

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE GELS DE SILICE OBTENUS À PARTIR DU SABLE TUNISIEN

J. BOUAZIZ*, B. ELLEUCH*, R. EL GHARBI**

* *École nationale d'ingénieurs de Sfax (ENIS), BP W, 3038 Sfax, Tunisie*

** *Faculté des sciences, 3038 Sfax, Tunisie.*

(Soumis en décembre 1992, accepté en juillet 1993)

RESUME

Des gels de silice ont été élaborés à partir de sols obtenus par attaque alcaline d'un sable tunisien. L'influence des divers paramètres physicochimiques susceptibles d'agir sur la transformation sable-sol puis sol-gel a été étudiée. Les aérogels obtenus par séchage hypercritique présentent une surface spécifique de $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

ABSTRACT

Silica gels were obtained by alcalin attack of Tunisian sand. The influence of several physico-chemical parameters such as temperature, pH, molar ratio $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, size particules and reaction time able to act on the transformations sand-sol and sol-gel was studied. The aerogels obtained by hypercritical drying showed a $500 \text{ m}^2/\text{g}$ specific area.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des possibilités de préparation de gel de silice à partir des sols obtenus par attaque alcaline d'un sable tunisien.

Le procédé que nous proposons consiste à traiter le sable par une solution alcaline concentrée dans des conditions douces de température et de pression.

Notre approche expérimentale nous conduit à préciser et analyser les effets des différents paramètres physicochimiques susceptibles d'inflencer le déroulement de la transformation afin de définir les conditions les plus favorables à la formation du gel aussi bien en ce qui concerne son rendement que sa texture.

I) TECHNIQUE EXPERIMENTALE

a) Matière première

Le sable que nous avons utilisé provient d'un gisement localisé dans la région de FERIANA. Le choix de ce sable est lié essentiellement à :

- sa composition chimique particulièrement attrayante (Tab. I) ;
- sa granulométrie permettant de le classer dans la catégorie des sables fins.

Tableau I : Composition chimique du sable utilisé

Constituant	%	Constituant	%
SiO ₂	94,51	MgO	0,049
Al ₂ O ₃	0,63	CaO	0,005
CaCO ₃	1,5	SO ₃ ⁻⁻⁻	0,055
Na ₂ O	0,023	Cl ⁻	0,017
K ₂ O	0,55	Fe ₂ O ₃	2,69

Perte au feu : 1,69 %

b) Mode opératoire

L'obtention du gel de silice à partir du sable est réalisée en deux étapes successives :

- attaque alcaline du sable conduisant à un sol de silice ;
- déstabilisation du sol de silice obtenu par un acide pour former le gel [1,2].

L'attaque de la silice par la soude ou la potasse libère dans le milieu une série d'anions silicates :

- ions orthosilicates
- ions disilicates
- ions polysilicates supérieurs

Les éléments métalliques contenus dans le sable comme le fer, l'aluminium, le calcium... se retrouvent dans le résidu solide dans les conditions d'expériences.

L'acide additionné au sol transforme les ions silicates en divers acides siliciques dont la polycondensation conduit à la formation du gel de silice plus ou moins hydraté [3].

Il ressort des essais préliminaires que le rendement en gel de silice serait influencé essentiellement par :

- la granulométrie du sable
- la durée d'attaque
- la température de la réaction
- le rapport K_2O/SiO_2
- le pH du sol déstabilisé.

C'est ce que nous allons tenter de préciser à travers l'étude détaillée des effets de chacun de ces paramètres.

II) GRANULOMÉTRIE DU SABLE

Nous avons mené une étude comparative sur une série d'échantillons de granulométries différentes (Tab. II), il apparaît clairement que la masse du gel obtenu croît avec le degré de finesse des particules de sable. En effet, l'utilisation de grains suffisamment fins a pour effet d'augmenter la surface de contact entre la phase solide et la phase liquide constituée par la solution alcaline. Par conséquent, nous avons choisi la coupe inférieure à 0,063 mm pour tous les essais ultérieurs.

Tableau II : Influence de la granulométrie sur la transformation sable-gel

Taille des particules (mm)	R *
0,402	2 %
0,315	5 %
0,2	6,6 %
0,16	10,2 %
0,063	13,4 %
<0,063	25 %

* R = (masse du gel hydraté/masse du sable initiale) x 100

(durée d'attaque=30 heures; température=100°C; pH du sol déstabilisé= 4,5)

III) DURÉE D'ATTAQUE

L'influence de la durée d'attaque sur la transformation sable-gel apparaît à travers les résultats visualisés par la courbe de la figure 1.

Il en ressort que la masse de gel obtenue augmente avec la durée d'attaque du sable et ce n'est qu'à partir de 30 heures de réaction que la masse de gel obtenue devient significative. Cela traduit très probablement la présence fort limitée d'ions silicates solubles au cours des premières heures de l'attaque alcaline.

Il semble donc que la silice subit dans un premier temps une fragmentation conduisant à la formation "d'entités polysilicates" peu solubles. Ce n'est qu'à partir d'un certain degré d'avancement de la réaction entre les ions hydroxydes et ces espèces que la concentration de la phase liquide en ions silicates devient appréciable.

L'influence de l'interface solide/liquide doit être, elle aussi, évoquée dans l'interprétation de cette évolution compte tenu de l'hétérogénéité de notre système. La destruction progressive du réseau silicique fait augmenter cette interface au fur et à mesure de l'avancement de la réaction ce qui favorise la transformation du sable en silicates solubles.

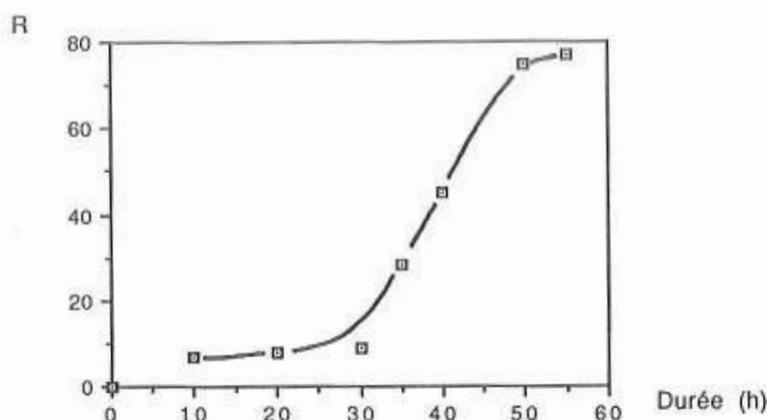


Figure 1 : Influence de la durée d'attaque sur la transformation sable-gel (Température = 100°C - pH du sol déstabilisé = 4,5)

IV) TEMPÉRATURE DE LA RÉACTION

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur la transformation sable-gel, nous avons réalisé une série d'essais à des températures comprises entre 25°C et 120°C. Les données du tableau III montrent qu'un apport thermique important est indispensable à la transformation sable-gel.

Tableau II I: Influence de la température sur la transformation sable-gel

Température (°C)	R *
25	0,75 %
40	2,7 %
60	3,75 %
80	35,4 %
104	74,55 %
115	91 %

(durée d'attaque = 48 heures; pH du sol déstabilisé = 4,5; p = 2)

V) INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRE K_2O/SiO_2

Les essais précédemment rapportés ont été réalisés avec un rapport molaire $K_2O/SiO_2 = 2$. Il convient pour compléter cette étude de préciser l'influence que pourrait avoir ce paramètre sur la transformation sable-gel. La courbe de la figure 2 traduit une dépendance nette de la masse m de gel obtenue rapportée à 1 g de KOH vis-à-vis de la valeur du rapport $p = K_2O/SiO_2$.

Il importe de signaler que sur le plan rentabilité, le coût de l'opération est naturellement fort dépendant de la quantité de potasse utilisée. Les résultats obtenus suggèrent d'opérer avec un rapport $p = 2$.

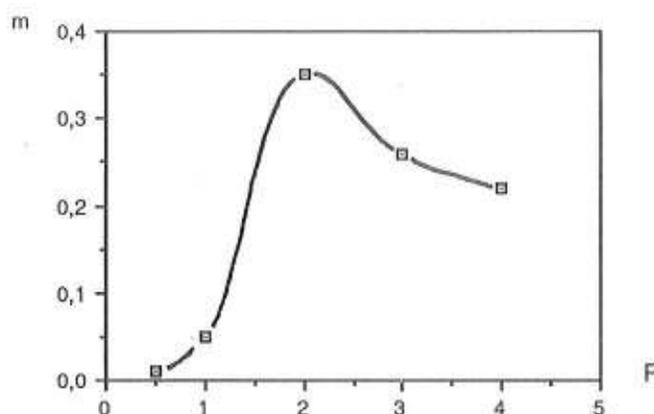


Figure 2 : masse de gel/g de KOH en fonction de p
(Température = 120°C - pH du sol déstabilisé = 4,5)

VI) INFLUENCE DU pH

La deuxième phase de la transformation du sable en gel consiste à déstabiliser le sol obtenu après l'attaque alcaline par addition d'un acide. Après avoir déterminé les conditions les plus favorables à la formation du sol, il convient d'optimiser la réaction de polycondensation conduisant au réseau polysilicique. C'est ce que nous allons tenter de réaliser à travers l'étude de la déstabilisation d'une série de sols préparés dans des conditions strictement identiques.

L'acide chlorhydrique 2 M a été retenu pour acidifier les sols. L'étude de l'influence du pH du sol déstabilisé sur la masse du gel récupéré après 15 heures de réaction, a montré que les conditions optimales de transformation sol-gel sont obtenues pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 5 comme l'indique la courbe de la figure 3.

Pour une valeur de pH supérieur à 7, le rendement en gel de silice chute rapidement, phénomène que l'on peut attribuer à une faible concentration du milieu en acides polysiliciques. Un tel comportement est à prévoir si l'on considère que la croissance des chaînes de silice s'effectue à partir de l'interaction intermoléculaire des groupements hydroxyles des acides polysiliciques.

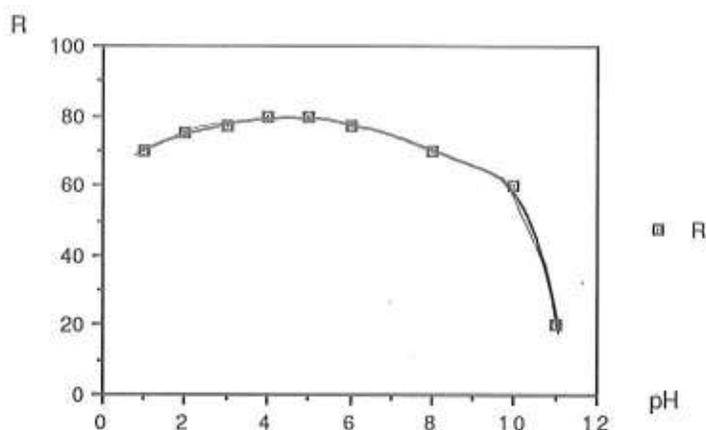


Figure 3 : Influence du pH sur la déstabilisation du sol
(Température = 120°C ; P = 2 ; Durée d'attaque = 48 heures)

La diminution du rendement en gel de silice qui apparaît pour les valeurs de pH inférieures à 2 est à priori surprenante dans la mesure où dans ces conditions, les ions silicates et polysilicates devraient être transformés dans leur quasi-totalité en acides correspondants.

Ce phénomène qui a été déjà signalé [4] et que l'on retrouve dans nos résultats traduit l'influence du pH du milieu sur le développement de la réaction de polycondensation des acides polysiliciques. Il a été en effet montré qu'en milieu fortement acide le réseau polysilicique subit une réaction d'hydrolyse. Nos résultats peuvent donc s'interpréter en considérant le déroulement de la réaction de dépolymérisation dans cette zone de pH.

VII) ETUDE DE LA TEXTURE DES GELS

Nous nous proposons d'analyser et de discuter, dans cette deuxième partie de l'étude, des effets des différents paramètres susceptibles d'influencer la texture des gels obtenus. Il s'agit essentiellement du mode de séchage, du pH de déstabilisation du sol, de la concentration du sol de départ et de la durée de vieillissement du gel formé.

a) Le mode de séchage

Les gels préparés sont déshydratés selon différentes méthodes :

- le séchage du gel à 25°C et sous pression atmosphérique conduit à un xérogel [5] ayant une surface spécifique de 400 m²/g et présentant l'aspect d'une masse friable ;

- cependant les xérogels séché à 150°C, se présentent sous forme d'une masse colmatée ayant une surface spécifique de l'ordre de 100 m²/g.

- l'hydrogel est préalablement transformé en alcogel puis séché dans les conditions hypercritique. L'aérogel [6] obtenu présente une surface spécifique de 500 m²/g. Sa densité est très inférieure à celle des xérogels

b) Concentration du sol de départ

La concentration du sol présente elle aussi un impact sur la texture des aérogels obtenus qu'il convient de préciser. En effet contrairement à ce qui a été rapporté par NICOLAON et al. [7], la concentration du sol influe considérablement sur la texture de l'aérogel.

Les résultats rapportés dans le tableau IV montrent clairement que l'obtention des aérogels à haute surface spécifique nécessite l'utilisation d'un sol relativement concentré.

Tableau IV : Influence de la concentration du sol sur la texture des gels

Concentration en Si(g/l)	Surface spécifique m ² /g
150	510
75	490
50	480
37,5	370
30	340

(pH du sol déstabilisé = 6, durée de vieillissement = 15heures)

c) pH du sol déstabilisé

Il a été montré par M. COUDURIER et al. [8] lors de l'étude de la condensation des acides siliciliques que la texture des acides polysiliciques obtenus en milieu acide est microporeuse, alors qu'en milieu neutre ou alcalin il se forme des agrégats de particules sphériques avec une texture caractérisée par la présence de pores de transition particuliers. Selon ces auteurs, la surface spécifique présente un maximum pour pH = 5.

L'étude que nous avons réalisée sur la dépendance de la surface spécifique de l'aérogel vis-à-vis du pH de déstabilisation du sol conduit aux résultats visualisés par la courbe de la figure 4. Il en ressort qu'une augmentation du pH au delà de 6 a pour conséquence de faire décroître rapidement la surface spécifique. Il est donc probable qu'à cette valeur du pH qui correspond au maximum de surface spécifique, se produit la transition entre les deux types de structure proposées par M. COUDURIER et al.[8]

d) Durée de vieillissement

L'instabilité des gels de silice en présence des eaux-mères est un phénomène bien connu. Il a été montré par TEICHNER et al. [7] que la surface spécifique d'un xérogel de silice décroît lorsque l'âge de l'hydrogel augmente.

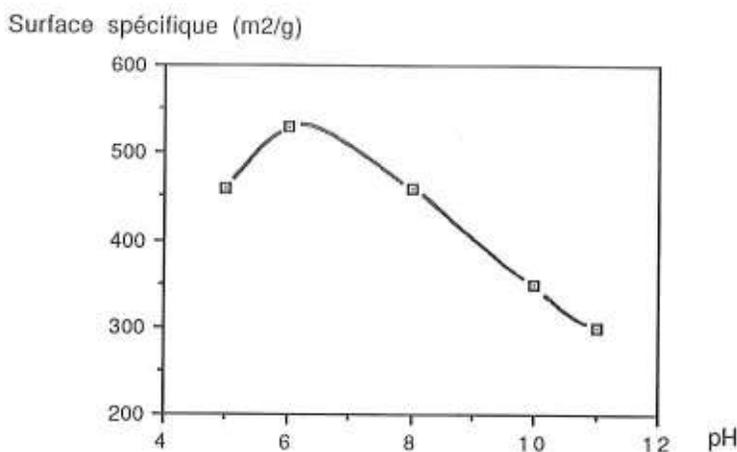


Figure 4 : Influence du pH sur la surface spécifique
(pH du sol déstabilisé = 6; acide utilisé : acide acétique)

Les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de l'influence de la durée de vieillissement de nos gels de silice vont parfaitement dans le sens de cette constatation dès l'instant où une durée de vieillissement de 5 heures permet d'obtenir un aérogel à haute surface spécifique (760 m²/g) alors qu'après 48 heures elle décroît à 410 m²/g.

Durée de vieillissement (h)	Surface spécifique m ² /g
5	760
24	570
38	440
48	410

Cette diminution de la surface spécifique semble être déterminée par le degré de polycondensation de l'acide silicique. En effet, les réactions de polycondensation continuant à se développer entre les chaînes macromoléculaires, après la phase de gélification, provoquent un enrichissement progressif du milieu en agrégats au détriment des petites particules.

CONCLUSION

La préparation d'un gel de silice à partir du sable tunisien présentant une surface spécifique élevée a fait l'objet du présent travail.

Si la granulométrie du sable et la durée d'attaque alcaline semblent être les paramètres les plus importants qui régissent le processus de la conversion sable-sol, le rôle de la température de réaction et surtout le rapport K_2O/SiO_2 devront être pris eux aussi en considération.

Il ressort de l'étude de l'optimisation de la déstabilisation du sol que la zone de pH la plus favorable au bon déroulement de la réaction de polycondensation conduisant au réseau polysilicique correspond à $2 < pH < 5$.

Quant à la texture du gel, elle paraît fort dépendante non seulement du mode de séchage mais aussi du pH de déstabilisation du sol et de la durée de vieillissement de ce dernier.

Vu la qualité du produit obtenu, l'exploitation à grande échelle de ce procédé de préparation du gel de silice est à envisager.

La méthode qui consiste à évacuer le solvant dans des conditions hypercritiques conduit à des gels de densité très faibles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. GRAHAM, *J. Chem. Soc.*, 17 (1864), 318., *Ann. Chem. Pharm.*, 121, (1961), 41.
- [2] J.H.POTT, *Lithogeoyosid Vergl. II Aufl.*, 4 (1946), 41.
- [3] R.K. ILLER, "The chemistry of silicas", Miley-Interscience. Publ. (1979).
- [4] M. PRASSAS, Thèse "Synthèse des gels de système SiO_2-Mo_2O et des gels monolithiques de silice. Etude de leur conversion en verre" Université de Montpellier, (1981).
- [5] H. FREUNDLICH, "Colloïd and capillary chemistry" Dutton, New-York, (1923).
- [6] S.S. KISTLER, *J. Phys. Chem.*, 36, (1932), 52.
- [7] G.A. NICOLAON et S.J. TEICHNER, *Bull. Soc. Chim. France*, 8, (1968), 3107.
- [8] M. COUDURIER, B. BAUDRU, I.B. DONNET, *Bull. Soc. Chim. France*, 9, (1971), 3154.