut Français du Pétrole* 60, 517-525 (2005).
- [7] Chizallet,C. & Raybaud,P. Caractérisation de la structure et de l'acidité d'aluminosilicates amorphes : Etude bibliographique. Rapport interne IFP Energies nouvelles. 2008.
- [8] Criado,M., Palomo,A., Fernandez-Jimenez,A. & Banfill,P.F.G. Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology. *Rheologica Acta* 48, 447-455 (2009).
- [9] Davidovits,J. Geopolymers : Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37, 1633-1656 (1991).
- [10] Davidovits,J. Geopolymer chemistry and applications. (2008).
- [11] Davidovits,J. & Cordi,S.A. Synthesis of New High-Temperature Geo-Polymers for Reinforced Plastics/Composites. *Annu. Pac. Tech. Conf. Tech. Disp* 4, 151-154 (1979).
- [12] Dejong,B.H.W.S., Schramm,C.M. & Parziale,V.E. Polymerization of Silicate and Aluminate Tetrahedra in Glasses, Melts, and Aqueous-Solutions .4. Aluminum Coordination

in Glasses and Aqueous-Solutions and Comments on the Aluminum Avoidance Principle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47,

1223-1236 (1983).

[13] Duxson,P., Lukey,G.C. & van Deventer,J.S.J. Physical evolution of Nageopolymer derived from metakaolin up to 1000 degrees C. *Journal of Materials Science* 42, 3044-3054 (2007).

[14] Duxson,P., Mallicoat,S.W., Lukey,G.C., Kriven,W.M. & van Deventer,J.S.J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* 292, 8-20 (2007).

[15] Duxson,P. The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers. 2006. Department of Chemical and Biomolecular Engineering - The University of Melbourne.

[16] Engelhardt,G. et al. High resolution ^{29}Si n.m.r of dealuminated and ultrastable Y-zéolites. *Zeolites* 2, 59-62 (1982).

[17] Engelhardt,G., Zeigan,D., Jancke,H., Hoebbel,D. & Wieker,W. Si-29 Nmr-Spectroscopy of Silicate Solutions .2. Dependence of Structure of Silicate Anions in Water Solutions from Na-Si Ratio. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* 418, 17-28 (1975).

[18] Espinat,D. Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux. (1992).

[19] H. Angelino, H. Gibert & G. Muratet, Génie chimique et développement – Industrie et travaux d'outre-mer, n° 375, pp. 67-80, Paris, févr. 1985.

[20] R. Botton, D. Cosserat, F. Vergnes & J. C. Charpentier, « Conception, extrapolation et améliorations potentielles de certains réacteurs de l'industrie chimique, une analyse générale et quelques cas vécus » *Entropie*, n° 109, 4, Créteil, 1983.

[21] J. C. Charpentier, « Mass transfer rates in gas-liquid absorber and reactors », in *Advances in Chemical Engineering*, vol. 11, Acad. Press Inc., New York, 1981.

[22] P. Floquet, Procédure discrète et continue d'optimisation et de C.A.O. en génie chimique, thèse de doctorat I.N.P., Toulouse, 1986.

- [23] W. F. Fuster, « History of chemical engineering advances in chemistry series », in American Chemical Society, n° 190, New York, 1980.
- [24] B. Koehret & X. Joulia, Prosim, manuel utilisateur, Institut du génie chimique, Toulouse, 1984.
- [25] R. W. H. Sargent, Chem. Eng. Research and Design. Trans. Inst. of Chem. Eng., 63, (6), 349, Londres, 1985.
- [26] D. Tondeur & J. Villiermaux, « Le Génie chimique et le génie des procédés », in La Science au présent, Encyclopædia Universalis, Paris, 1992.
- [27] P. Trambouze, H. Van landeghem & J. P. Wauquier, Les Réacteurs chimiques : conception/calcul/mise en œuvre, Technip, Paris, 1984.
- [28] J. Villiermaux, « Le Génie des procédés », in La Recherche, n° 235, Paris, sept. 1991.
- [29] Génie de la réaction chimique, Lavoisier, Paris, 2^e éd. 1992.
- [30] J. T. Y. Yeh, « On line composition analyser », in Chemical Engineering, 2, pp. 55-68, New York, janv. 1986.
- [31] J.A.Gallego-Juárez, E.Riera-Franco de Sarabia, G.Rodriguez-Corral "Multifrequency acoustic chamber for the agglomeration and separation of suspended particles in gas effluents" USA Patent 5.769.913 (1998); European Patent EP0640 374 A1, 1995.
- [32] J.A. Gallego, I. González, E. Riera, Separation of aerosol fine particles by high-power ultrasound, Journal of the Acoustical Society of America. Vol. 105 (2) Pt.2, pp1016, 1999.
- [33] J. A. Gallego, E. Riera, L. Elvira, G. Rodriguez, F. Vázquez, F.Montoya, T. L. Hoffmann, "Acoustic preconditioning of coal combustion fumes for enhancement of electrostatic precipitator performance: I. The acoustic preconditioning system.", Coal Science, 1899-1902, Elsevier Science, 1995.
- [34] J.J.Rodriguez, F.J.Gómez, M.Martín, J.A.Gallego, E.Riera, L.Elvira, G.Rodriguez, F.Vázquez, T.L.Hoffmann, F.Montoya "Acoustic preconditioning of coal combustion fumes for enhancement of electrostatic precipitator performance: II. Performance evaluation", Coal Science, 1903-1906, Elsevier Science, 1995.

- [35] "ElectroCore Separator for Particulate Air Emissions," B.H. Easom, L.A. Smolensky, S.R. Wysk, R.F. Altman, and K.R. Olen, 23rd Int'l Tech. Conf. On Coal Utilization and Fuel Systems, ASME, March 1998.
- [36] "ElectroCore: Advanced Particulate Control Technology for Power Generation," R.F. Abrams, B.H. Easom, L.A. Smolensky, and R.F. Altman, GlobeEx 2000 Int'l Energy Conf., Las Vegas, NV, July 2000.
- [37] Matteini M., Lalli C. & Tosini I. - Examination of the soluble components of patinas by means of ion chromatography and atomic absorption. In : ODP restauro : rivista dell'Opificio delle pietre dure e Laboratorio di restauro di Firenze, 3, pp. 40-46 (1991).
- [38] Selwyn L. S. & Costain C. G. - Evaluation of silver-cleaning products. In : Journal of the International Institute for Conservation-Canadian Group, 16, pp. 3-16, 1991.
- [39] Pollard A-M. & Hatcher H. - The chemical analysis of oriental ceramic body compositions : part 1 wares from North China. In : Archaeometry, 36, n° 1, pp. 41-62, 1994.
- [40] De pape P. & Brijsse I. - La composition des céramiques d'el Kadada (Soudan Central) au passage du Méroïtique au Postméroïtique. In : Archéologie du Nil Moyen, 2, pp. 149-174, 1987.
- [41] Fornaciari G. - Paleodiet research on Proto-Eneolithic skeletal remains of Piano Vento (Palma di Montechiaro, Agrigento, Sicily) by atomic absorption spectrometry. In : Rivista di antropologia, 68, pp. 129-140, 1990.
- [42] Bello M. & Martin A. - Microchemical characterization of building stone from Seville cathedral, Spain. In : Archaeometry, 34, n°1, pp. 21-29, 1992.
- [43] Schmidt S. - the formation of sodium formate on glass surfaces : examination of historical objects In : Berliner Beiträge zur Archäometrie, 11, pp. 137-183, 1992.
- [44] Daniel F., Flieder F., Juchauld F. et Yver C. - Study of the homogeneity of mass deacidification treatments using Atomic Absorption Spectrometry. In : Preventive conservation : Practice, Theory and Research. IIC (International Institute of Conservation) Congress, Ottawa, 12-16 september 1994.
- [45] L C Tang - Determination of iron and copper content in 18th and 19th century books by flameless atomic absorption spectroscopy. In : JAIC, 17, 2, Spring 1978, p. 19-32.

- [46] Pinta M. - Spectrométrie d'absorption atomique. Applications à l'analyse chimique. Paris, Masson, 2e ed., 2 vol., 696 p., 1980.
- [47] F. Rouessac, A. Rouessac « Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. Cours et Exercices Résolus » 4ème Ed.; Dunod, Paris (1998).
- [48] Cours sur spectroscopie IR A.El hajji s.Zaydoun.
- [49] Le Nouveau Développement En Micro Spectroscopie Infrarouge Utilisant Le Rayonnement Synchronon Marine Cotte Jean Susini Paul Dumas.
- [50] Compte Rendu De TP De La Spectroscopie Infrarouge Teissier THomas Et Madat Nicolas Université De Créteil-paris XII.
- [51] These Présenté Par Dr Severine Trumpin Université De Lille.
- [52] Introduction À L'apport Des Technique Proche IR Cécile Fontange ,Fabien Chauchard.
- [53] La Spectroscopie Dans Le Proche IR F.Davrieux,bastianeli Et L.Thuriès CIRAD.
- [54] L'authentification rapide Des Poulet Par La Spectroscopie SPIR Olivier Fumière,georges Sinnaeve,pierre Dardenne.
- [55] Revue Complétée Et Remise En Forme Par Stéphane Mounier.
- [56] Présentation Générale Intérêt Et Principe De La Spectroscopie SPIR Véronique Bellon Maurelunr Cemagref –ENSAM-CIRAD.
- [57] La Spectroscopie Dans Le Proche Infrarouge ©Laboratoire D' Alimentation Animale Du Cirad, 2007.
- [58] P.T.Tanev, M.chibwe, T.J.Pinnavaia, Nature 368 (1994) 317-321.
- [59] P.T.Tanev, T.J.Pinnavaia, Science 267 (1995) 865.
- [60] Brunauer S., Emet P.H.et Teller E., J.Am.Chem.Soc.60 (1938) 309.
- [61] D.Halliche.R.Bouarab, O.Cherifi, M.M.Benttahir, Catal. Today 29 (1996) 373-377.
- [62] A.Boudjemaa, K.Bachari, O.Cherifi, R.Bouarab, J.Soc.Alger.Chim, 18(2), (2008) ,185-191.

- [63] K.Bachari.A.Saadi, D.Halliche, O.Cherifi.Adv. Micro .Meso.Mat. 2008, P23.
- [64] T.R.Pauly, Y.Liu, T.J.Pinnavaia, S.J.L.Billige, T.P.Rieket, J.Am.Chem.Soc.121 (1999) 8835.
- [65] A.Tuel, Micropor. Mesopor. Mater., 27 (1999) 151.
- [66] Xin-LiYang, Wei-Lin Dai, HuiChen, Jian-HuaXu, YongCao, Hexingli, Kangnian Fan, Appl.Catal A, Gen 283 (2005) 1-8.
- [67] V.R.Choudhary, S.K.Jana, B.P.Kiran, Catal.Lett.64 (2000) 223-226.
- [68] D.Halliche, O.Cherifi, A.Auroux, Therm. . Acta 434 (2005) 125-131.
- [69] M.M.J.Treacy and J.B.Higgins, collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zéolites 3 rd Edition (Elsevier, New York, 1996).
- [70] H. Jeong, K. I. Kim, D. Kim, I. Song, J. Mol. Catal. A, Chem. 246 (2006) 43-48.

Annexe

I Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

1. DOMAINE D'APPLICATION

Le présent mode opératoire décrit la méthode qui permet de déterminer les taux des impuretés dans un échantillon de sable par spectrométrie d'absorption atomique.

Cette méthode permet le dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique de la teneur en aluminium, calcium, cuivre, fer, manganèse, nickel, zinc et titane et est applicable au magnésium en poudre.

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE D'ESSAI

La prise d'essai de produit à tester est traitée par de l'acide chlorhydrique. La teneur en élément recherché (aluminium, calcium, cuivre, fer, magnésium, titane) est déterminée sur la solution obtenue, par spectrophotométrie d'absorption atomique. Pour le dosage du calcium la méthode des ajouts est utilisée.

3. RÉACTIFS

Tous les réactifs utilisés doivent être de qualité analytique reconnue. En cas d'utilisation de solution titrée vendue dans le commerce, il y a lieu de respecter les indications du fabricant.

- eau pure ;
- solution étalon correspondant à 1000 µg/mL de l'élément recherché ;
- acide chlorhydrique pur d = 1,18 - 1,19.

4. APPAREILLAGE

- spectrophotomètre d'absorption atomique ;
- lampe à cathode creuse (spécifique de l'élément dosé) ;
- balance au 1/10 de mg ;
- verrerie et matériels courants de laboratoire ;
- bécher de 400 mL environ ;
- fioles jaugées de 100 et 200 mL ;
- pipettes graduées de 5 mL et 10 mL ;
- plaque chauffante ou bain de sable ;

- éprouvette de 25 mL et 100 mL ;
- pipette étalon de 2 mL ;
- pipette étalon de 1 mL graduée au 1/100 de mL.

5. ÉCHANTILLONNAGE ET ÉCHANTILLONS

Sur un échantillon homogène pour laboratoire, prélever, sans règle d'échantillonnage particulière, l'échantillon pour l'essai.

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1 Préparation de l'échantillon à doser

Solution S1

- peser avec précision environ 10 g de produit à tester dans le bécher de 400 mL ;
- recouvrir par 100 mL d'eau pure ;
- attaquer par de petites quantités d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète de la prise d'essai (quantité nécessaire : environ 70 mL) ;
- évaporer à sec, en terminant l'évaporation sur un bain de sable ;
- ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré ;
- ajouter 25 mL d'eau pure ;
- chauffer si nécessaire pour dissoudre tous les chlorures ;
- transvaser la solution et les eaux de rinçage dans une fiole jaugée de 200 mL ;
- compléter à 200 mL avec de l'eau pure ;
- bien homogénéiser la solution S1.

Solution S2

- si besoin, préparer une solution S2 obtenue par dilution de la solution S1, de manière à obtenir une absorbance contenue dans la gamme linéaire de la courbe de d'étalonnage absorbance/concentration de l'élément recherché.

Solution S3

- prélever à 25 mL de la solution S1 et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL ;

- compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ;
- bien homogénéiser cette solution S3.

6.2 Préparation des solutions d'étalonnage

- préparer une série d'étalons compatibles avec la gamme linéaire de l'appareillage ;
- ajouter dans chaque fiole un volume d'acide chlorhydrique proportionnel à la dilution des solutions S1, S2 ou S3.

6.3 Préparation de la solution à blanc

- introduire dans une fiole jaugée de 100 mL un volume d'acide chlorhydrique proportionnel à la dilution des solutions S1, S2 ou S3 (5 mL d'acide chlorhydrique pour S1, 1.25 mL pour la solution S3) ;
- compléter avec de l'eau pure jusqu'au trait de jauge ;
- bien homogénéiser.

6.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

- régler la longueur d'onde du spectrophotomètre ; (Fe : 2483 Å, Cu : 3247 Å, Mg : 2797 Å, Ti : 2320 Å, Al : 3093 Å, Ca : 4227 Å)
- régler les divers paramètres (tension de lampe, largeur de fente, région spectrale, gain, pression et débit du comburant et carburant) comme indiqué sur la fiche de l'appareil utilisé et relatifs au cation ;
- mesurer l'absorbance des diverses solutions étalon, le zéro étant réglé sur la solution d'essai à blanc ;
- tracer une courbe d'étalonnage en portant en abscisse la concentration en élément (exprimée en µg/mL) et en ordonnée, l'absorbance correspondante.

6.5 Détermination de la teneur en impureté du magnésium

- régler le zéro sur la solution d'essai à blanc ;
- mesurer l'absorbance de l'échantillon ;
- déduire en utilisant la courbe d'étalonnage, la concentration en élément en µg/mL.

7. EXPRESSION DES RÉSULTATS

La teneur en élément est donnée par la formule suivante :

$$P (\%) = \frac{C \times 200 \times 100}{W} \times D$$

Avec :

P (%) : pourcentage en élément (%)

C : concentration de la solution échantillon (en µg par mL)

W : masse de la prise d'essai du produit à tester (en µg)

D : dilution (solution S2)

La masse de la prise d'essai ainsi que la dilution (D) pourront être adaptées pour obtenir une valeur de concentration (C) comprise dans la gamme d'étalonnage de l'appareillage.

8. PRÉPARATION DES SOLUTIONS ÉTALON

8.1 Préparation des solutions étalon à 1000 µg/mL

Réactifs :

- acide chlorhydrique pur d = 1,18 - 1,19 ;
- eau pure ;
- suivant l'élément à doser :
 - fer pur pour spectroscopie ;
 - ou cuivre pur pour spectroscopie ;
 - ou aluminium pur pour spectroscopie ;
 - ou carbonate de magnésium pur pour spectroscopie ;
 - ou titane pur pour spectroscopie ;
 - ou carbonate de calcium.

Matériel :

- balance au 1/10 de mg ;
- bécher de 250 mL ;

- fiole jaugée de 200 mL.

Mode opératoire :

- peser exactement :

0,200 g de fer pur pour préparer une solution de fer ;

ou 0,200 g de cuivre pur pour préparer une solution de cuivre ;

ou 0,200 g de titane pur pour préparer une solution de titane ;

ou 0,200 g d'aluminium pur pour préparer une solution d'aluminium ;

ou 0,418 g de carbonate de magnésium pour préparer une solution de magnésium ;

ou 0,499 g de carbonate de calcium pour préparer une solution de calcium ;

- introduire la prise d'essai dans un bécher de 250 mL ;

- recouvrir d'eau distillée ;

- attaquer goutte à goutte à l'aide d'acide chlorhydrique pur ;

- lorsque la dissolution est totale, transvaser le liquide dans une fiole jaugée de 200 mL ;

- rincer soigneusement le bécher à l'aide de l'eau distillée ;

- recueillir les eaux de lavage dans une fiole de 200 mL ;

- compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée ;

- bien homogénéiser la solution dont la concentration est de 1000 µg par mL.

8.2 Préparation des solutions d'étalonnage

Réactifs :

- acide chlorhydrique pur $d = 1,18 - 1,19$;

- eau pure ;

- solution étalon correspondant à 1000 µg/mL de l'élément analysé.

Matériel :

- pipettes étalon de 1 et 0,50 mL graduées au 1/100e de mL ;

- pipettes étalon de 1 et 2 mL graduées au 1/20^e de mL ;
- fioles jaugées de 100 mL ;
- pipette jaugée de 25 mL.

Mode opératoire :

Fe - Cu : absorbance linéaire entre 1 et 4 µg/mL.

- à l'aide de la pipette de précision de 1 mL, introduire dans les fioles jaugées étalon de 100 mL, successivement 0,1 - 0,2 - 0,3 et 0,4 mL de la solution étalon à 1000 µg/mL ;
- ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique ;
- compléter avec de l'eau pure jusqu'au trait de jauge ;
- bien homogénéiser ces solutions dont les concentrations sont de 1 - 2 - 3 et 4 µg/mL.

Mg : absorbance linéaire entre 0,5 et 2 µg/mL.

- à l'aide de la pipette de précision de 0,5 mL, introduire dans les fioles jaugées de 100 mL, successivement 0,05 - 0,10 - 0,15 et 0,20 mL de la solution étalon à 1000 µg/mL ;
- ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique ;
- compléter avec de l'eau pure jusqu'au trait de jauge ;
- bien homogénéiser ces solutions dont les concentrations sont de 0,5 - 1 - 1,5 et 2 µg/mL.

Ti : absorbance linéaire entre 0,2 et 1 µg/mL.

- à l'aide de la pipette de précision de 0,5 mL, introduire dans les fioles jaugées étalon de 100 mL, successivement 0,02 - 0,05 - 0,07 et 0,10 mL de la solution étalon de zinc à 1000 µg/mL ;
- ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique ;
- compléter avec de l'eau pure jusqu'au trait de jauge ;
- bien homogénéiser ces solutions dont les concentrations en zinc sont de 0,2 - 0,5 - 0,7 et 1 µg/mL.

Al : absorbance linéaire entre 5 et 30 µg/mL.

- à l'aide des pipettes de précision de 1 et 2 mL, introduire dans les fioles jaugées étalon de 100 mL, successivement 0,5 - 1 - 2 et 3 mL de la solution étalon d'aluminium à 1000 µg/mL ;
- ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique ;

- compléter avec de l'eau pure jusqu'au trait de jauge ;
- bien homogénéiser ces solutions dont les concentrations sont de 5 - 10 - 20 et 30 $\mu\text{g/mL}$.

Ca : absorbance linéaire entre 0,5 et 2 $\mu\text{g/mL}$ (**méthode des ajouts**).

- à l'aide de la pipette de précision de 1 mL, introduire dans les fioles jaugées étalon de 100 mL, successivement 0,05 - 0,10 - 0,20 mL de la solution de calcium ;
- introduire 25 mL de la solution échantillon S1 dans chacune des fioles ;
- compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ;
- bien homogénéiser ces solutions dont les concentrations en calcium étalon sont respectivement de 0,5 - 1,0 et 2 $\mu\text{g/mL}$.

II Spectroscopie infrarouge (IR)

1. MATERIEL ANALYTIQUE

Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier à compartiment optique scellé ou purgé, équipé d'une source du type EVER-GLO, d'un détecteur DTGS (Deuterated Tri Glycine Sulfate), d'une fenêtre en iodure de césium (CsI) et d'une séparatrice Ge/CsI (germanium/iodure de césium).

Paramètres d'acquisition :

- Nombre de balayages du bruit de fond : 32
- Nombre de balayages de l'échantillon : 32
- Résolution : 4 cm^{-1}
- Apodisation : Happ-Genzel
- Correction de phase : Mertz
- Domaine spectral : 2000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}
- Vitesse du miroir : 0.6329 cm/s
- Gain : autogain ou gain automatique
- Outils informatiques et interface pour piloter le spectrophotomètre
- Logiciel permettant d'établir des macros en infrarouge pour une meilleure fiabilité des résultats

- Logiciel d'acquisition pour enregistrer et traiter les spectres infrarouge
- Logiciel d'analyse quantitative
- Porte-échantillon pivotant permettant une acquisition tous les 90°, modifié par rapport au porte-pastille habituel
- Pincettes brucelle

2. ANALYSE

- Les échantillons sont préparés, pesés conformément.
- Les étalons sont ensuite disposés directement sur le porte-échantillon.
- Un enregistrement du bruit de fond du spectrophotomètre infrarouge est effectué avant chaque analyse, puis les échantillons sont placés dans le compartiment du spectrophotomètre.
- Pour corriger l'éventuelle hétérogénéité des échantillons, quatre spectres sont enregistrés tous les 90°. Le porte-échantillon est tourné manuellement après chaque acquisition de spectre. Le logiciel d'acquisition doit être capable de moyenniser les quatre spectres.
- La méthode d'enregistrement des échantillons blancs est identique à la méthode d'enregistrement des échantillons prélevés.
- Le spectre final est le résultat d'une soustraction entre le spectre moyen de chaque échantillon prélevé et le spectre moyen de l'échantillon blanc. L'objectif de la soustraction est de s'affranchir des bandes du polychlorure de vinyle qui interfèrent avec les bandes de la silice.

3. DOSAGE

La densité optique est mesurée au nombre d'onde du maximum de la bande infrarouge à plus ou moins 0.001 unité d'absorbance par rapport à une ligne de base définie pour chaque bande.

4. ETALONNAGE

Analyser au moins 10 étalons et plusieurs échantillons blancs. Etablir la relation entre la densité optique (DO) et la masse de silice (m) présente dans l'échantillon.

Tracer les courbes d'étalonnage pour chacune des bandes d'absorption analytique : $DO = am + b$

5. EXPRESSION DES RESULTATS

La masse de silice m_s (g) présente dans les échantillons est déterminée à partir de l'étalonnage de la façon suivante :

$$m_s = (DO - b) / a$$

Avec :

DO (unité d'absorbance) : densité optique ou absorbance vraie de la bande analytique utilisée ;

b (unité d'absorbance) : ordonnée à l'origine de l'étalonnage ;

a (unité d'absorbance/g) : pente de la droite de régression de l'étalonnage.

III Diffraction des rayons X (DRX)

Comme mentionné dans l'introduction, l'appareillage à disposition utilise la méthode de Debye-Scherrer ou méthode dite des poudres. Cette méthode exige un échantillon polycristallin ou un échantillon finement broyé et aggloméré sous la forme d'une pastille. Le dispositif expérimental consiste en une table de rotation de l'échantillon (angle θ) et du détecteur (angle 2θ) par rapport au faisceau incident de rayons X. Cette source de rayon X doit être monochromatique. Le canon à rayons X utilise une cathode en cuivre produisant en plus du « bremsstrahlung » un rayonnement ($K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$) à la longueur d'onde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

L'échantillon se trouve donc dans la condition de Bragg et l'orientation aléatoire des grains (polycristal) autorise la diffraction qu'aux angles autorisés par le facteur de forme atomique.

L'emploi de monocristaux est envisageable mais nécessite un alignement fin et limite le nombre de plan réticulaires disponibles aux seuls indices (n00).

1. A enclencher avant une mesure

- Ouvrir l'amenée et la sortie d'eau de refroidissement du tube Röntgen.
- Enclencher l'électronique du rack de mesure (détecteur, compteur, etc.).
- Enclencher l'alimentation du tube Röntgen.
- Augmenter la tension d'accélération jusqu'à 30 kV.
- Augmenter le courant de filament jusqu'à 20 mA.

Pour éteindre l'appareillage effectuer cette procédure en sens inverse.

2. Mode opératoire d'une mesure

- Placer un échantillon dans la chambre de mesure.

- Refermer le couvercle et contrôler la sécurité au niveau du *shutter*.
- Vérifier et régler le cas échéant l'angle θ de l'échantillon et l'angle 2θ du détecteur avec précision.
- Régler la sensibilité, la position et la vitesse de déroulement du traceur, ainsi que la vitesse et le sens de rotation de l'échantillon et du détecteur.
- Enclencher le tube Röntgen, le moteur, le compteur et le traceur.
- Faire une mesure entre $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 150^\circ$ environ. Surtout ne pas dépasser 160° sinon l'appareil se bloque.
- Relever la position des différents pics sur le traceur, procéder à l'analyse des résultats.

3. Analyse des résultats

- Classer les pics par ordre d'intensité.
- Déterminer l'élément mesuré avec les tables de diffraction.
- Attribuer à chaque pic les bons indices de Miller.
- Calculer la longueur de l'arête de la maille élémentaire, si l'élément déterminé est cubique.

