

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : Ph/MAT/20/2020.



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: HAMIDI CHAIMA & AZIZI ASSMAA

Intitulé

Synthèse de Wollastonite par voie sol-gel

Soutenu le /09 /2020 devant le jury composé de:

Heraiz Menad	Université M ^{ed} Boudiaf- M'sila	Président
Mezahi Fatima-Zohra	Université M ^{ed} Boudiaf- M'sila	Rapporteuse
AZZEDDINE Hiba	Université M ^{ed} Boudiaf- M'sila	Examinatrice
HAMRIT Samir	Université M ^{ed} Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Dédicaces



Dédicace

Mon parcours universitaire cycle 2 a pris fin en achevant mon travail de mémoire de master.

Je suis reconnaissante à tous ceux qui ont eu du mérite pendant ce parcours.

Je dédie ce travail à :

*Celle qui m'a mis sur le chemin de la vie et m'a soutenue dans mon chemin,
celle qui je préfère plus que moi*

Ma chère mère, que Dieu la protège.

*Au propriétaire de la biographie parfumée et de la pensée éclairée, qui a été
une grande raison pour mes études supérieures*

Mon cher père, que Dieu prolonge sa vie.

*À mes frères qui m'ont aidé pour dépasser des nombreux obstacles et
difficultés :*

*Mon cher frère **Rabeh** et mes chères sœurs: **Akila, Salima, Fatima, Zineb** et
Aya.*

*À ma belle sœur: **fatma**, Et mes beaux frères: **Mohammed, Kamal, Ibrahim,**
Youcef.*

*À **Tarek** et **Ahlem** et à tous mes amis et mes connaissances que j'aime et
respecte.*

*À ma belle amie **Assmaa**, ma sœur et ma partenaire dans cet effort pour
terminant ce mémoire.*

*À toute la famille **Hamidi** et **Bellacel**, à tous mes enseignants depuis le
primaire jusqu'à maintenant.*

 HAMIDI CHAIMA

Dédicace



*Je dédie ce modeste travail en premier lieu à **mes parents** qui m'ont soutenus pour réaliser tous mes objectifs et qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance et ma gratitude.*

À mes sœurs et à mes frères.

À mon fiancé.

*À tous **mes amis** et mes connaissances que j'aime et respecte.*

*À toute la famille **Azizi** et à tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à maintenant.*

 AZIZI ASSMAA

Remerciements

Remerciements

Nos remerciements vont en premier lieu à **Allah** le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné pour terminer ce modeste travail.

Tout d'abord, nous tenons à exprimer notre profonde et sincère gratitude envers **Dr. Fatima –Zohra Mezahi**, maitre de conférences à l'université Med Boudiaf- M'sila pour diriger et suivre ce travail. Nous sommes honorées de pouvoir travailler avec quelqu'un d'aussi merveilleux et travailleur que vous. Merci pour votre présence, vos conseils et votre puissance de travail hors du commun.

Nous remercions Pr. **Hraiz Menad**, professeur à l'université M^{ed} Boudiaf- M'sila d'accepter d'examiner ce mémoire et présider le jury, Dr. **Azzeddine Hiba**, maitre de conférences à l'université M^{ed} Boudiaf- M'sila et Dr. **Hamrit Samir**, maitre de conférences à l'université M^{ed} Boudiaf- M'sila pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce mémoire.

Nous remercions également Pr. **Sahnoun Foudil**, professeur à l'université M^{ed} Boudiaf- M'sila pour les analyses DRX et thermiques et pour tous ses aides pour finaliser ce travail.

Nous remercions les ingénieurs de laboratoire de physique Aicha et Sara pour leurs disponibilités et la facilitation de nos taches dans le laboratoire.

Nos sincères remerciements à tous les amis qui nous ont soutenus tout au long de ce travail et surtout les doctorants: **Merzougi Malika** et **Larmara Ismail**. Merci beaucoup pour tous les conseils qui nous ont aidés à avancer et à surmonter les moments difficiles où tout nous a semblé paraissait si sombre.

Nous remercions nos amis surtout les étudiants de master 2 de physique de matériaux.

Nous remercions nos parents et nos familles.

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale	1
PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I: Procédé sol-gel	3
I.1. Introduction	3
I.2. Biomatériaux.....	3
I.2.1. Définition	3
I.2.2. Domaines d’application des biomatériaux.....	3
I.2.3. Propriétés des biomatériaux.....	4
I.3. Méthode Sol-Gel.....	4
I.3.1. Historique et principe	4
I.3.2. Différentes étapes du procédé sol-gel	5
I.3.2.1. Sol.....	6
I.3.2.2. Gel.....	7
I.3.2.3. Séchage	10
I.3.2.4. Thermolyse	11
I.3.3. Principes physico-chimiques.....	11
I.3.3.1. Précurseurs	11
I.3.3.2. Réaction d’hydrolyse.....	13
I.3.3.3. Réactions de condensation	13
I.3.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions	15
I.3.4.1. Température	15
I.3.4.2. Influence de l’apport d’eau.....	15
I.3.4.3. Choix de l’alcoxyde et sa concentration	15
I.3.4.4. Solvant	16
I.3.4.5. pH.....	16
I.3.5. Avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	17
I.3.5.1. Avantages du procédé sol-gel.....	17
I.3.5.2. Inconvénients et limites.....	18
Références.....	19
Chapitre II : Wollastonite	21
II.1. Introduction.....	21
II.2. Définition et structure cristalline.....	21

II.3. Propriétés physico-chimiques du wollastonite.....	21
II.3.1. Couleur.....	21
II.3.2. Masse volumique.....	21
II.3.3. Température de fusion.....	22
II.3.4. Coefficient de conductivité et de dilatation thermique	22
II.3.5. Propriétés diélectriques.....	22
II.3.6. Propriétés mécaniques.....	22
II.4. Applications de la wollastonite.....	22
II.5. Méthodes de préparation de wollastonite.....	23
II.5.1. Wollastonite d'origine naturelle.....	23
II.5.2. Wollastonite d'origine synthétique.....	24
II.5.2.1. Voie solide.....	24
II.5.2.2. Méthode co-precipitation.....	25
II.5.2.3. Voie hydrothermale.....	25
II.5.2.4. Voie sol-gel.....	26
II.5.2.5. Processus de combustion sol-gel	27
Références.....	28

PARTIE 2: ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Matériaux et méthodes d'analyse expérimentales	30
III.1. But du travail.....	30
III.2. Produits chimiques utilisés	33
III.3. Méthode de synthèse.....	30
III.4. Appareils et techniques de caractérisation	36
III.4.1. Appareils utilisés.....	36
III.4.2. Techniques de caractérisation utilisées.....	37
III.4.2.1. Diffraction des rayons X.....	37
III.4.2.2. Analyses thermiques TG-ATD.....	39
Références.....	41
Chapitre IV : Résultats et discussion	42
IV.1. Introduction.....	42
IV.2. Partie 1 : Effet du volume de solvant.....	42
IV.2.1. Etude de l'hydrolyse et la gélification.....	42
IV.2.2. Etude structurale par la diffraction RX.....	45
IV.2.3. Etude par TG-ATD.....	47

IV.3. Partie 2 : Effet du type de solvant.....	48
IV.3.1. Etude de l'hydrolyse et la gélification.....	49
IV.3.2. Etude structurale par la diffraction RX.....	51
IV.3.3. Etude par TG-ATD.....	55
IV.4. Partie 3 : Effet d'ajout d'un catalyseur base.....	57
IV.4.1. Etude de l'hydrolyse et la gélification.....	57
IV.4.2. Etude structurale par la diffraction RX.....	60
IV.4.3. Etude par TG-ATD.....	62
Références.....	64
Conclusion générale	66

Introduction générale

Introduction générale

La technologie des poudres joue un rôle important dans l'industrie qui motive beaucoup d'ambition scientifique. Les procédés de production de poudres sont classés selon une variété de techniques, liées à la diversité des applications et à la maîtrise de certaines de leurs propriétés de base. Parmi ces applications, on trouve l'utilisation de ces poudres comme des biomatériaux. Ces derniers doivent être biocompatibles, biodégradables et bioactifs. Les biomatériaux les plus couramment utilisés sont à base de la silice, et qui présente une variété de compositions préparées à partir d'une large gamme de précurseurs. Parmi lesquels, on trouve la wollastonite qui appartient au groupe des silicates de calcium ; un biomatériau bioactif et biocompatible.

La wollastonite a été synthétisée par différentes méthodes telles que: la voie solide, la méthode co-précipitation, la méthode hydrothermale, le processus sol-gel, le processus de combustion sol-gel. Dans ce travail, nous avons adopté la méthode sol-gel ; une méthode simple qui permet de développer spécifiquement des matériaux originaux. En plus, cette voie de synthèse permet d'avoir une poudre nonométrique ce qui permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques de produit synthétisé, d'optimiser sa bioactivité dans un milieu physiologique. La diminution de la taille de grain de la poudre à l'échelle nanométrique ouvre l'horizon vers plusieurs applications industrielles et médicales.

Le travail de ce mémoire est consacré à la synthèse de wollastonite synthétisée par la voie sol-gel qui se base sur deux processus : l'hydrolyse et la condensation des alcoolates de silice, où le tétraéthyl orthosilicate (TEOS) est le précurseur de silice le plus utilisé. On va étudier l'effet de quelques paramètres tels que :

- Effet du type de solvant avec et sans catalyseur (eau distillée, eau distillée + éthanol).
- Effet de la quantité d'eau distillée avec catalyseur.
- Effet de l'ajout de l'ammoniaque.

Généralement, le mémoire est structuré en deux parties distinctes: la partie théorique et la partie expérimentale :

- La partie théorique comporte deux chapitres :
 - Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les biomatériaux et à un recueil détaillé de tous les concepts liés à la méthode sol-gel.
 - Le deuxième chapitre définit la Wollastonite naturelle et synthétique. Ce chapitre traite les méthodes les plus importantes d'extraction, de synthèse et de réactions chimiques qui permettent sa production.

- La partie expérimentale comprend les méthodes expérimentales utilisées et les résultats expérimentaux. Elle est divisée en deux chapitres:
 - Le chapitre 3 décrit la méthode de synthèse de la wollastonite par voie sol-gel. En plus, il décrit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux synthétisés.
 - Le chapitre 4 discute des résultats obtenus à partir des analyses sur des échantillons préparés.

Enfin, une conclusion générale résume les plus importants résultats de ce travail.

PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I :

Procédé Sol-Gel

Chapitre I : Procédé Sol-Gel

I.1. Introduction

Le domaine des biomatériaux est un sujet d'importants enjeux scientifiques: science des matériaux, mécanique, chimie et biologie. Le développement de nouveaux matériaux sollicite un apprentissage des exigences de chaque discipline ou au moins une collaboration entre les scientifiques.

L'objectif de ce travail est la synthèse d'un biomatériau bioactif « la wollastonite » en choisissant une méthode opérant à basse température et qui utilise des précurseurs chimiques, pouvant produire des céramiques ou des verres avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnels à hautes températures. En plus, elle permet d'avoir un matériau nanométrique et sous différentes formes. Pour cela, ce chapitre est consacré à la compréhension du procédé sol-gel, les paramètres qui contrôlent la vitesse de chaque étape du procédé et la qualité ou le type du produit final.

I.2. Biomatériaux

I.2.1. Définition

Un biomatériau est un matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques », Cette définition a été retenue au cours de la Conférence de Chester de la Société Européenne des Biomateriaux en 1986 [1].

I.2.2. Domaines d'application des biomatériaux

Ces matériaux sont utilisés dans divers domaines, on trouve parmi eux [2]:

a - Ophtalmologie: les lentilles et les implants.

b- Odontologie- Stomatologie: les matériaux de comblement dentaire et osseux et la reconstruction maxillo-faciale.

c- Chirurgie orthopédique: les prothèses articulaires (hanche, coude...) et la réparation de fractures (vis, plaques, ...).

d- Cardiovasculaire: les valves cardiaques et le cœur artificiel.

e- Urologie/ Néphrologie: les dialyseurs et le rein artificiel portable.

f- Endocrinologie-Chronothérapie: le pancréas artificiel et les systèmes de libération contrôlée de médicaments.

g- Chirurgie esthétique: les matériaux et les implants pour chirurgie esthétique.

I.2.3. Propriétés des biomatériaux

Pour que le matériau puisse être utilisé en toute sécurité lors de la mise en contact avec des tissus vivants en remplissant sa fonction, il doit posséder certaines caractéristiques principales.

Il ne doit pas présenter une réaction négative, il doit avoir une bonne résistance à l'usure. De plus, les éléments de dégradation devraient avoir le moins de possibilité possible d'empoisonner les tissus adjacents. Pour certains tissus, il est nécessaire que le matériau soit dégradable pour être remplacé progressivement, d'une part. D'autre part, par exemple, dans le cas d'une plaque d'ostéosynthèse, nous avons besoin d'un matériau stable qui présente une bonne résistance, ayant ainsi d'excellentes propriétés mécaniques.

I.3. Méthode Sol-Gel

I.3.1. Historique et principe

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse à côté des voies traditionnelles: c'est la voie de la chimie douce, qui est une continuation de la chimie des systèmes colloïdaux qui a évolué depuis le XIX^{ème} siècle. En 1845, M. Ebelmen a réalisé la première polymérisation sol-gel en transformant l'acide silicique exposé à l'air humide en verre solide [3,4]. Mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie. En 1930, l'allemand Schott Glaswerk a utilisé ce procédé pour la fabrication des récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet a été déposé en 1939. Le procédé sol-gel est particulièrement adapté à la production de matériaux homogènes, sous forme de films, avec d'excellentes performances excellentes [5].

Le procédé sol-gel a connu une croissance importante au cours des deux dernières décennies. Ce processus a été élargi pour inclure divers matériaux autres que le verre [6]. Il permet le développement d'une large gamme d'oxydes dans différentes configurations (homogènes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant dans les matériaux que dans la forme, a rendu ce procédé très attractif dans les domaines des nanotechnologies comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux. Donc, les méthodes de développement des nanomatériaux et des matériaux à partir de précurseurs moléculaires donnent à la chimie une place de choix dans le domaine des matériaux. Il offre un contrôle complet de la chaîne, une structure de développement et des propriétés de forme, ce qui

permet de développer des matériaux sur mesure particulièrement adaptés aux besoins de la technologie moderne. Notant que, le développement de méthodes chimiques pour préparer des matériaux oxydes à hautes performances, binaires ou polymétalliques, par le biais du procédé sol-gel, a conduit à la nécessité d'un meilleur contrôle et donc d'une meilleure compréhension des différentes étapes du procédé qui consiste à réaliser une solution et d'initier des réactions d'hydrolyse et de condensation [7,8].

I.3.2. Différentes étapes du procédé sol-gel

La figure I.1 résume les différentes étapes du procédé sol-gel, à partir d'une solution des précurseurs jusqu'à le produit final. Cette figure illustre bien la signification du mot « sol-gel » et qui correspond à l'abréviation « solution- gélification ».

Rappelant qu'il est possible :

- de former un gel, qui après séchage et stabilisation, se transformera en monolithe directement implantable [9].
- de déposer le gel sur un substrat quelconque qui en séchant s'affinera en un film dense [10].
- de faire gélifier le sol à l'intérieur d'un substrat poreux qui une fois sec donnera un macroporeux si le substrat est éliminé ou bien un composite à porosité contrôlée si le substrat est conservé.



Figure I.1 : Procédé sol-gel [9].

La méthode du sol gel peut être résumée comme suit (fig. I.2) :

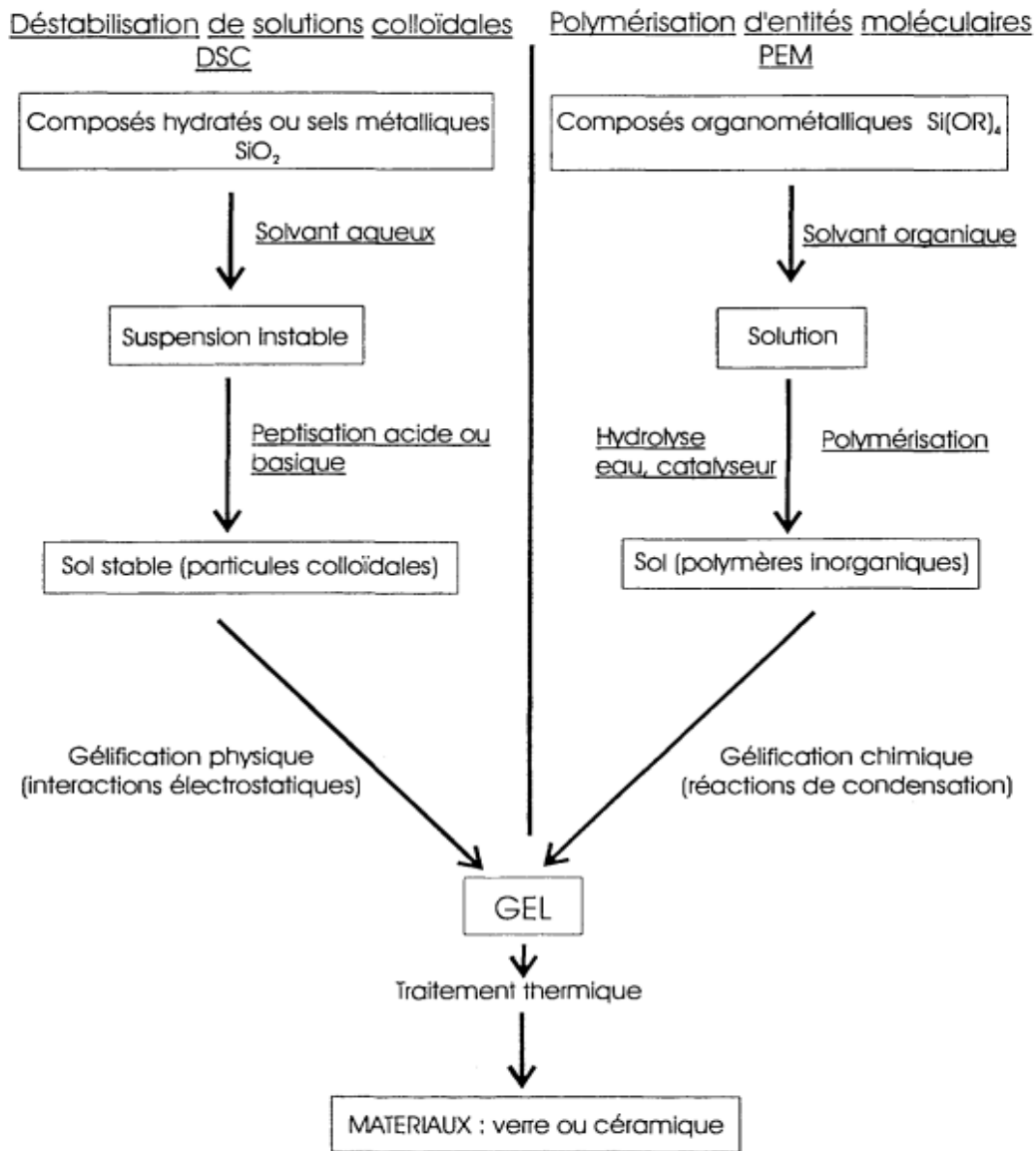


Figure I.2 : Le procédé sol-gel [7].

I.3.2.1. Sol

Par définition, le sol est constitué de particules solides en suspension dans un solvant : c.-à-d. des particules dispersées par le solvant.

Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal. Ces particules ne vont pas rester à l'état libre et elles vont s'entourer de molécules de solvant (solvatation) formant ainsi un ensemble volumique plus important [11,12].

I.3.2.2. Gel

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau: aquagel ou hydrogel, alcool: alcogel) sont emprisonnées dans le réseau solide [12]. La phase « gel » donc est un réseau solide, amorphe, tridimensionnel inter connecté, inclus dans une phase liquide (gonflé par un solvant) d'une manière stable, et contenant des pores sub-micrométriques.

A un moment donné (en fonction de la concentration du sol, de son pH, de la température), les interactions entre les particules deviennent suffisamment fortes et conduisent à une rigidité globale de l'ensemble des particules solides dispersées dans le solvant. On a donc l'apparence d'un corps solide, en dépit de la grande quantité de liquide qui est encore présente, ce type de matériau est appelé le gel et la transition de l'état de sol (liquide visqueux) à l'état de gel (solide élastique) porte le nom de point de gélification. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gel (ou point de gel). Or, selon les conditions de préparation, du type de précurseur et la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau, on définit alors deux types de gels :

✓ Gel physique

La réticulation n'est pas nécessairement produite par une réaction chimique. Tout processus physique qui favorise une association entre certains points des différentes chaînes d'un polymère peut conduire à un gel [13,14]. Dans le cas des gels physiques les connexions, appelées nœuds de réticulation, ne sont pas permanentes. Ce caractère transitoire vient du fait que leur énergie est faible et du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. Le nombre et la « force » des nœuds de réticulation dépendent donc directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel, et induit par ailleurs une réversibilité de la gélification, les associations se cassent et se reforment continuellement [15]. Les nœuds de réticulation peuvent être de différentes natures (fig. I.3):

- Interactions de type « association »: interactions coulombiennes, dipôle/dipôle, liaisons H.
- Interactions de type « transition de phase »: interactions de type colloïdales, zones cristallines ou vitreuses, enchevêtrements.

L'organisation microscopique du matériau est donc souvent très complexe, et le caractère transitoire de la réticulation influence considérablement l'ensemble de ses propriétés en créant une nouvelle échelle de temps, reliée au « temps de vie » des associations. Par rapport au temps caractéristique du réseau, le système se comportera donc comme un solide aux temps courts, et inversement, comme un liquide aux temps longs. La nature fournit un grand nombre d'exemples de gels physiques, le plus connu étant celui d'une solution aqueuse de gélatine, les gels des molécules biologiques, tels que les protéines et

certaines polysaccharides. Une autre classe importante de gels comprend des polyamides, polyesters, les polyuréthanes, et d'autres polymères polycondensés [16].

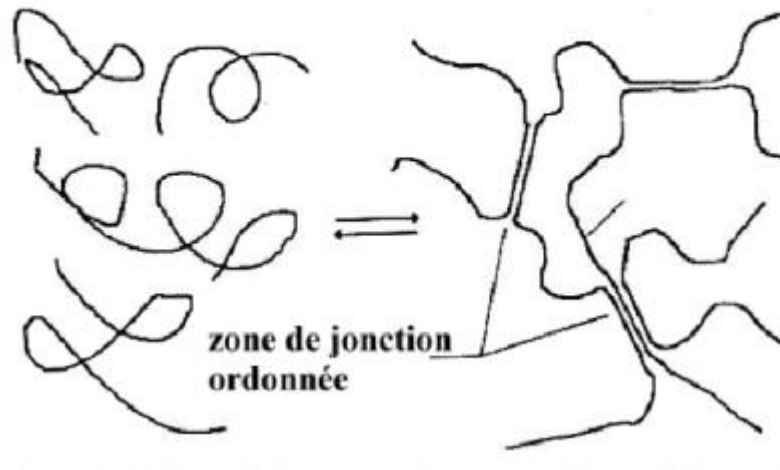


Figure I.3: Schéma de formation et de structure d'un gel physique [17].

✓ Gel chimique

Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sup colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique ou gel chimique (Figure I.4).

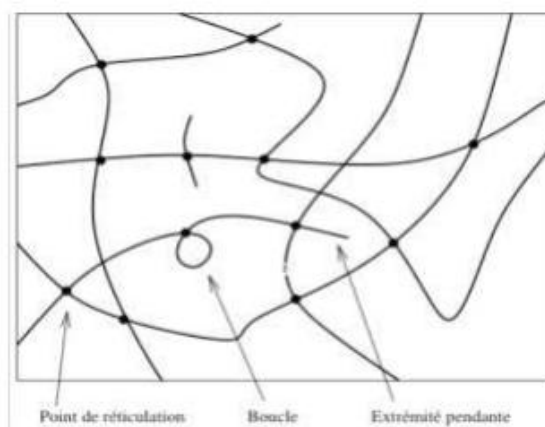


Figure I.4: Schéma de la structure d'un gel chimique réticulé [17].

Les particules sont liées par des liaisons chimiques: l'état sol est alors irréversible. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ces composés ont été largement décrits par Bradley et al [18]. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté.

La transition du « Sol » au « Gel » s'effectue lorsque les espèces présentes en solution s'associent pour former une matrice poreuse imbibée de solvant [7,19].

Donc, au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure (I.5).

A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

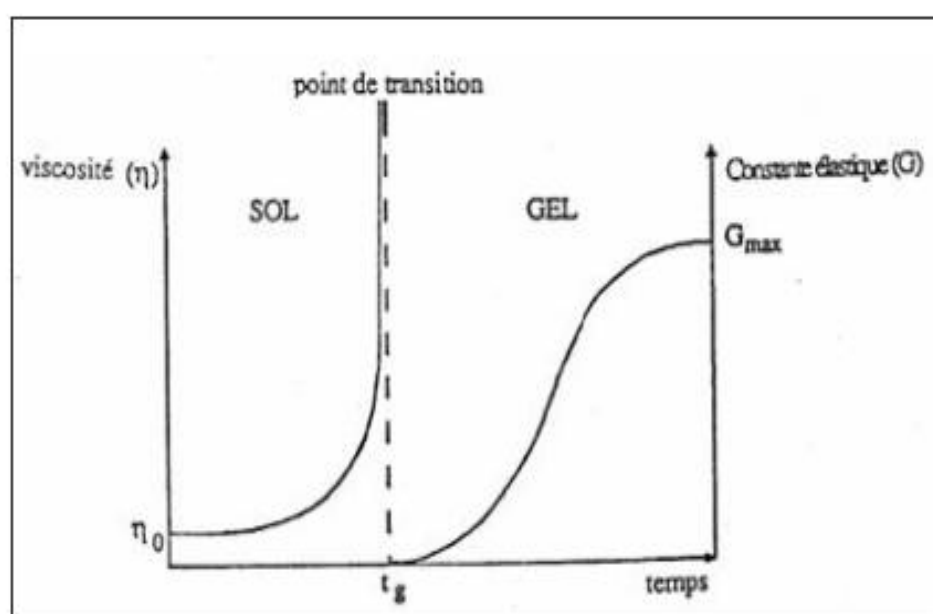


Figure I.5: Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [20].

Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La figure traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale [19].

Notant que l'association des espèces dépend fortement de la nature du solvant d'où la nécessité de les choisir judicieusement. La cohésion de la matrice est assurée par des liaisons de nature électrostatique (Répulsion Coulombienne et Van Der Waals) ou par des liaisons chimiques entre les précurseurs de départ [21]. Donc, le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [22].

I.3.2.3. Séchage

Dans les conditions où les amas polymériques ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un solvant, le résultat est la formation d'agglomérats séparés et denses, on les appelle des précipités.

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel).

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents:

• Xérogels

Le séchage classique (conventionnel) entraîne une réduction de volume allant de 5 à 10% intervient par évaporation normale à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure par exemple en étuve, mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). Il permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre (fig. I.6). La forte contraction du gel, au cours du séchage, est bien souvent responsable de l'apparition de fissures. Dans le cas d'un séchage rapide, le squelette rigide du gel ne résiste pas aux contraintes exercées par les forces capillaires ce qui conduit à l'effondrement de sa structure. Le gel se fragmente alors en objets de petite taille et l'on obtient une poudre. Cependant il est possible de s'affranchir de cette technique pour obtenir des xérogels. Cela nécessite d'une part un très bon contrôle du séchage du gel [23] avec en particulier un séchage très lent ce qui permet de limiter les contraintes que subit l'échantillon. D'autre part le traitement thermique doit être adapté afin de permettre l'élimination douce des radicaux organiques [24].

• Aérogels

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique avec des températures et des pressions élevées conduisant à un matériau de très faible densité (une très grande porosité pouvant atteindre 90%) de plus la structure du réseau du gel est conservée (fig.I.6). Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

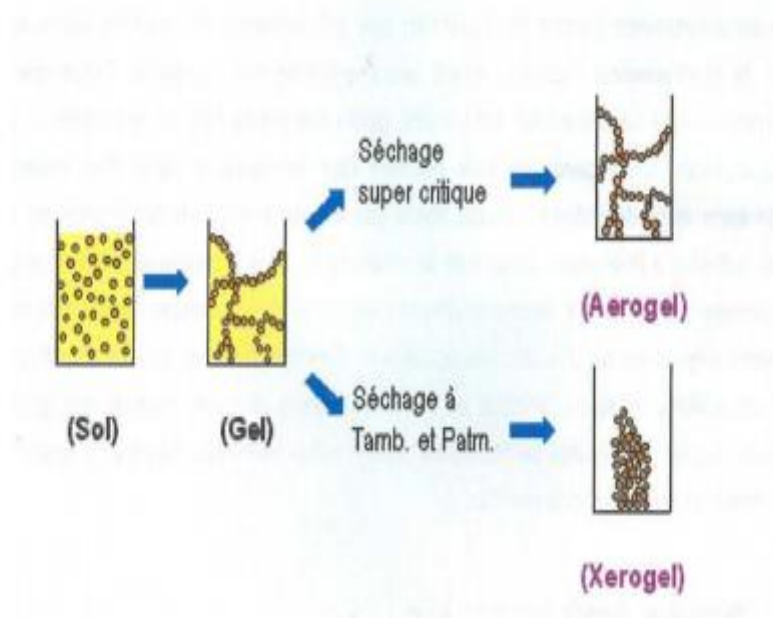


Figure I.6 : Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage [25].

I.3.2.4. Thermolyse

En chauffant le gel [26] à des températures moyennes, entre 500 et 1000°C suivant les auteurs, il subit d'autres modifications qui conduisent à une stabilisation du gel en un produit amorphe ou cristallin. Avec l'augmentation de la température, la diffusion des ions est accrue et les derniers dépôts gazeux se produisent. Si des fissurations microscopiques existent, elles vont alors devenir macroscopiques lors du traitement thermique ce qui a souvent pour conséquence de fracturer l'échantillon en fragments millimétriques.

I.3.3. Principes physico-chimiques

I.3.3.1. Précurseurs

Le choix des précurseurs et les réactions chimiques mises en jeu ont une influence déterminante sur la suite du procédé sol-gel.

Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse organique et inorganique [27].

- ❖ **Voie inorganique ou colloïdale:** obtenue à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère et difficile à contrôler, c'est pour

cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toute fois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

- ❖ **Voie métallo-organique ou polymérique:** la plus souvent utilisé dans le procédé sol-gel et obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Rappelons que les alcoxydes métalliques sont de formules générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [7, 28,29] et grâce à leur structure moléculaire ils aident à la formation des gels polymériques [27].

La figure I.7 présente les deux voies de synthèse.

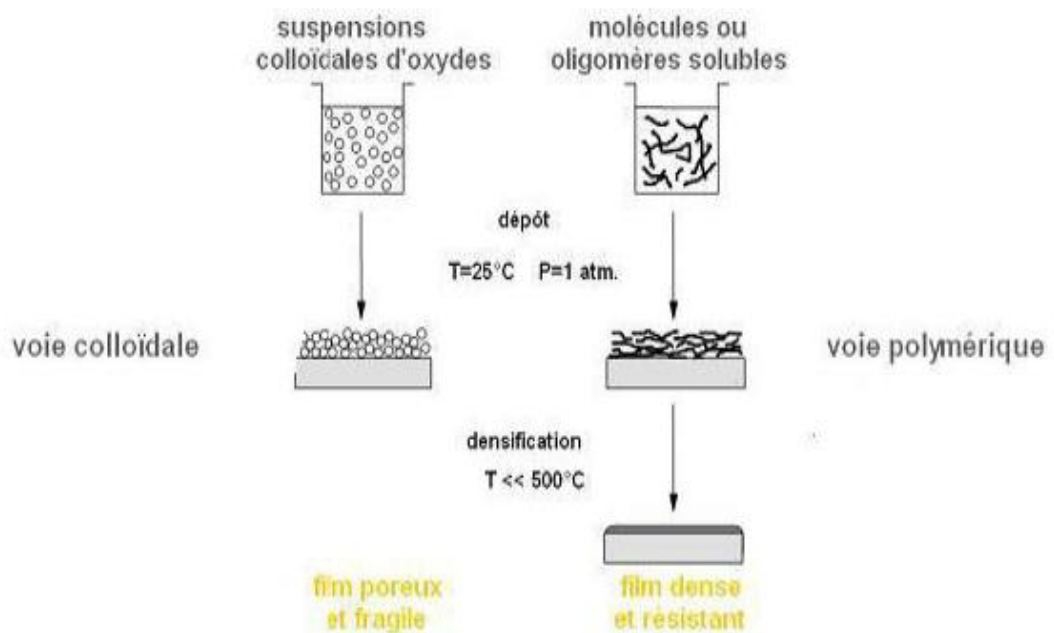


Figure I.7: Procédé sol-gel [30].

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

I.3.3.2. Réaction d'hydrolyse

La réaction d'hydrolyse conduit au remplacement d'un groupement alcoxyde (-OR) par un groupement hydroxyle (-OH) (fig. I.8).

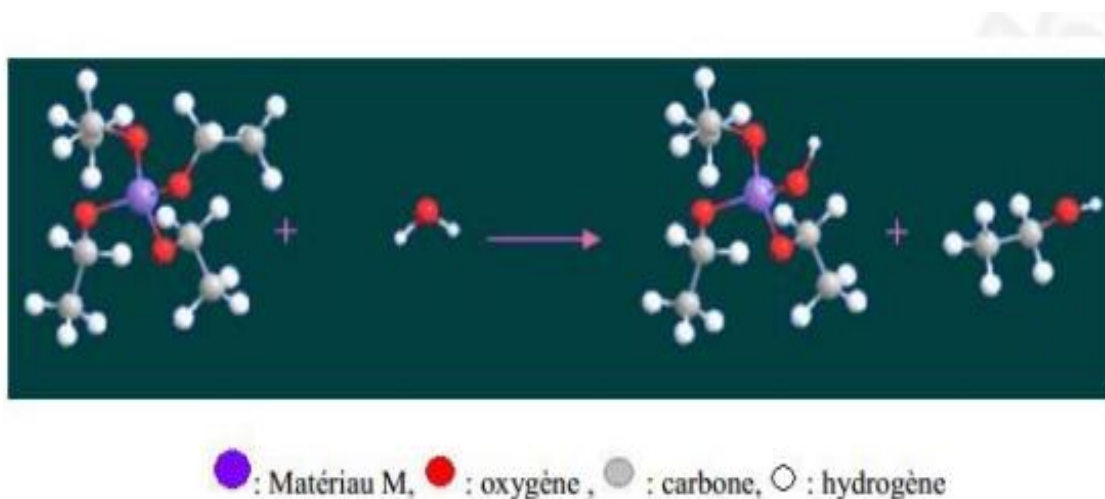


Figure I.8 : Illustration de la réaction de l'hydrolyse [*].

[*]: <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Fichier:HydroSolGel.png>

L'hydrolyse débute dès l'ajout d'une faible quantité d'eau dans la solution et consiste en une substitution nucléophile sur l'atome de silicium avec transfert de proton et départ d'une molécule d'alcool (éq.1):



La réaction d'hydrolyse est généralement catalysée par un acide ou une base.

I.3.3.3. Réactions de condensation

Les molécules hydrolysées ou partiellement hydrolysées $\text{R}_3\text{Si}-\text{OH}$ (silanols) réagissent ensuite entre elles ou avec des alcoxydes non hydrolysés pour former des ponts siloxanes $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$: c'est la condensation (fig. I.9).

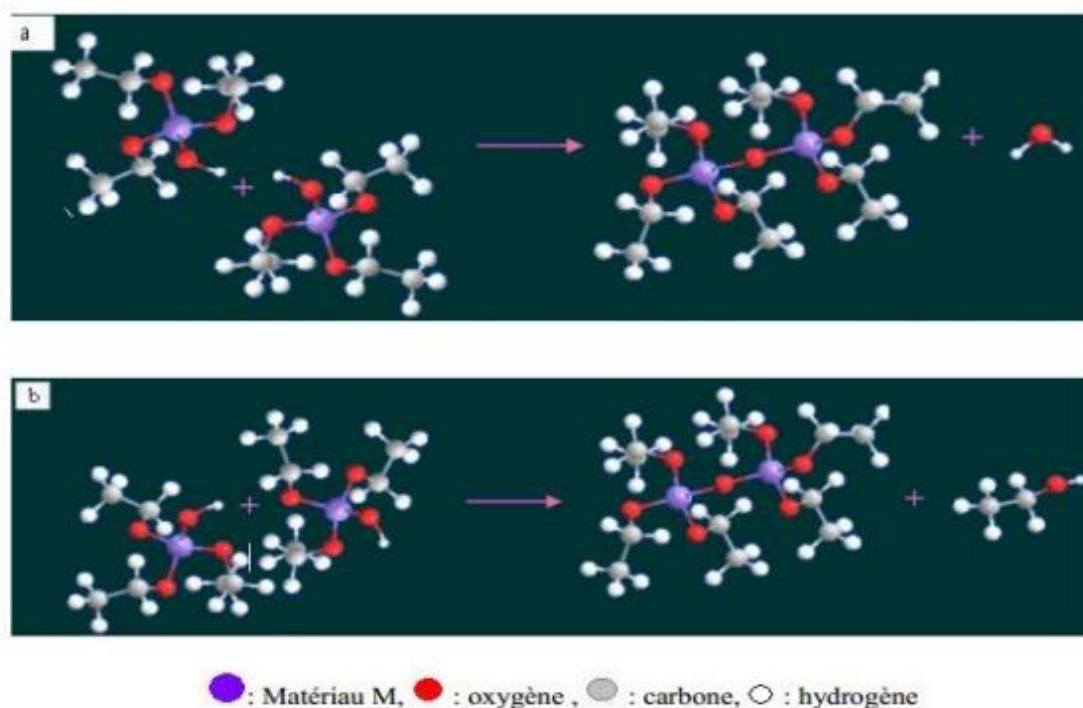
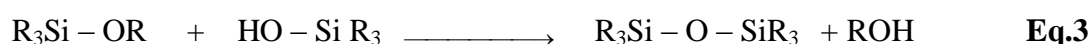
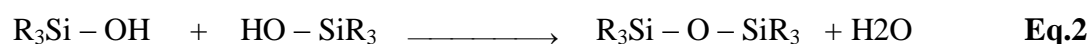


Figure I.9 : Illustrations de la réaction de condensation [].**

a : production de l'eau, b : production de l'alcool

[**]: <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Fichier:CondSolGel.png>

Lors de la condensation, deux mécanismes entrent en compétition: l'oxolation (éq.2) et l'alcoxolation (éq.3) [7]. L'oxolation se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés et l'alcoxolation entre un alcoxyde partiellement hydrolysé et un autre non hydrolysé. La condensation se produit donc soit par élimination d'une molécule d'eau (déshydratation: eq.2), soit par élimination d'une molécule d'alcool (désalcooolisation : éq.3).



Les réactions (1), (2) et (3) interviennent simultanément et conduisent à la polymérisation des silanols. Il se forme ainsi progressivement dans la solution mère un réseau interconnecté de chaînes polymères silicatées. Pour obtenir un gel polymérique, on se place dans des conditions expérimentales qui déplacent ces réactions dans le sens de la condensation limitant la réhydratation ou la ré-alcooolisation des chaînes polymères formées (réactions 2 et 3 inversées). Les cinétiques relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation vont donc régir la structure finale du réseau silicaté ainsi que sa rigidité et sa porosité. Les principaux paramètres influençant les cinétiques relatives des réactions sont le pH

qui joue sur la vitesse des réactions et la charge superficielle des particules formées, la proportion d'eau et de solvant ainsi que la nature des précurseurs.

I.3.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses futures propriétés [31].

Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [19].

I.3.4.1. Température

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

I.3.4.2. Influence de l'apport d'eau

L'apport d'eau dans le solvant organique influence également la cinétique et la structure finale des gels obtenus. Suivant le caractère acide ou basique du milieu, l'eau joue différents rôles [32] :

- sous condition acide, la concentration en eau influence les mécanismes des réactions d'hydrolyse au premier ordre.
- en milieu basique, l'eau n'intervient pas dans les mécanismes, la vitesse de réaction est d'ordre zéro, donc indépendant par rapport à la concentration en H₂O dans le milieu.

I.3.4.3. Choix de l'alcoxyde et sa concentration

Le choix du précurseur se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, ainsi que de la nature du matériau que l'on veut élaborer. Quant à la concentration de la solution, elle est surtout importante lors de l'étape de polycondensation. En effet, plus la solution est diluée et plus les molécules actives sont éloignées les unes des autres, ce qui aura pour conséquence de retarder la vitesse d'apparition du gel [31].

I.3.4.4. solvant

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand $-OR$ de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [33].

I.3.4.5. pH

Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes sont très fortement influencées par le pH du milieu, ceci a fait l'objet de nombreuses études [34,35]. En effet, la modification du pH permet de moduler les propriétés physiques du matériau final (porosité, hydrophobicité, ...) et impacte les propriétés physiques du xérogel obtenu (fig. I.10). Les mécanismes d'hydrolyse et condensation des alcoxydes peuvent être divisés en trois domaines de pH [36]:

$pH < 2,5$ et $2,5 < pH < 7$ et $pH > 7$, selon les cinétiques relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation. A $pH = 2, 5$, on se situe au point isoélectrique de la silice, c'est-à-dire que la mobilité électrique des particules de silice est nulle ou encore que la charge globale des particules soit nulle [37].

Une catalyse acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales et une augmentation de la condensation, générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique (fig I.10).

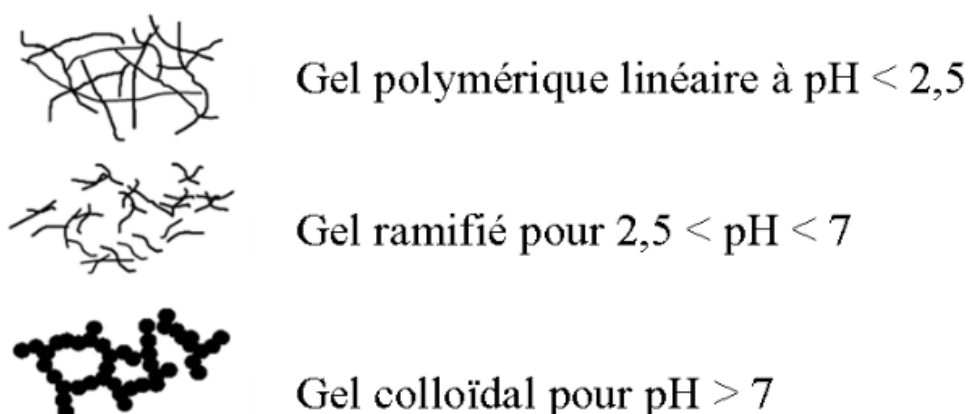


Figure I.10: Schéma des différentes structures sol-gel obtenues en fonction du pH [38].

La figure I.11 montre l'évolution de la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation pour l'ortho silicate de tétraéthyle (tetraethyl orthosilicate : TEOS) de formule $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ en fonction du pH du sol.

L'analyse de cette figure montre que la vitesse d'hydrolyse est maximale pour des pH très acides ou très basiques, mais faible à pH neutre. Inversement, les réactions de condensation ne sont à vitesse maximale que lorsque le pH est neutre. Il est donc possible de faire varier la cinétique de formation d'un gel en modifiant le pH du sol.

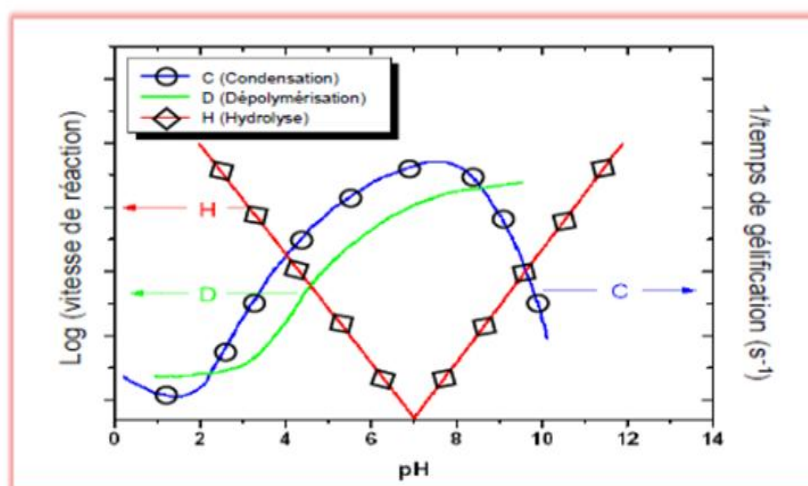


Figure I.11: Evolution des vitesses de réaction en fonction du pH [7].

I.3.5. Avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

I.3.5.1. Avantages du procédé sol-gel

Les méthodes sol-gel sont largement appliquées dans la préparation de matériaux céramiques tels que les oxydes métalliques, le nitrure et le carbure. Cette technologie offre de nombreux avantages par rapport aux techniques de traitement traditionnelles:

- Une température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par les techniques de céramisation classiques.
- Le bon contrôle de la composition et l'obtention d'un matériau final d'une grande pureté.
- La facilité de contrôler la structure et la composition par le contrôle de la cinétique des processus.

- La viscosité du système augmente progressivement en fonction de l'avancement des réactions de polymérisation.
- Ce procédé permet de réaliser aussi bien des monolithes, des films, des fibres que des poudres de taille uniforme.
- Il permet aussi de contrôler précisément la stœchiométrie.
- Une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution.
- Cette méthode permet également d'introduire des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques.
- Mises en forme particulières (fibres, films, monolithes et poudres) aisées. Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide.

I.3.5.2. Inconvénients et limites

- Coût très élevé de certains précurseurs (alcoxydes).
- Globalement le temps d'élaboration est relativement long.
- Ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique.
- Les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs pour la production de forts tonnages de poudre.
- Le problème de manipulation de grandes quantités de solvants.
- Certains composés chimiques sont dangereux pour la santé humaine.
- C'est une chimie assez complexe.

Références

- [1] D.F. Williams, Definitions in Biomaterials, Second Consensus Meeting, Eur. Soc. Biomat, Edition: Elsevier, Chester, UK (September 1991).
- [2] K.A. Hing, Phyl. Trans. J. R. Soc. Lond. A, Vol. 362, pp. 2821-2850 (2004).
- [3] M. Ebelmen, J. Compt. Rendus Acad. Sci, Vol. 19, pp. 398-400 (1844).
- [4] M. Ebelmen, J. Compt. Rendus Acad. Sci, Vol. 21, pp. 502-505 (1845).
- [5] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, J. Prog. Solid State Chem, Vol. 18, pp. 259-341(1988).
- [6] B. Darracq, F. Chaput, K. Iahlil, J-P. Boilot, Y. Levy, V. Lain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, J. Opt. Mater, Vol. 9, pp. 265-270 (1998).
- [7] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel Science, Edition: Academic Press, San Diego (1990).
- [8] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, J. Non Cryst. Solids, Vol. 63, pp. 1-11 (1984).
- [9] J. Zhong, D.C. Greenspan, J. Biomed. Mater. Res., Vol. 53, pp. 694-701 (2000).
- [10] J. Liu, X. Miao, J. Ceram. Int., Vol. 30, pp. 1781-1785 (2004).
- [11] A.C. Pierre, Introduction aux Procédés Sol-gel, Collection Force Ram, Editions: Septima, Paris (1992).
- [12] H. Dislich, P. Hinz, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 48, pp. 11-16 (1982).
- [13] Y. Bar-Cohen, Electro Active Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles-reality Potential and Challenges, Edition: SPIE Press (2001).
- [14] Y. Osada, J.P. Gong, Y. Tanaka, J. Macromolecular Science Part C Polymer Views, Vol. 44, pp. 87-112 (2004).
- [15] P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Edition: Cornell University Press: Ithaca, NY (1953).
- [16] P.G. Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Edition: Cornell University Press: Ithaca, NY (1979).
- [17] D. Durand, Les réseaux macromoléculaires et les gels, Groupe français d'étude et d'application des polymères, Chap. 5, pp.121-182 (1990).
- [18] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, Metal Alkoxides, Edition: Academic Press, London (1978).
- [19] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater. Chem., Vol. 7, pp. 859-860 (1997).
- [20] B. Cbanne, S. Hénon, Liquides, Solutions, Dispersion, Émulsions, Gels, Collection Echelles, Edition: Belin, Paris (2003).
- [21] J. Jolivet, Concepts de Base de la Physico-Chimie des Colloïdes, Proc. Greco, Edition: CNRS Sol-gel, Bombannes, France (1987).

- [22] C. Sar, B. Mwenya, B. Pen, K. Takaura, R. Morikawa, A. Tsujimoto, N. Isogai, Y. Asakura, I. Shinzato, Y. Toride, J. Takahashi, J. International Congress Series, Vol. 1293, pp. 193-196 (2006).
- [23] G. Westin, Chemical Communications, Edition: Stockholm University 4 (1994).
- [24] L.C. Klein, Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty shapes, Edition: Noyes Publication, New Jersey (1998).
- [25] He. Li-Hong, O.C. Standard, T.T. Huang, B.A. Latella, M.V. Swain, J. Acta Biomaterialia, Vol. 4, pp. 577-586 (2008).
- [26] P. Audebert, F. Miomandre, Procédé Sol-gel de Polymérisation, Edition: Technique de l'ingénieur, Référence J S 820 (2005).
- [27] W. Buchegger, M. Kraft, M.J. Vellekoop, J. Procedia Eng, Vol. 5, pp. 1348-1351 (2010).
- [28] J.C. Pouxviel, J.B. Boilot, J. Non Cryst. Solids, Vol. 94, pp. 374-386 (1987).
- [29] B.W. Peace, K.G. Mayhan, J.F. Montle, J. Polymers, Vol.14, pp. 420-422 (1973).
- [30] A.C. Pierre, Introduction aux Procédés Sol-gel, p. 8, Editions: Septima, Paris (1992).
- [31] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, J. Non-Crystal. Solids, Vol. 100, pp. 65-76 (1988).
- [32] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, J. Am. Chem. Soc, Vol. 72, pp. 5705-5712 (1950).
- [33] D. Gallagher, T.A. Ring, J. Chimia, Vol. 39, pp 739-743 (2007).
- [34] J. Cihlar, J. Colloids and Surfaces a - Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 70, pp. 239-251(1993).
- [35] A.M. Gadalla, S.J. Yun, J. Non-Crystalline Solids, Vol. 143, pp. 121-132 (1992).
- [36] R.K. Iler, The Chemistry of Silica. Edition: Wiley, New York (1979).
- [37] B.K. Coltrain, L.W. Kelts, J. Colloids Chemistry of Silica, Vol. 234, pp. 403-418 (1994).
- [38] D. Gallagher, T.A. Ring, J. Chimia, Vol. 43, pp. 298-304 (1989).

Chapitre II :

Wollastonite

Chapitre II: Wollastonite

II.1. Introduction

La wollastonite est une espèce minérale du groupe des silicates. Elle peut être produite synthétiquement en utilisant différentes méthodes ou extraite des gisements naturels. Elle est décrite par le minéralogiste J. Lehmann et elle est dédiée au chimiste anglais William Hyde Wollastone. Elle est connue depuis 200 ans mais n'est exploitée commercialement que depuis les années 1930. La production commerciale n'a cependant atteint un niveau significatif que dans les années 1950 [1].

II.2. Définition et structure cristalline

La wollastonite est une espèce minérale du groupe des silicates sous-groupe des inosilicates (structure en chaîne) de la famille des pyroxénoides de formule chimique CaSiO_3 [1]. Elle est un matériau inorganique blanc contenant 48,25% CaO et 51,75% SiO_2 (pourcentage massique) [2]. Elle possède deux polymorphes phases de structure cristalline différente [3,4]:

- β -wollastonite (Para-wollastonite : β - CaSiO_3) qui se trouve à des températures inférieure à 1125°C et cristallise dans le système triclinique.
- α -wollastonite (Pseudo-wollastonite : α - CaSiO_3) qui se trouve à des températures supérieur à 1125°C et cristallise dans le système monoclinique.

Notant que la transformation de β -wollastonite en α -wollastonite à 1125°C est irréversible avec un changement de volume négligeable [4].

II.3. Propriétés physico-chimiques du wollastonite

II.3.1. Couleur

Lorsqu'il est pur, le métal est un blanc éclatant, mais des impuretés en petites quantités peuvent le colorer crème, gris, rose, marron ou rouge.

Le changement de couleur est associé à la présence de fer et d'autres ions colorants. La couleur peut être affectée par des impuretés sur la surface cristalline (précipitées par le passage des eaux souterraines) ou par des impuretés présentes dans la structure cristalline.

II.3.2. Masse volumique

La masse volumique de α - CaSiO_3 est 3.09 g/cm^3 , bien que celle de β - CaSiO_3 soit 2.87 g/cm^3 [4].

II.3.3. Température de fusion

La température de fusion de wollastonite est 1540°C [4].

II.3.4. Coefficient de conductivité et de dilatation thermique

La wollastonite est reconnue par sa faible conductivité et dilatation thermique distinctif ce qu'il lui offre une haute résistance aux chocs thermiques et une stabilité dimensionnelle dans les applications à haute température telles que les panneaux résistant au feu ou les revêtements thermiques. Sachant que le coefficient de dilatation linéaire de la phase (α -CaSiO₃) est $11.8 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$, et celui de (β - CaSiO₃) est $6.5 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ [4].

II.3.5. Propriétés diélectriques

L'étude des propriétés diélectriques de la wollastonite a montré qu'elle possède une résistivité électrique élevée. L'ajout du wollastonite favorise la formation d'une phase isolante d'haute résistivité électrique. Cette propriété peut être utilisée pour la production d'équipements électriques d'haute fréquence. Cela permet a conduit à l'utilisation de la wollastonite dans l'ingénierie électrique et Radio.

II.3.6. Propriétés mécaniques

La wollastonite présente de bonnes propriétés mécaniques telles que la dureté et la résistance à la compression. Selon la bibliographie, la dureté Mohr de la wollastonite varie entre 4.5 et 6 [4]. Quelques propriétés mécaniques de la wollastonite sont indiquées dans le tableau ci-dessous (tab. II.1):

Tableau II.1: Propriétés mécaniques de la wollastonite.

Forme	Module élastique, GPa	Module de Young, 10 ⁹ MPa	Résistance à la traction, MPa
Fibres de wollastonite (3-150 µm diamètre)	303-530	0.30-0.49	2700-4100

II.4. Applications de la wollastonite

Jusqu'à la fin des années 1970, la wollastonite était utilisée comme pierre décorative. Depuis le début des années 80, elle a été utilisé pour remplacer l'amiante dans les panneaux et panneaux isolants, la peinture, les plastiques, les tuiles de toiture et dans les dispositifs de friction tels que les freins et les embrayages. En céramique, la wollastonite réduit la distorsion et la fissuration lors de la cuisson et augmente la résistance. La wollastonite est largement utilisée comme fondant dans la coulée de l'acier et dans la production de peintures et de revêtements. Dans les peintures, la wollastonite fournit un renforcement, un durcissement, une faible absorption d'huile et d'autres avantages. Dans les

revêtements texturés, comme le stuc, la wollastonite offre une résistance aux fissures, un renforcement et un éclat élevé. La wollastonite est également utilisée dans la fabrication d'adhésifs, de composés à joints, de réfractaires et de caoutchouc. La wollastonite est utilisée dans la production de plastiques, compris les nylons, les composés de moulage phénoliques, les polyesters, les polyuréthanes et les polyurées.

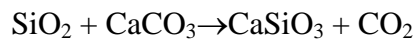
Ainsi, des céramiques de silicate de calcium ont été utilisées comme suppléant de l'hydroxyapatite dans les applications biomédicales comme des racines dentaires artificielles et comme biomatériau de comblement osseux [5]. Comme déjà défini: la wollastonite appartient au groupe des silicates de calcium et par conséquent aux matériaux bioactifs et biocompatibles. Des implants artificiels à base de wollastonite (CaSiO_3) ont largement appliqué dans le domaine de l'orthopédie pour traiter les défauts osseux [6-10]. En plus, ces dernières années, la wollastonite a incité les chercheurs à étudier ses applications dans le domaine du système de délivrance des médicaments. La bioactivité du silicate de calcium a été analysé en étudiant la cinétique de formation d'hydroxyapatite à sa surface en présence de fluide corporel simulé (SBF) [11]. La bioactivité de la wollastonite est due à l'ion de silicium présent en elle, et qui joue un rôle essentiel dans la formation de nouveaux os par processus métabolique. Quand la wollastonite est en contact avec des fluides corporels, on observe la libération des ions Ca^{2+} dans le milieu hôte et la formation accrue de liaisons Si-OH à la surface de la wollastonite [12-14]. Les ions Ca^{2+} libérés interagissent avec les ions phosphate dans le liquide, en formant une couche superficielle d'hydroxyapatite, ce qui permet la fixation de l'implant [15]. D'un autre côté, les ions de silice stimulent les cellules hôtes à produire du nouveau tissu osseux [16]. Wollastonite montre une excellente capacité de liaison osseuse que le hydroxyapatite et phosphate tricalcique [17].

II.5. Méthodes de préparation de wollastonite

II.5.1. Wollastonite d'origine naturelle

Wollastonite peut être extraite des gisements dans lequel le minerai renferme généralement entre 18 et 97 % de wollastonite. Elle peut être extraite à ciel ouvert ou sous terre. Après extraction, le minerai subit plusieurs étapes de traitement en fonction du gisement exploité, des minéraux associés à la wollastonite et de la qualité recherchée pour le produit fini: concassage, broyage, criblage, étapes d'enrichissement effectuées soit par voie sèche ou soit par voie humide (flottation, filtration, séparations magnétiques et électrostatiques, classification pneumatique) [18,19]. La wollastonite est

un minéral fibreux qui peut se former selon deux processus. Le premier se consiste en une transformation de silicate et de calcaire à des températures d'environ 450°C et plus soit en raison de l'enterrement profond (métamorphisme régional) qui se produise généralement à une altitude variable sur le plan régional ou en étant proche d'une intrusion ignée. La formation de la wollastonite est accompagnée de dégagement de gaz carbonique:



Le second processus est la cristallisation directe en wollastonite de la roche en fusion (magma) qui contient un taux inhabituellement élevé en carbone. L'origine de ces magmas provient probablement de la croûte inférieure.

La wollastonite est un métal blanc en forme d'aiguille distinctif qui occupe une place importante parmi les minéraux industriels en raison de sa haute résistance chimique et thermique.

II.5.2. Wollastonite d'origine synthétique

La wollastonite a été synthétisée par différentes méthodes telles que: la voie solide, la méthode Co-précipitation, la méthode hydrothermale, le processus sol -gel, processus de combustion sol -gel.

II.5.2.1. Voie solide

Chehlat a élaboré la wollastonite à partir de deux précurseurs : l'oxyde de calcium (CaO) (préparé à partir de carbonate du calcium calciné à 900 °C) et l'oxyde de silicium commercial (SiO₂). Le mélange a été broyé pendant 3 h séché à 150 °C. Après le compactage des poudres séchées, les pastilles obtenues ont été traité thermiquement à 1050 et 1150 °C pendant 2 h. Les résultats DRX ont montré la formation de β- wollastonite à 1050 °C qui s'est transformée en α-CaSiO₃ à 1150 °C [20].

Bien que, Hossain a synthétisé la pseudo-wollastonite par la voie solide classique en mélangeant des quantités stœchiométriques d'oxyde de calcium (~ 99%: préparé de coquilles d'œufs calciné) et de la silice SiO₂ (~ 99%: préparé de cendre de cosse de riz). Le mélange a été broyé pendant 2 h dans l'eau distillée. Après, le mélange humide a été séché à 110 °C pendant 5 h, et la poudre sèche a été pressée uni axialement à une pression de 200 MPA. Les pastilles crues ont été frittées dans un four à moufle à 1200 °C pendant 4 h avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 3 °C/min. La pseudo-wollastonite (α-wollastonite) est obtenue à 1200 °C. Cependant, une quantité insignifiante de para-wollastonite (β-wollastonite) non transformée, est également observée dans le système [21].

Ainsi, Vichuphun et al. ont synthétisé la poudre de wollastonite par réaction à l'état solide assistée par micro-ondes dans un four à micro-ondes à 2,45 GHz avec une puissance de sortie maximale de 2,4 kW. CaO préparé à partir de la coquille d'œuf et la silice commerciale (98%) ont été utilisés comme matières de départ pour la synthèse. La formation de α -wollastonite a commencé à 800 °C. α -CaSiO₃ est la phase unique obtenue après 10 min de traitement thermique à 1100 °C. L'utilisation du chauffage par micro-ondes a abaissé la température et le temps de traitement pour la synthèse de wollastonite [22].

II.5.2.2. Méthode co-précipitation

Morsy et al. ont synthétisé α - et β - wollastonite en dissolvant 0.1 moles de Ca(NO₃)₂.4H₂O et Na₂SiO₃.9H₂O dans 200 ml d'eau distillée. Les deux solutions ont été mélangées en utilisant l'agitateur magnétique. Le mélange a été maintenu à 100 °C pendant 2 h. Les précipités obtenues sont lavés, filtrés et séchés toute la nuit à 100 °C. La poudre obtenue a été calcinée à 800 et 1200 °C pendant 2 h pour avoir β - et α - wollastonite, respectivement [23].

Bien que Bouatrous et al. ont préparé la wollastonite en dissolvant le chlorure de calcium et le disilicate de sodium séparément dans une quantité fixe d'eau d'ionisée à des concentrations appropriées (rapport Ca / Si =1). Des quantités stœchiométriques des solutions ont été prises et mélangées. La synthèse a été réalisée sous flux d'azote et fréquence de sonication constante à l'aide d'un processeur à ultrasons. Le pH de la solution a été ajusté à 11–11,5 par addition progressive (goutte à goutte) de deux solutions de chlorure de calcium et d'hydroxyde de sodium en continuant l'agitation magnétique. Après 4 h d'agitation à 50 °C, les précipités ont été recueillis et séparés par filtration sous vide, lavés à l'éthanol et l'eau dé ionisée plusieurs fois, pour éliminer les sels. Les précipités résultants sont lavés à l'éthanol, séchés à 70 °C dans une étuve à vide pendant 48 h. Ensuite, les poudres ont été calcinées à différentes températures allant de 100 à 1200 °C pendant 2 h, avec une vitesse de chauffe d'environ 3 °C/min. Les résultats DRX ont révélés la formation de β -CaSiO₃ à 800 °C qui s'est complètement transformée en α -CaSiO₃ à 1200 °C [24].

II.5.2.3. Voie hydrothermale

L'une des méthodes les plus répandues pour obtenir β -wollastonite est la voie hydrothermale qui consiste le traitement thermique du mélange Ca (OH)₂ (ou CaO)– SiO₂ – H₂O dans un autoclave pendant plusieurs heures [25, 26].

Puntharod et al. ont synthétisé la wollastonite à partir de silice provenant de diatomite et d'oxyde de calcium provenant de coquilles d'œufs calcinées à 800 °C. En utilisant la voie hydrothermale, un

mélange de l'oxyde de calcium et la silice ; dont le rapport molaire est: 1 ; a été traité à 100, 150 et 200°C pendant 24 heures puis calciné à 1000 °C pendant 24 heures. Les résultats DRX ont montrés la formation d'un mélange de phases β -CaSiO₃ et α -CaSiO₃ [26]

.II.5.2.4. Voie sol-gel

La wollastonite est une céramique de la famille de silicates de calcium, généralement obtenue par la voie sol-gel qui se base sur deux processus : l'hydrolyse et la condensation des alcoolates de silice, où le tétraéthyl orthosilicate (TEOS) est le précurseur de silice le plus utilisé [27-29]. Ainsi, d'autres précurseurs ont été utilisés tels que: silicate de sodium (Na₂SiO₃) [30], méta silicate de sodium (Na₂SiO₃ · 5H₂O or Na₂SiO₃ · 9H₂O) [31,32] et la bentonite [33]. La plupart des travaux de recherche synthétisent la wollastonite par sol-gel en utilisant des sels de nitrate comme précurseurs de calcium [29,32,33], car ils sont solubles dans les solutions aqueuses et alcooliques, et se décomposent complètement en formant des oxydes. Mais, il y a peu de travaux concernant la synthèse en utilisant des sels de chlorure comme précurseurs, en raison de la faible solubilité dans l'alcool et de leur stabilité thermique [32], Notant que dans le cas d'utilisation de métasilicate de sodium, le gel formé a été lavé cinq fois dans 400 ml d'eau dé ionisée pour éliminer le NaNO₃ (produit secondaire issue du processus d'hydrolyse) avant de le filtrer [33].

Kenawy et al. ont utilisé un bain à ultrasons conventionnel pour améliorer la dispersion des nanoparticules du produit au cours de la formation du gel. Pour la synthèse de la wollastonite, des volumes bien déterminés de tetraethyl orthosilicate (TEOS), eau et HNO₃ (2 M) ont été successivement versés dans un bécher contenant l'alcool absolu. La solution est maintenue sous agitation constante. Après une demi-heure d'agitation à température ambiante, le nitrate de calcium tétrahydraté a été ajouté, au sol de silice, et l'agitation a été poursuivie pendant encore une demi-heure. Le bécher a ensuite été déplacé dans un bain ultrason conventionnel travaillant à une fréquence de 50–60 Hz avec une sortie puissance de 100/200 W. 2 M d'ammoniac ont été ajoutés rapidement au mélange. Pendant ce temps, le contenu de bécher a été agité pendant la gélification en utilisant un agitateur mécanique. L'utilisation d'une grande quantité d'éthanol et la simultanée application des deux vibrations ultrasonique set agitation mécanique pendant la gélification a empêché la formation d'un gel transparent et cohérent. La gélification a eu lieu en une minute, et le gel formé a été séché dans un four à 80 °C pendant 2 jours et 130 °C pendant 3 h, où une poudre blanche a été formée. Le gel sec a été calciné à 700 °C dans l'air pendant 3 h à une vitesse de chauffe de 3 °C/ min. DRX de produit final traité à 850 °C a révélé uniquement la formation de deux phases kilchoanite et Ca-olivine. Cependant,

celui de produit traité à 950 °C a affirmé la formation d'un mélange de phases: wollastonite, Ca-olivine et kilchoanite [29].

II.5.2.5. Processus de combustion sol-gel

Le processus de combustion sol-gel est une combinaison de synthèse par sol-gel et combustion. Dans le processus de combustion sol-gel, la réaction redox vigoureuse entre le carburant et l'oxydant est très exothermique et dégage une grande quantité de chaleur à laquelle la formation de phase est complète pour la plupart des composés. Notant que la température de calcination est faible par rapport à celle du procédé sol-gel, la méthode de combustion et la voie solide [34]. Anjaneyulu et al. ont élaborés la wollastonite nanocristalline par la méthode de combustion sol-gel en utilisant la poudre de coquille d'œufs comme source de calcium et le tétraéthyl orthosilicate (TEOS) comme source de silicate. La glycine a été utilisée comme réducteur ou carburant et les ions nitrate agissent comme un oxydant. Notant que la coquille d'œuf a été dissoute dans de l'acide nitrique concentré, Les ions CaCO_3 présents dans la coquille d'œufs seront convertis en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Les trois solutions ont été mélangées sous agitation constante pendant 10 min à température ambiante. Le taux d'hydrolyse de TEOS est lent dans les solutions neutres et nécessite un catalyseur acide ou basique d'où le pH de la solution a été ajusté à 1 en ajoutant de l'acide nitrique concentré. La solution résultante a été agitée constamment et la température été porté à 40 °C et maintenu pendant 90 min dans un bécher en verre couvert. Le gel épais formé a été séché à 100 °C pendant 7 h et la décomposition du gel a été effectuée à 400 °C pendant 2 h au four à moufle. Le précurseur formé a été calciné à 900 °C pendant 12 h et il a donné un produit blanc. Lorsque le mélange a été agité, l'hydrolyse de TEOS se traduit par la formation d'alcool éthylique qui subit une réaction de condensation avec la glycine et forme un réseau polymérique. Les ions nitrate de la solution de coquille d'œuf et l'acide nitrique ajoutés pour l'hydrolyse agira comme un oxydant pendant la décomposition de gel et entraîne une réaction exothermique. L'augmentation de la température pendant la combustion aide pour la formation de wollastonite. Les diagrammes RX de la poudre traitée à 900 °C pendant 12 h ont montré la formation de la wollastonite seulement, aucune phase détectée ou produits de départ non réagis [35].

Références

- [1] A. Peter, S. Robinson, Paint and Coatings industry Magazine, Vol. 17, pp. 2783-2786 (2002).
- [2] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, Rock Forming Minerals: Single Chain Silicates, Edition: Geological Society, London (1997).
- [3] P. Florian, F. Fayon, D. Massiot, J. Phys. Chem. C, Vol. 113, pp. 2562-2572 (2009).
- [4] G.M. Azarov, E.V. Maiorova, M.A. Oborina, A.V. Belyakov, J. Glass and Ceramics, Vol. 52, pp. 237-240 (1995).
- [5] H. Wang, Q. Zhang, H. Yang, H. Sun, J. Ceram. Int, Vol. 34, pp. 1405-1408 (2008).
- [6] J. Idaszek, M. Zinn, M. Obarazanek-Fojt, V. Zell, W. Swieszkowski, A. Bruinink, J. Mater. Sci. Eng: C, Vol. 33, pp. 4352-4360 (2013).
- [7] L. Fei, C. Wang, Y. Xue, J. Chang, J. Sun, J. Biomed. Mater. Res. Part. B. Appl. Biomater, Vol. 100, pp. 1237-1244 (2012).
- [8] S. Ni, J. Chang, L. Chou, J. Biomed. Mater. Res. Part. A, Vol. 76, pp. 196-205 (2006).
- [9] H. Zreiqat, Y. Ramaswamy, C. Wu, A. Paschalidis, Z. Lu, B. James, O. Birke, M. McDonald, D. Little, C.R. Dunstan, Biomaterials, Vol. 31, pp. 3175-3184 (2010).
- [10] I.D. Xynos, A.J. Edgar, L.D. Buttery, J.M. Polak, J. Biomed. Mater. Res, Vol. 55, pp. 151-157 (2001).
- [11] X.H. Huang, J. Chang, J. Mater. Chem. Phys, Vol. 115, pp. 1-4 (2009).
- [12] R.S. Katari, A. Peloso, G. Orlando, J. Adv. Surg, Vol. 48, pp. 137-154 (2014).
- [13] M. Sepantafar, H. Mohammadi, R. Maheronnaghsh, L. Tayebi, H. Baharvand, J. Ceram. Int, Vol. 44, pp.11003-11012 (2018).
- [14] X. Liu, C. Ding, P.K. Chu, Biomaterials, Vol. 25, pp. 1755-1761 (2018).
- [15] V.S. Kattimani, S. Kondaka, K.P. Lingamaneni, J. Bone and Tissue Regeneration Insights, Vol. 7, pp. 9-19 (2016).
- [16] G. Turnbull, J. Clarke, F. Picard, P. Riches, L. Jia, F. Han, B. Li, W. Shu, J. Bioact. Mater, Vol. 3, pp. 278-314 (2018).
- [17] M. Kobayashi, T. Nakamura, Y. Okada, A. Fukumoto, T. Furukawa, H. Kato, T. Kokubo, T. Kikutani, J. Biomed. Mater. Res, Vol. 42, pp. 223-237 (1998).
- [18] L.D. Maxim, E.E. Mc Connell, J. Inhalation Toxicology, Vol. 17, pp. 451-466 (2005).
- [19] L.D. Maxim, J. Inhalation Toxicology, Vol. 26, pp. 811-828 (2014).
- [20] S. Chehlat, Thèse de doctorat sciences : « Préparation et étude de bio-céramiques constituées principalement de Wollastonite », *Université Mentouri- Constantine* (2012).

- [21] S.S. Hossaina, S. Yadava, S. Majumdarb, S. Krishnamurthyb, R. Pyare, P.K. Roy, J. *Ceramics International*, Vol. 46, pp. 833-843 (2020).
- [22] S. Vichaphund, M. Kitiwan, D. Atong, P. Thavorniti, J. *Eur. Ceram. Soc*, Vol. 31, pp. 2435-2440 (2011).
- [23] R. Morsy, R. Abuelkhair, T. Elnimr, J. *Ceramic Science and Technology*, Vol. 7, pp. 65-70 (2015).
- [24] M. Bouatrous, F. Bouzerara, A.K. Bhakta, F. Delobel, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. *Ceramics International*, Vol. 46, pp. 12618-12625 (2020).
- [25] H.A. Beglaryan, N.H. Zulumyan, A.R. Isahakyan, A.A. Gabrielyan, A.M. Terzyan, J. *Applied Chemistry*, Vol. 88, pp. 908-913 (2015).
- [26] R. Puntharod, C. Sankram, N. Chantaram, P. Pookmane, K.J. Hallerd, J. *Ceramic Processing Research*, Vol. 14, pp. 198-201 (2013).
- [27] R. Lakshmi, S. Sasikumar, J. *Nanomedicin*, Vol. 10, pp. 129-136 (2015).
- [28] Y. Xie, H. Li, C. Ding, X. Zheng, K. Li, J. *Nanomedicine*, Vol. 10, pp. 3855-3863 (2015).
- [29] S.H. Kenawy, F.A. Ashraf, E.M.A. Hamzawy, H. Beherei, J. *Inter. Ceram. Review*, Vol. 59, pp. 274-280 (2010).
- [30] K. Lin, J. Chang, Z. Liu, Y. Zeng, R. Shen, J. *Eur. Ceram. Soc*, Vol. 29, pp. 2937-2943 (2009).
- [31] E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.Y. Mayorov, E.B. Modin, A.S. Portnyagin, E.A. Gridasovab, I.G. Agafonovad, A.E. Zakirovad, I.G. Tananaevab, V.A. Avramenkoab, J. *Ceram. Inter.*, Vol. 43, pp. 8509-8516 (2017).
- [32] R.G. Ribas, T.M.B. Campos, V.M. Schatkoski, B.R.C. Menezes, T.L.A. Montanheiro, G.P. Thim, J. *Ceram. Inter.*, Vol. 46, pp. 6575-6580 (2020).
- [33] A.L. Adamsa, E.R. Essien, E.E. Kaufmann, J. *Asian Ceramic Societies*, Vol. 6, pp. 132-138 (2018).
- [34] R.P.S. Chakradhar, B.M. Nagabhushana, G.T. Chandrappa, K.P. Ramesh, J. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 95, pp. 169-175 (2006).
- [35] U. Anjaneyulu, S. Sasikumar, J. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 37, pp. 207-212 (2014).

PARTIE 2:
ETUDE
EXPERIMENTALE

Chapitre III :
Matériaux et méthodes
d'analyse
expérimentales

Chapitre III : Matériaux et méthodes d'analyse expérimentales

III.1. But du travail

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de différents facteurs sur la synthèse du wollastonite par voie sol-gel. Ces facteurs sont:

- Effet de la quantité de solvant (eau distillée avec catalyseur).
- Effet du type de milieu solvant (eau distillée pure + éthanol, eau distillée (avec catalyseur) + éthanol, eau distillée (avec catalyseur)).
- Effet de l'ajout de l'ammoniaque.

La nature des précurseurs synthétiques joue un rôle très important pour l'élaboration de la wollastonite. Dans ce travail, on a utilisé le tétraéthyl orthosilicate (TEOS) et les nitrates de calcium tétrahydraté comme précurseurs de silicium et de calcium, respectivement. On a choisi TEOS à cause de sa haute pureté. En plus, il est très soluble dans une grande variété de solvants organiques [1] et grâce à leur structure moléculaire il aide à la formation des gels polymériques [2]. Bien que les nitrates de calcium sont très solubles dans les solutions aqueuses et alcooliques [3]. Pour suivre l'évolution structurelle des produits synthétisés en fonction de la température les techniques suivantes ont été utilisées : l'analyse thermique TG-ATD et la diffraction des rayons X (DRX). L'analyse TG-ATD est utilisée pour déterminer la température de décomposition des nitrates, départ des produits volatils ainsi que la température de cristallisation des phases cristallines. Alors que la diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour déterminer les phases cristallines formées au cours de traitement thermique.

III.2. Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse de wollastonite et leurs propriétés sont comme suit :

- ✓ **Tetraethyl orthosilicate (TEOS)**

Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques de tétraéthyl orthosilicate.

Formule chimique	(C ₈ H ₂₀ O ₄ Si)
Forme	Liquide
Couleur	Incolore
Masse molaire	208,33 g/mol
Densité	0.933
Pureté	99%



Figure III.1: Tetraéthyl orthosilicate (TEOS).

✓ Nitrate de calcium tetrahydraté

Tableau III.2: Propriétés physico-chimiques de nitrate de calcium tetrahydraté.

Formule chimique	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Forme	Solide
Couleur	Blanc
Masse molaire	236,15 g/mol
Densité	1.82
Pureté	98,5

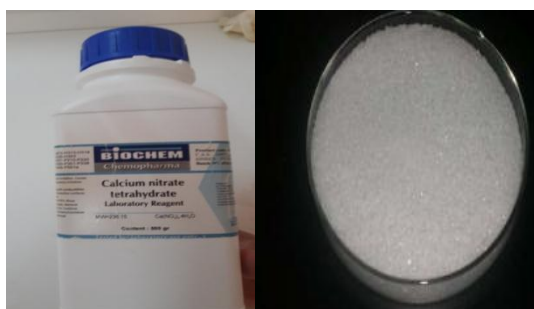


Figure III.2 : Nitrate de calcium tetrahydraté.

✓ Ammoniaque

✓ Tableau III.3: Propriétés physico-chimiques d'ammoniaque.

Formule chimique	NH_4OH
Forme	Liquide
Couleur	Incolore
Masse molaire	35.05g/mol
Densité	0.895
Pureté	31%

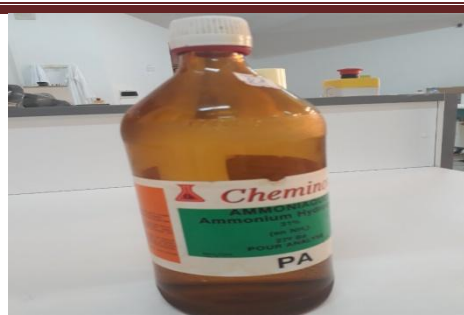


Figure III.3: Ammoniaque «NH₄OH».

✓ Acide Nitrique HNO₃

Tableau III.4: Propriétés physico-chimiques de l'acide nitrique.

Formule chimique	HNO ₃
Forme	Liquide
Couleur	Incolore
Masse molaire	63.01g/mol
Densité	1.40
Pureté	68%



Figure III.4: Acide Nitrique «HNO₃».

✓ Éthanol (C₂H₆O)

Tableau III.5: Propriétés d'éthanol.

Formule chimique	C ₂ H ₆ O
Forme	Liquide
Couleur	Incolore
Masse molaire	46.069 g/mol
Densité	0.789

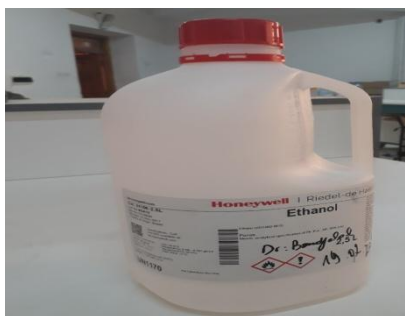


Figure III.5: Éthanol «C₂H₆O».

III.3. Méthode de synthèse

Dans ce travail, on a étudié :

- l'effet de volume de solvant avec la présence de l'acide nitrique comme catalyseur,
- l'effet du solvant, on a utilisé deux solvants: eau distillée pure et un mélange d'eau distillée (ED) et l'éthanol (Eth) en absence ou présence du catalyseur. On a utilisé l'acide nitrique (2 N) comme catalyseur,
- l'effet de l'ajout de l'ammoniaque (Amm) (2 N).

Le tableau III.6 représente les volumes utilisés pour la préparation de 3g de wollastonite (0.026 mole de CaO et 0.026 mole de SiO₂) pour chaque expérience. Dans toute les expériences :

V(TEOS) = 5.82 ml, m (Ca(NO)₃4H₂O) = 6.106 g.

Tableau III.6: Volumes des produits utilisés.

Exp n°	V(ED) (ml)	V(AN 2N) (ml)	V(Eth) (ml)	V(Amm) (ml)
1-a	-----	140	-----	-----
1-b	-----	70	-----	-----
1-c	-----	35	-----	-----
1-d	-----	17,5	-----	-----
2-a	116.5	-----	23.5	-----
2-b	9	-----	26	-----
2-c	-----	9	26	-----
3	-----	9	26	6.25

Rappelons que le procédé comprend plusieurs étapes:

- Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol).
- Formation de gel.
- Séchage de gel.

- Calcination de gel sec.
- Traitement thermique à des températures différentes.

La figure III.6 illustre les différentes étapes de préparation d'une poudre de wollastonite par le procédé sol gel. On a suivi les étapes suivantes :

- Dans un bécher, on a ajouté 0.026 mole de nitrate de calcium à un volume bien déterminé de solvant. On a laissé la solution sous agitation magnétique pendant 10 min (solution 1).
- Dans un autre bécher, on a dilué 0,026 mole de TEOS dans un volume bien déterminé de solvant (solution 2). La solution est maintenue sous agitation magnétique vigoureuse pendant 10 min jusqu'à qu'elle devienne transparente.
- Ensuite, on a ajouté la solution de nitrate de calcium (solution 1) à la solution de TEOS (solution 2) en maintenant toujours l'agitation magnétique pendant une heure.
- Après l'arrêt de l'agitation, on a mesuré le pH de la solution.
- Pour assurer l'hydrolyse totale de TEOS, la solution a été vieillie à la température ambiante pendant 2 h. Le pH de la solution a été mesuré après le vieillissement.
- Subséquemment, on a mis la solution dans une étuve réglée à 60 °C pendant un jour. Un gel transparent est obtenu presque pour tous les essais.
- Enfin, on a mis le gel obtenue dans une étuve réglée à 120 °C dont le but de le sécher. Un produit solide blanc est obtenu.

Tous les produits synthétisés ont été broyés manuellement puis tamisés pour obtenir des poudres fines de granulométrie inférieure à 100 μm . Ces dernières ont été calcinés à 700 °C pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min. Ainsi, elles sont traitées thermiquement à des températures différentes (800, 1100 et 1200 °C).

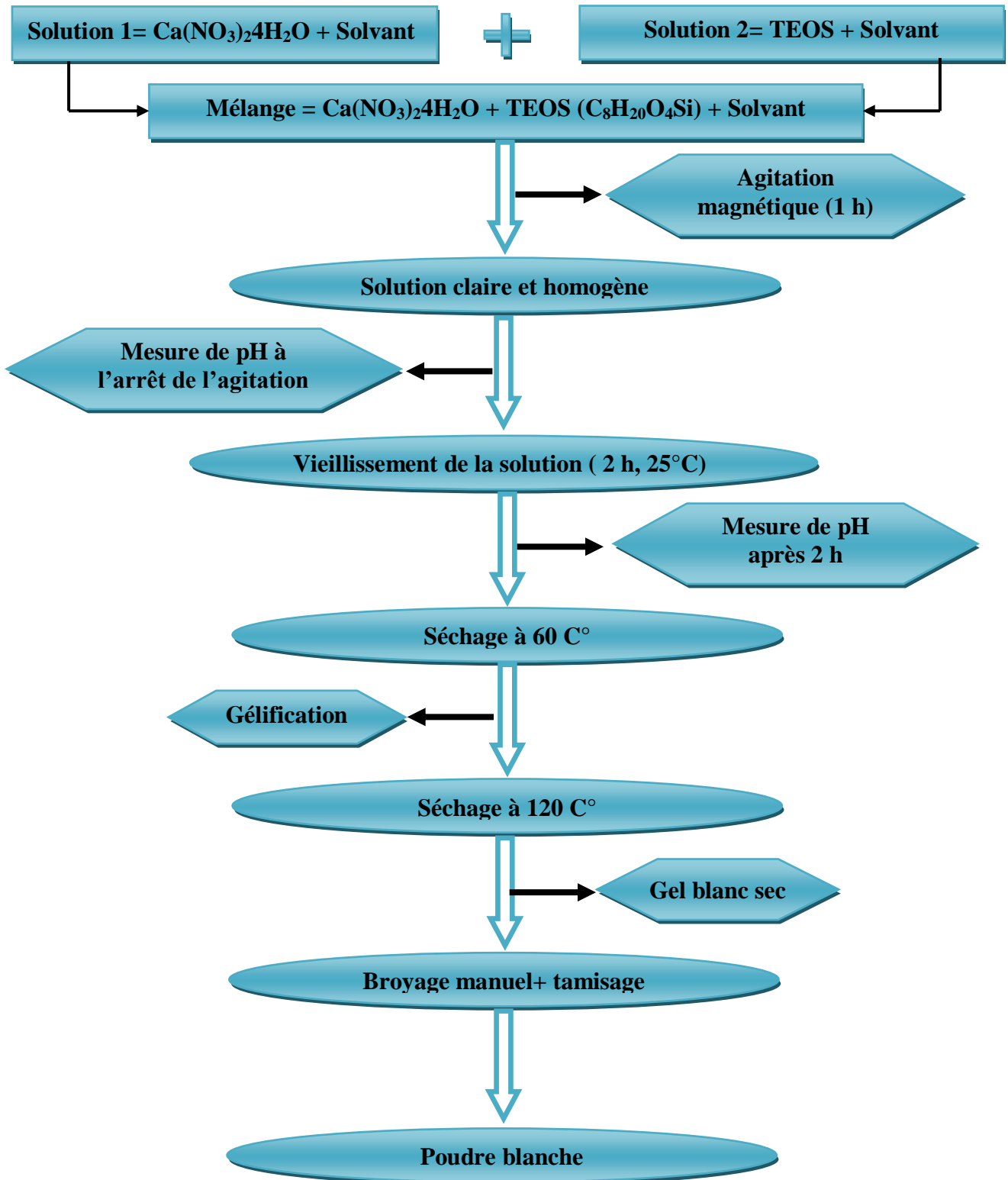


Figure III.6 : Schéma représentant les étapes de préparation de la wollastonite.

Dans le cas d'ajout de l'ammoniaque, les mêmes étapes précédentes ont été suivies. Sauf après une heure d'agitation magnétique, on a ajouté l'ammoniaque. Rappelons que le bécher contenant la solution a été mis dans un bain ultrason ensuite sous agitation magnétique pour ne pas permettre la formation d'un gel solide et assurer l'homogénéisation de distribution de l'ammoniaque dans la solution. Le pH de la solution a été suivi au cours de l'ajout. Un gel blanc s'est formé après une minute.

III.4. Appareils et techniques de caractérisation :

III.4.1. Appareils utilisés

- Etuve de type ST-250X40L réglée à 60 °C (fig. III.7).
- Etuve de type UNB 400 réglée à 120 °C (fig. III.8).
- pH-mètre de type HANNA pH211 (fig. III.9).
- Four de type XY-1200 (fig. III.10).
- Ultrason (fig. III.11).



Figure III.7: Etuve de type ST-250X40L.



Figure III.8: Etuve de type UNB 400.



Figure III.9: pH-mètre de type HANNA pH211.



Figure III.10: Four de type XY-1200.



Figure III.11: Ultrason.

III.4.2. Techniques de caractérisation utilisées

Plusieurs techniques ont été employées dans ce travail selon le but recherché:

- Analyses thermiques ATG-ATD.
- Diffraction des rayons X.

III.4.2.1. Diffraction des rayons X

Dans le cadre de notre étude, la diffraction des rayons X a été essentiellement utilisée pour identifier les potentielles phases cristallines en présence.

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation physico chimique non destructive. Elle est une technique puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques bien que les matériaux considérés sont cristallins. Elle peut être en effet utilisée pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité), dans les cimenteries, l'industrie de céramique, mais aussi dans l'industrie pharmaceutique. Cela sert notamment à vérifier que l'on a bien obtenu le produit sous la forme cristallographique désirée

(polymorphisme), ou qu'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (isomérisme).

C'est une technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et polycristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques à haute fréquence. L'énergie des rayons X varie de quelques keV à quelques centaines de keV. Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien autrichien Wilhelm Röntgen (Prix Nobel 1901).

Un rayonnement X de longueur d'onde λ lorsqu'il tombe sur un matériau cristallin, il se diffracte dans la direction du même angle d'incidence (fig. III.12) selon la loi de Bragg définie par l'équation :

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

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d_{hkl} : représente la distance entre deux plans réticulaires (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur la famille de plan.

Le but est de déterminer les distances interréticulaires (d_{hkl}) qui sont des paramètres intrinsèques à une structure donnée et même à une phase particulière. Deux possibilités sont envisageables. Soit λ varie à θ constant, soit c'est l'inverse qui se produit. La première alternative est plus adaptée aux monocristaux.

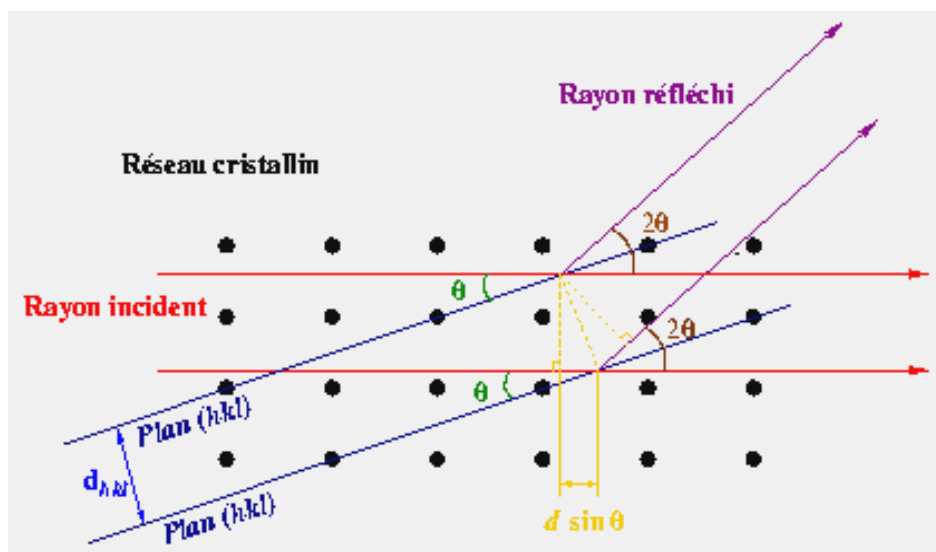


Figure III.12: Schéma d'un diffractomètre à détecteur ponctuel en géométrie Bragg-Brentano.

Les diagrammes RX ont été obtenus via le diffractomètre de rayons X de type X'Pert Pro PANalytical à l'ambiante fonctionnant avec la longueur d'onde $K_{\alpha}Cu$ ($\lambda=1.54056$) (fig. III.13). Il est équipé d'une base de données cristallographique actualisée (ICDD-PDF) qui permet de faire le dépouillement des spectres. La DRX nous a permis de déterminer les phases formées après le traitement thermique des gels sèches.



Figure III.13: DRX - Appareil d'analyse cristallographique par diffraction des rayons X.

III.4.2.2. Analyses thermiques TG-ATD

Les analyses thermogravimétriques et thermo-différentielles permettent de mesurer les pertes de masse et chaleur d'un solide lorsqu'il est soumis à un gradient thermique, sous atmosphère contrôlée ou non. La figure III.16 présente le schéma de fonctionnement d'une appaerille ATG/ATD. La poudre est placée dans une nacelle inerte (le plus couramment est en platine ou alumine) suspendue. Elle va ensuite être soumise à une élévation de température dans l'enceinte, sous atmosphère contrôlée. Le programme en température est fixé par l'utilisateur.

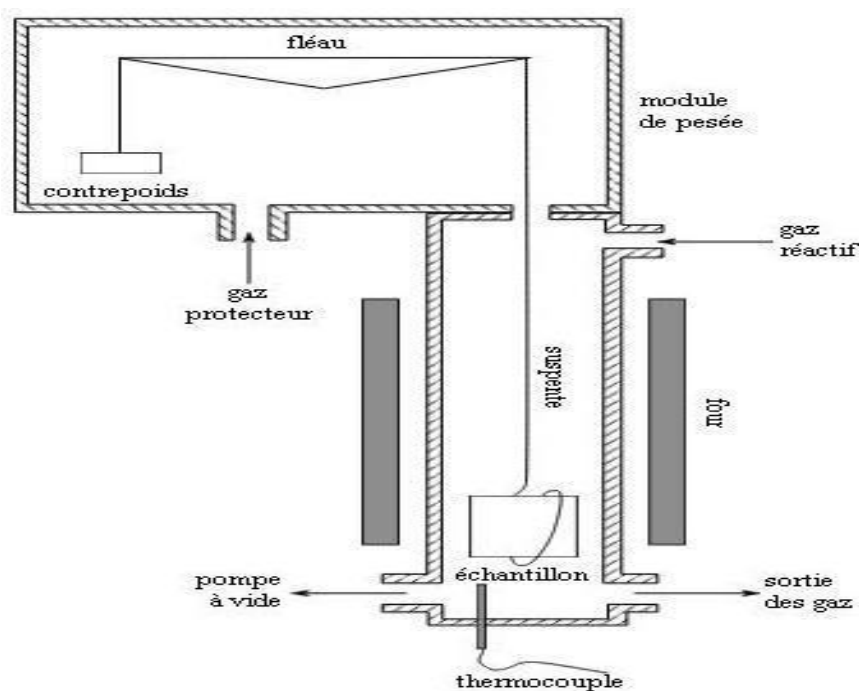


Figure III.16: Représentation schématique d'une ATG.

Les analyses thermiques ont été effectuées sous argon dans des creusets en alumine avec une rampe de 20 °C/min à l'aide de l'appareil : LABSYS evo TG DTA DSC + 1600.

✓ Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée.

✓ Analyse Thermo différentielle

L'analyse thermo différentielle est souvent couplée avec l'ATG, elle permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon (T_{ech}) et une référence (T_{ref}) durant le traitement thermique. Sous l'effet de l'augmentation de température, l'état physico-chimique du matériau est susceptible d'être modifié. Cette modification (évaporation du solvant, changement de phase, décomposition,...) est accompagnée à un phénomène endo- ou exothermique qui peut être mesuré dans l'ATD.

Références

- [1] D. Gallagher, T.A. Ring, J. Chimia, Vol. 39, pp 739-743 (2007).
- [2] W. Buchegger, M. Kraft, M.J. Vellekoop, J. Procedia Eng, Vol. 5, pp. 1348-1351 (2010).
- [3] R.G. Ribas, T.M.B. Campos, V.M. Schatkoski, B.R.C. Menezes, T.L. A. Montanheiro, G.P. Thim, J. Ceramics International, Vol. 46, pp. 6575-6580 (2020).

Chapitre IV :

Résultats et discussion

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats obtenus de notre travail portant sur l'élaboration de la wollastonite par la technique sol gel.

Les résultats de cette étude sont obtenus en utilisant les méthodes de caractérisation suivantes: l'analyse thermique gravimétrique et différentielle (TG-ATD), la diffraction des rayons X (DRX).

Rappelons que pour la synthèse de la wollastonite, on a utilisé le tétraéthyl orthosilicate (TEOS) et les nitrates de calcium tétrahydraté ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) comme précurseurs de Si et Ca, respectivement. Le milieu solvant choisi dans ce travail c'est de l'eau distillée ou un mélange de l'eau distillée et l'éthanol. Bien que, l'acide nitrique et l'ammoniaque sont utilisés comme catalyseur acide et basique. Les détails de la synthèse sont présentés dans le chapitre 3.

Les résultats obtenus sont structurés selon 3 parties :

- Partie 1 : elle est consacrée à l'étude de l'effet du volume de solvant en présence d'un catalyseur acide.
- Partie 2 : elle discute l'effet de type de solvant en présence du catalyseur acide ou non.
- Partie 3 : elle est consacrée à l'étude de l'effet de l'ajout d'un catalyseur base.

IV.2. Partie 1 : Effet du volume de solvant

Dans cette partie, on va varier le volume de solvant et voir son effet sur l'hydrolyse, le temps de gélification et la formation de la wollastonite. Le solvant choisi est l'eau distillée. Mais, à cause du faible taux d'hydrolyse du TEOS dans l'eau distillée [1], on a utilisé l'acide nitrique comme catalyseur acide pour améliorer le processus d'hydrolyse. Donc, les produits de départ ont été dissous dans le milieu acide 2N.

IV.2.1. Etude de l'hydrolyse et la gélification

Le tableau IV.1 englobe les résultats des valeurs de pH mesurées à la fin de l'arrêt de l'agitation magnétique, après 2 h de l'arrêt de l'agitation et le temps de gélification.

Tableau IV.1: Variation du pH et le temps de gélification.

	Exp. n° : 1-a	Exp. n° : 1-b	Exp n° : 1-c	Exp. n° : 1-d
V(AN) (ml)	140	70	35	17.5
pH à 0 h	0	0	0	0
pH après 2 h	0	0	0	0
t(gélification) (h)	23	20	4	2

Notant que le gel s'est formé seulement qu'après l'évaporation de 85% de volume d'eau pour toutes les expériences de ce groupe. Le gel sec formé après séchage était un solide blanc.

Selon le tableau IV.1, quelque soit le volume de l'acide nitrique 2 N, la valeur de pH est toujours zéro. Cela confirme que le processus de l'hydrolyse totale de TEOS s'est produit pour toutes les synthèses du groupe 1. Selon des études précédentes, l'hydrolyse de TEOS est médiocre dans l'eau distillée pure [1] et les cinétiques des réactions d'hydrolyse des alcoxydes sont très fortement influencées par le pH du milieu [2,3]. La vitesse d'hydrolyse est maximale pour des pH très acides ou très basiques, mais faible à pH neutre. D'après les résultats obtenus, le pH de sol dans le cas d'utilisation de l'eau distillée (exp n° : 2-a) est 7.21 et qui restait constant après le vieillissement du sol. Bien que l'utilisation d'un catalyseur acide a changé le pH de 7.4 à zéro favorisant une hydrolyse rapide de TEOS. Notant que dans ce travail, la cinétique de l'hydrolyse n'a pas été affectée par le volume de milieu solvant utilisé. Pour une hydrolyse complète, il doit y avoir au moins une mole d'eau pour chaque groupe alcoxyde[4]. Certains ont mentionnés que si plus d'une mole d'eau par groupe alcoxyde est utilisée, la réaction inverse, la réestérification, se produira plus rapidement que la réaction directe [5]. Cependant, McCornick et al. ont montrés qu'aucune corrélation entre le rapport eau: alcoolate et la réalisation d'une hydrolyse complète [6]. D'après Young, la validité de ces expériences sur l'effet du rapport eau: alcoolate est exacte puisque l'eau est générée dans la réaction in situ et donc la réaction, une fois catalysée, propage elle-même l'hydrolyse [4]. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de McCornick [6].

La figure IV.1 décrit le mécanisme d'hydrolyse du TEOS en milieu acide [2,3]. Les catalyseurs acides conduisent à la protonation de groupes alcoxy ce qui active la réaction d'hydrolyse.

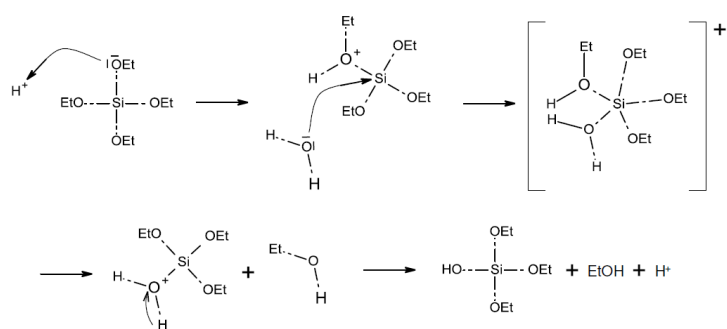


Figure IV.1 : Mécanisme de catalyse acide du TEOS.

D'une manière générale, un groupe silanol est généré dans le processus de l'hydrolyse. Une charge positive se développe sur l'alcoylane par l'attaque d'un catalyseur acide. L'alcoylane est ensuite hydrolysé dans une réaction de type Sn 2, formant un groupement silanol [5]. Précisément, en milieu acide, l'hydrolyse se produit par la protonation de l'atome d'oxygène d'un des quatre groupements alcoolates qui sont de bons électrophiles. Cela provoque un déplacement du nuage d'électrons de la liaison Si-O vers l'oxygène, entraînant une charge positive sur l'atome de silicium. Dans l'étape cinétiquement terminante, l'oxygène de l'eau attaque l'atome de silicium, qui a une faible densité électronique. Il en résulte la formation d'un état de transition penta-coordonné dans lequel des charges positives partielles sont développées [5-7]. Le groupement protoné devient bon groupe partant et est remplacé par la molécule d'eau qui redonnera ensuite un proton pour régénérer le catalyseur et donnera un groupement Si-O-H [7].

La deuxième étape qui se produit dans le procédé sol-gel est la polycondensation et par conséquent la gélification. D'après le tableau IV.1, le temps de gélification diminue avec l'augmentation du volume de solvant. D'après les études faites, la concentration de la solution est surtout importante lors de l'étape de polycondensation. En effet, plus la solution est diluée et plus les molécules actives sont éloignées les unes des autres, ce qui aura pour conséquence de retarder la vitesse d'apparition du gel [8]. Notant que les silanols (protonés ou déprotonés) formés au cours de l'hydrolyse seront ensuite mis en jeu dans la catalyse acide de la réaction de condensation telle comme le montre la figure IV.2 [9]:

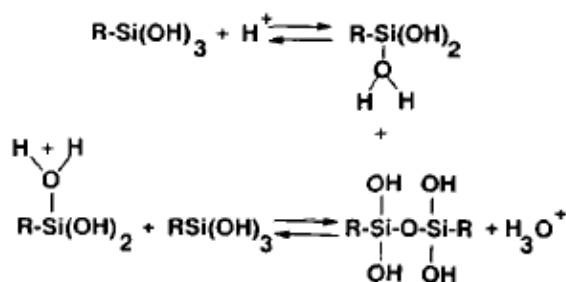


Figure IV.2 : Réaction de condensation en catalyse acide.

Les réactions d'hydrolyse et de condensation interviennent simultanément et conduisent à la polymérisation des silanols. Il se forme ainsi progressivement dans la solution mère un réseau interconnecté de chaînes polymères silicatées.

IV.2.2. Etude structurale par la diffraction RX

IV.2.2.a. DRX à 700 °C

La figure VI-3 montre les diagrammes RX des quatre poudres préparées et traitées à 700 °C. Ces diagrammes dévoilent la formation de la larnite (β -Ca₂SiO₄) (JCPDS # 01-070-0388). Elle est la seule phase cristalline présente, marquée par ces pics les plus intenses à $2\theta = 32,10^\circ$ et $32,59^\circ$. On remarque que plusieurs pics de la larnite aux alentours de 32° se chevauchent donnant un pic large. Cela indique que la taille des cristallites de la larnite est très petite. Plus, la taille des grains diminue, plus la largeur des pics à mi-hauteur augmente selon la loi de Scherrer [10]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

D: la taille de granules (Å), k: le facteur de forme, λ : la longueur d'onde utilisée, θ : l'angle de diffraction des rayons X et $\beta_{1/2}$: la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, exprimée en radian.

En comparant les diagrammes RX des quatre poudres, on observe que les pics DRX ont la même intensité et la même largeur. Donc, on peut conclure que le volume de l'acide nitrique n'affecte pas la structure cristalline ou la taille des cristallites des produits traités à 700 °C.

IV.2.2.b. DRX en fonction de la température

La figure IV-4 montre la diffraction des rayons X des échantillons issus de la synthèse 1-c en fonction de la température de traitement thermique. Le processus de cristallisation des produits traités commence avec la cristallisation de la larnite (β -Ca₂SiO₄) (JCPDS # 01-070-0388) à 700 °C, suivie de la cristallisation de β -wollastonite (JCPDS #00-027-0088) et α -wollastonite (JCPDS #98-042-3129) à 1100 °C. La larnite est toujours présente à 1100 °C ; ces pics caractéristiques sont plus distingués et plus intenses. A 1200 °C, les trois phases coexistent ensemble et leurs intensités augmentent avec la température confirmant l'augmentation de leurs degrés de cristallisation avec la température surtout pour la phase α -wollastonite. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de R.G. Ribas et al [11]. On remarque que l'intensité des pics caractéristiques de la larnite est supérieure à celle de β -wollastonite.

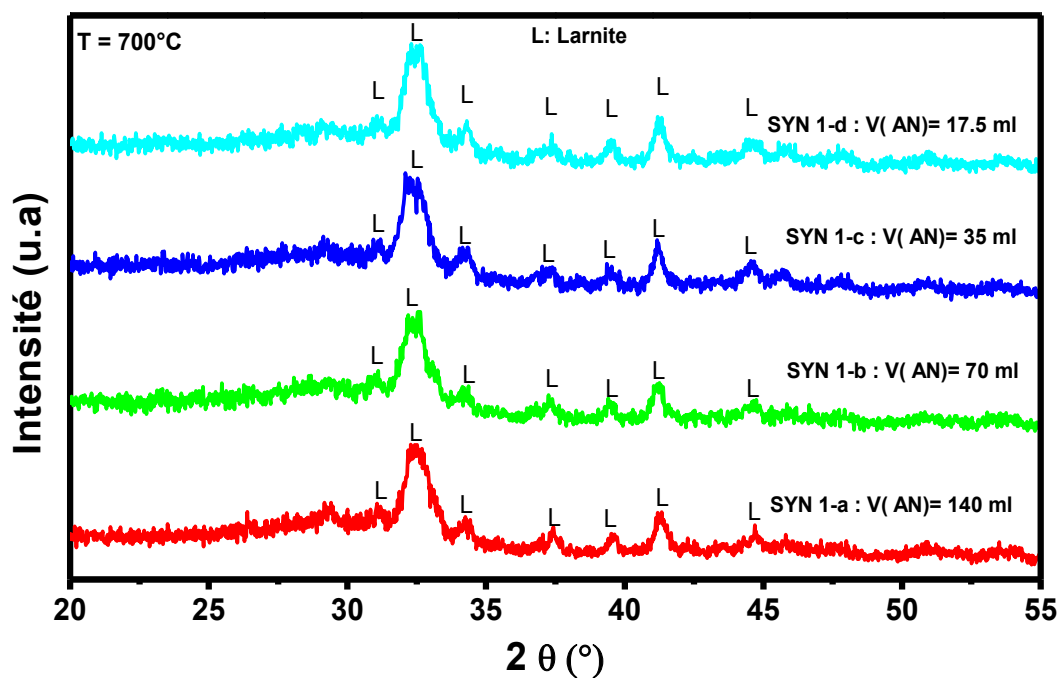


Figure IV.3 : DRX des produits traités à 700°C en fonction du volume d'acide nitrique.

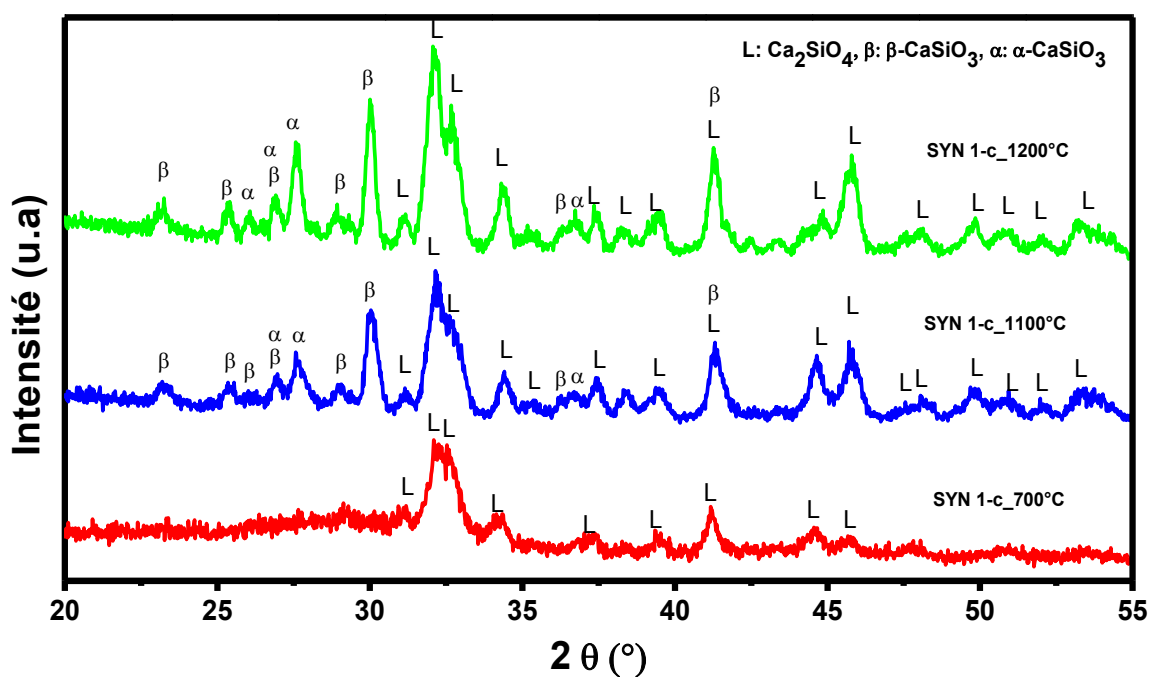


Figure IV.4 : DRX de gel sec de la synthèse (1-c) en fonction de la température de traitement thermique.

Selon les travaux de R.G. Ribas et al. [11], le mécanisme de cristallisation de la wollastonite en utilisant le nitrate de calcium comme précurseur de calcium est probablement contrôlé par un processus de diffusion. Ses résultats FTIR ont montrés qu'un nombre de liaisons Si – O – Si élevé est présent dans le gel sec (avant calcination), indiquant la présence d'amas de silice dans l'échantillon préparé. Le réseau de silice est une structure «rigide», avec des tétraèdres de silice proches les uns des autres. Ainsi, pour former la wollastonite, les ions de calcium doivent diffuser à travers ce réseau, formant des phases distinctes à températures plus basses avec différentes compositions jusqu'à la cristallisation de β -wollastonite et α -wollastonite [11].

Ces résultats montrent clairement l'effet de la température sur la cristallisation de la wollastonite et son changement de phase avec l'augmentation de la température.

IV.2.3. Etude par TG-ATD

La figure IV.5 présente les résultats d'analyse TG-ATD de gel sec. On peut segmenter ce spectre selon la perte de masse comme suit :

- *De l'ambiante à 130 °C* : une faible perte de masse (≈ 3 %) est aperçue dans ce domaine. Cette perte correspond au départ des produits volatiles résultants de l'hydrolyse de TEOS comme l'eau adsorbé et l'éthanol piégés encore dans le gel sec. Cela se reflète dans la courbe DCS en tant que premier pic endothermique remarquable centré autour de 63 °C [12,13].

- *De 130 °C à 374 °C* : la perte de masse est remarquable dans ce domaine (≈ 17 %). Elle correspond au départ de l'eau de structure. Cette deuxième perte de poids se reflète dans les pics endothermiques centrés à 183 et 275 °C [14]. Probablement, l'eau de structure est partie sur deux étapes.

- *De 374 °C à 775 °C*: la perte de masse est très importante et elle s'est diminuée encore de presque 40 %. Cette perte correspond à la décomposition des nitrates [15,16] et la déshydratation des groupes silanol [15,17] ou elle peut être due à la vaporisation ou à la décomposition de groupes organiques formés à cause de l'hydrolyse incomplète de TEOS [18]. La décomposition des nitrates est justifiée par l'apparition des pics endothermiques à 573 (T_f) et 597 °C (T_{dec}) correspondant à la température de fusion des nitrates et la décomposition de la solution liquide, respectivement [15]. Le pic endothermique à 673 °C est peut être attribué à la décomposition de groupes organiques. Les résultats de DRX du gel traité à 700 °C ; présentés ultérieurement ; montrent l'absence des pics caractéristiques de nitrates. Dans ce domaine, on observe deux pics exothermiques à 644 et 700 °C et qui on peut les attribuer à la cristallisation de deux phases cristallines Ca-Olivine et larnite. Rappelons que les

résultats DRX reflète la formation de larnite à 700 °C ; alors que pour Ca-olivine c'est difficile de distinguer ces pics caractéristiques.

- De 775 à 1200 °C: dans ce domaine, la masse devienne constante. Deux pics exothermiques situés à 911 et 955 °C sont présents dans ce domaine. On peut les attribuer à la formation de β - et α -wollastonite, respectivement. Ces résultats sont en bon accordance avec les résultats DRX et ils sont proches de ceux de R.G. Ribas et al. qui ont montrés la formation de larnite, β - et α -wollastonite à 600,700, 910 °C. Notant qu'ils ont utilisés le métasilicate de sodium comme précurseur de silicium et 5 h comme temps de traitement thermique.

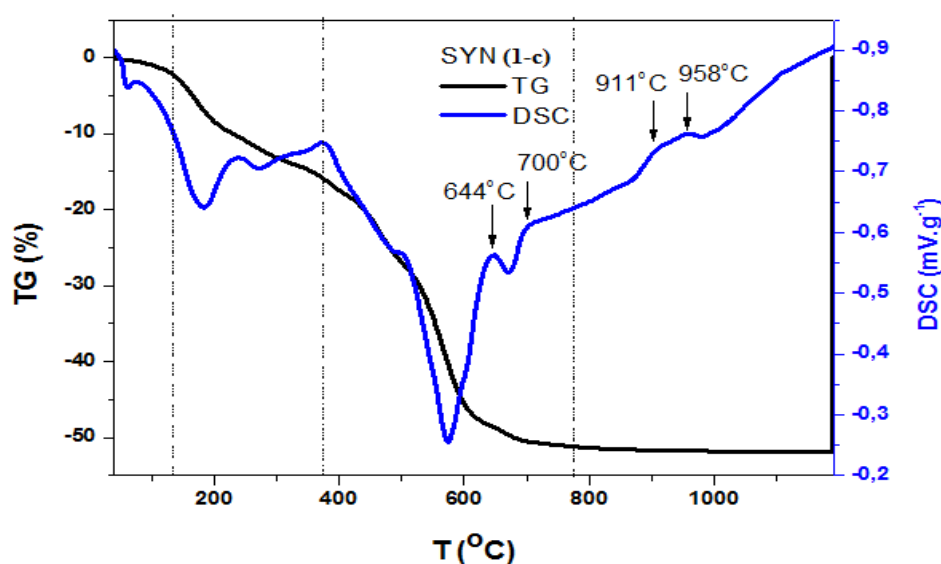


Figure IV-5 : Analyse TG-DSC de la synthèse (1-c)

IV.3. Partie 2 : Effet du type de solvant

Dans cette partie, on va étudier l'effet de type de solvant sur l'hydrolyse, le temps de gélification et la formation de la wollastonite. Les milieux solvants étudiés dans cette partie sont comme suit :

- Acide nitrique (on a choisi exp. (1-c) : V(AN)= 35 ml) (déjà étudié dans la partie 1).
- Eau distillée + éthanol avec des volumes différents.
- Acide nitrique + éthanol.

On rappelle les volumes de chaque solvant dans le tableau suivant :

Tableau IV.2: Volumes des solvants utilisés.

Exp. n°	V(ED) (ml)	V(AN 2N) (ml)	V(Eth) (ml)
1-c	-----	35	-----
2-a	116.5	-----	23.5
2-b	9	-----	26
2-c	-----	9	26

IV.3.1. Etude de l'hydrolyse et la gélification

Le tableau IV- 3 englobe les résultats des valeurs de pH mesurées à la fin de l'arrêt de l'agitation magnétique, après 2 h de l'arrêt de l'agitation et le temps de gélification.

Tableau IV.3 :Variation du pH et le temps de gélification

	Exp. n° : 1-c	Exp. n° : 2-a	Exp. n° : 2-b	Exp. n° : 2-c
pH à 0 h	0	7.4	5.5	1
pH après 2 h	0	7.4	5.5	1
t(gélification) (h)	4	Pas de gélification	8	1

Concernant l'expérience n° : (1-c), les processus d'hydrolyse et de gélification sont déjà étudiés dans la partie 1.

Pour l'expérience n° : (2-a), on note que le processus de gélification n'a pas été observé. Après 1 h dans l'étuve à 60 °C, la solution est devenue opaque et des précipités ont été observés avec le temps jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche. Le solvant s'est évaporé en 24 h à 60 °C. Quand on a récupéré la poudre après le séchage de la poudre à 120 °C, on a observé la formation d'une couche fine solide au fond de bécher.

On observe que pour l'expérience n° : (2-a), le pH du sol est presque neutre (7.4). D'après la bibliographie, la vitesse de processus de l'hydrolyse dépend fortement du pH du sol (voir fig. I.11). Pour un $\text{pH} \approx 7$, l'hydrolyse de TEOS se produit à faible vitesse [2,3]. En plus, il est mentionné que le temps de gélification de TEOS en absence d'un catalyseur est 1000 h [19]. Cela justifie la non formation du gel dans cette expérience. Pour avoir une condensation rapide il faut de nombreux groupements $-\text{OH}$ [7]. Donc, tandis que l'hydrolyse dans ce cas est médiocre, la gélification est très difficile à se produire.

Pour l'expérience n° : (2-b), le pH est environ 5.5. Cela veut dire que le sol est faiblement acidifié. On remarque que le milieu solvant dans cette expérience et l'expérience n° : 2-a est le même : eau+

éthanol, mais avec des volumes différents. Cette différence des volumes a conduit au changement de pH de 7.4 à 5.5 et par conséquent à la gélification du sol. Pour cette valeur de $\text{pH} \approx 5.5$ selon la figure I.11, l'hydrolyse est un peu longue mais meilleure que dans le cas d'un pH neutre (exp. n° : 2-a). La gélification est normalement meilleure pour cette valeur de pH. Mais, pour cette expérience, le sol a pris un temps un peu long pour se gélifier (8 h). Comme il est déjà mentionné, la condensation dépend de nombre de groupements -OH . Pour avoir une condensation rapide il faut de nombreux groupements -OH [7]. Pour cette expérience, l'hydrolyse est un peu faible au début. Mais, il se poursuit avec le temps et le nombre des groupements -OH augmente plus en plus. Par conséquent, la condensation se progresse avec le temps. Surtout que la température a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation des groupements silanols. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [20,21].

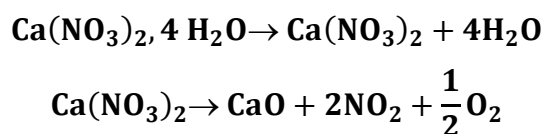
Pour l'expérience n° : (2-c), le pH est environ 1. Le sol s'est gélifié rapidement au cours d'une heure. Notant que le gel sec avait un aspect blanc très brillant et il était très solide. Pour cette valeur, normalement la vitesse du processus d'hydrolyse est grande, tandis que la vitesse de polymérisation est faible. On pense que le rapport entre l'éthanol et la solution de l'acide nitrique (2N) a affecté la vitesse de polymérisation. Dans le cas de l'expérience (1-c) et (1-d), le temps de gélification est 4 h et 2 h respectivement. Alors que dans l'expérience (2-c) est seulement 1 h. On sait bien que l'éthanol est un produit volatil surtout si on est à une température plus supérieure que la température ambiante et il présente 3:4 du volume de solvant utilisé dans cette expérience. Tandis que l'acide nitrique (2 N) représente 1:4 du volume total de solvant utilisé dans cette expérience et la moitié du volume de solvant utilisé dans l'expérience (1-d). Comme on a déjà montré dans la partie 1, plus le volume de solvant diminue, plus le temps de gélification diminue. En effet, plus la solution est moins diluée et plus les molécules actives sont proches les unes des autres, ce qui aura pour conséquence d'accélérer la vitesse d'apparition du gel [1]. On a ajouté l'éthanol pour permettre la solubilité du TEOS qui est insoluble dans l'eau [1]. Notant que les solvants protiques comme l'éthanol rendent l'hydronium plus électrophile et le milieu réactionnel devient plus acide avec l'ajout d'alcool, de sorte que la vitesse d'hydrolyse doit être amélioré en augmentant la concentration d'alcool [22]. Ainsi, la présence d'un catalyseur acide dans cette expérience a amélioré le processus d'hydrolyse [2,3]. Donc pour cette expérience, on a amélioré :

- la solubilité de TEOS en ajoutant l'éthanol,
- le processus d'hydrolyse en augmentant le taux de l'éthanol et en ajoutant un catalyseur acide,
- le processus de gélification en jouant sur le rapport entre le volume d'éthanol et le volume de l'acide nitrique 2 N.

IV.3.2. Etude structurale par la diffraction RX

IV.3.2.a. DRX à 700 °C

La figure IV.6 révèle les diagrammes RX de quatre échantillons préparés et traités à 700 °C. On observe que les quatre DRX présentent grosso modo des allures différentes. Le DRX de l'expérience (2-a) montre l'apparition d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 (JCPDS # 01-084-1271) ainsi que l'apparition d'une quantité faible de la phase Ca-olivine ($\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) (JCPDS # 80-941). Rappelons que pour cette synthèse, on n'a pas observé le phénomène de gélification. Donc, les produits de synthèse restaient encore dans le produit obtenu après séchage à 120 °C. Après calcination à 700 °C, les nitrates de calcium se déshydratent et décomposent en CaO comme suit [23]:



On peut justifier la présence de Ca(OH)_2 que l'oxyde de calcium est instable dans les conditions ambiantes et à des températures élevées en raison de sa tendance à réagir avec l'humidité atmosphérique pour former des composés plus stables tels que l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) [24-26].

Pour l'expérience (2-b), un mélange de larnite ($\beta\text{-CaSiO}_4$) et Ca-olivine ($\gamma\text{-CaSiO}_4$) a été observé. Notant que le l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) est aussi présent, mais de ratio faible par rapport à l'expérience (1-a). Cela indique qu'une certaine quantité de nitrate de calcium ou plutôt de CaO n'a pas réagi avec le SiO_2 issue de l'hydrolyse et la polycondensation de TEOS pour former des phases cristallines de silicate de calcium.

Le DRX de l'expérience (1-c) montre que tous les pics identifiés correspondent aux pics de ($\beta\text{-CaSiO}_4$) et Ca-olivine ($\gamma\text{-CaSiO}_4$). Cette dernière est très difficile de la distinguer pour l'expérience (1-c). Son pic le plus intense à $32,7^\circ$ chevauche avec un pic intense de la larnite et les autres pics sont de très faible intensité.

IV.3.2.b. DRX en fonction de la température

La figure IV.7 montre les diagrammes de rayons X du gel sec de la synthèse (2-a) à 700 et 1200 °C pendant deux heures.

On observe qu'à 1200 °C, on observe que la présence des pics caractéristiques de CaO et Ca(OH)₂. L'intensité des pics caractéristiques de Ca(OH)₂ s'est diminué par rapport à ceux à T= 700 °C à cause de leur décomposition partielle en CaO.

La figure IV.8 montre les diagrammes de rayons X du gel sèche préparé à partir de nitrate de calcium et de TEOS dans l'eau et l'éthanol (l'eau <l'éthanol) (expérience 2-b) à différentes températures pendant deux heures.

Comme déjà noté, la DRX du gel sec calciné à 700 °C illustre la formation de la Ca-olivine, la larnite et l'hydroxyde de calcium. Alors que la DRX du gel sec ; calciné à 1100 °C ; montre la présence de deux phases seulement: CaO (pdf#01-077-2376) et la larnite bien cristallisé. L'intensité des pics caractéristiques de la larnite s'est augmentée prouvant l'accroissement de degré de cristallinité avec la température. Cette aggravation se poursuit à 1200 °C.

La figure IV.9 montre les diagrammes de rayons X du gel sec préparé à partir de nitrate de calcium et de TEOS dans l'acide nitrique et l'éthanol (expérience 2-c) et traité à différentes températures pendant deux heures. Rappelons que la DRX de gel calciné à 700 °C révèle la présence de la Ca-olivine et la larnite. Pour T= 1100 °C, on remarque la présence des mêmes phases que pour l'expérience 1-c: la larnite, β-wollastonite et α-wollastonite. On note que l'intensité des pics caractéristiques de la larnite est supérieure à celle de β-wollastonite. A 1200 °C, on a toujours les mêmes phases. Seulement pour cette température l'intensité des pics caractéristiques de β-wollastonite est presque la même de celle de la larnite.

Ces résultats montrent clairement l'effet de la température sur la cristallisation de la wollastonite et son changement de phase avec l'augmentation de la température.

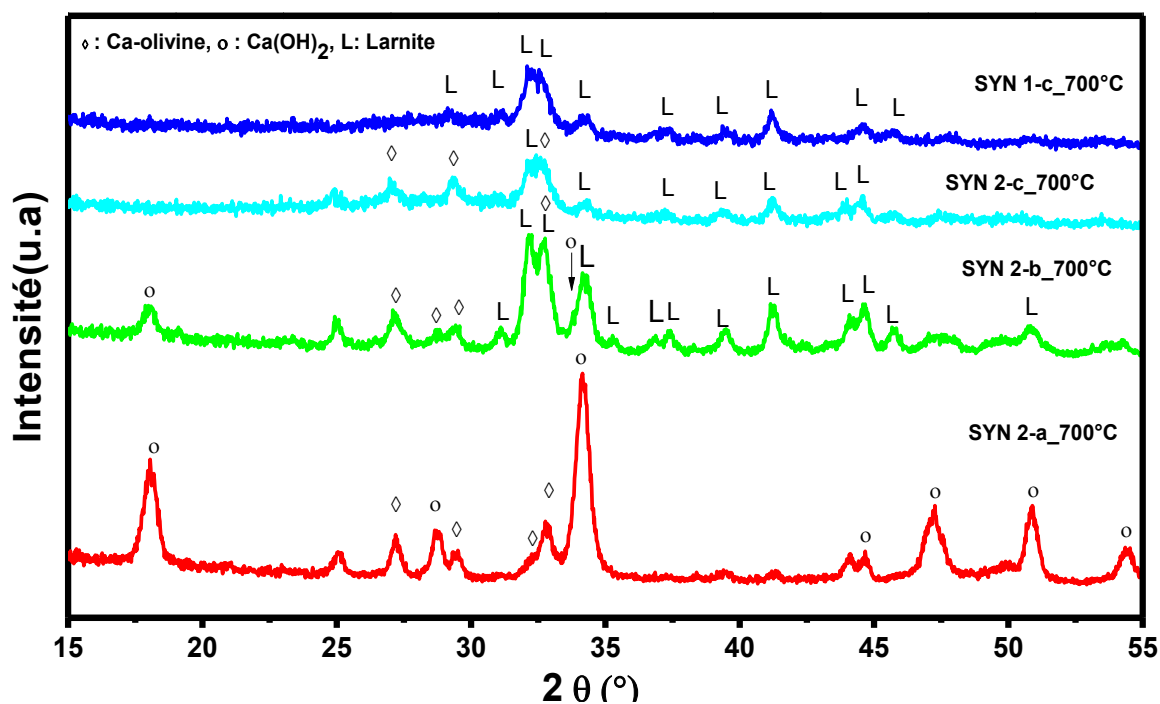


Figure IV.6 : DRX des produits traités à 700 °C en fonction du type de solvant utilisé.

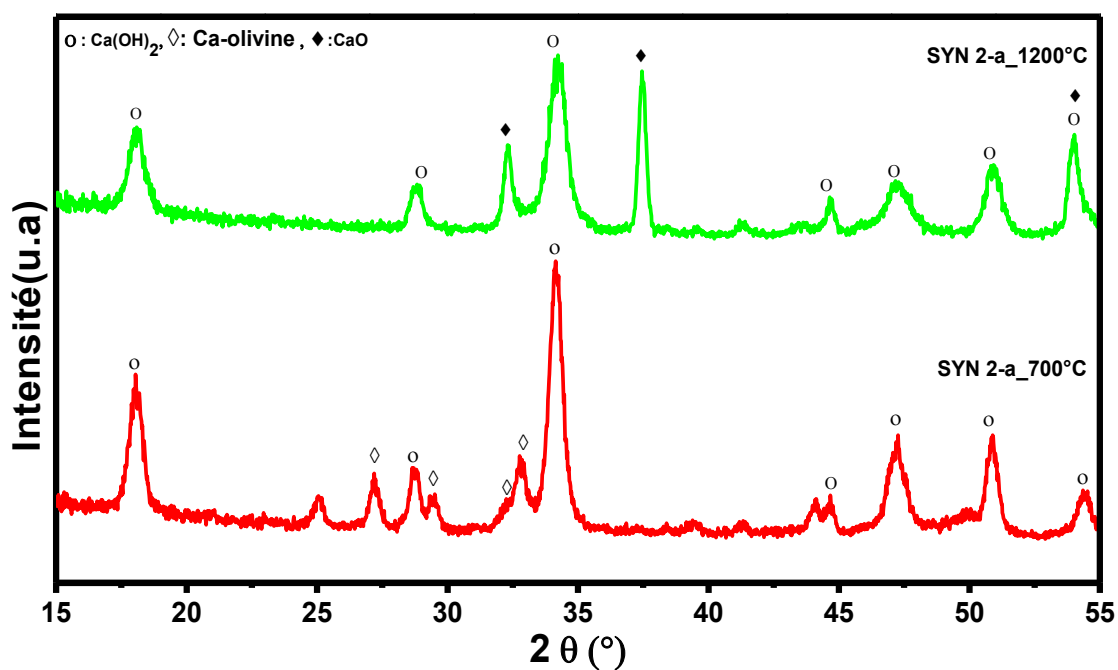


Figure IV.7 : DRX de gel sec de la synthèse (2-a) en fonction de la température de traitement thermique.

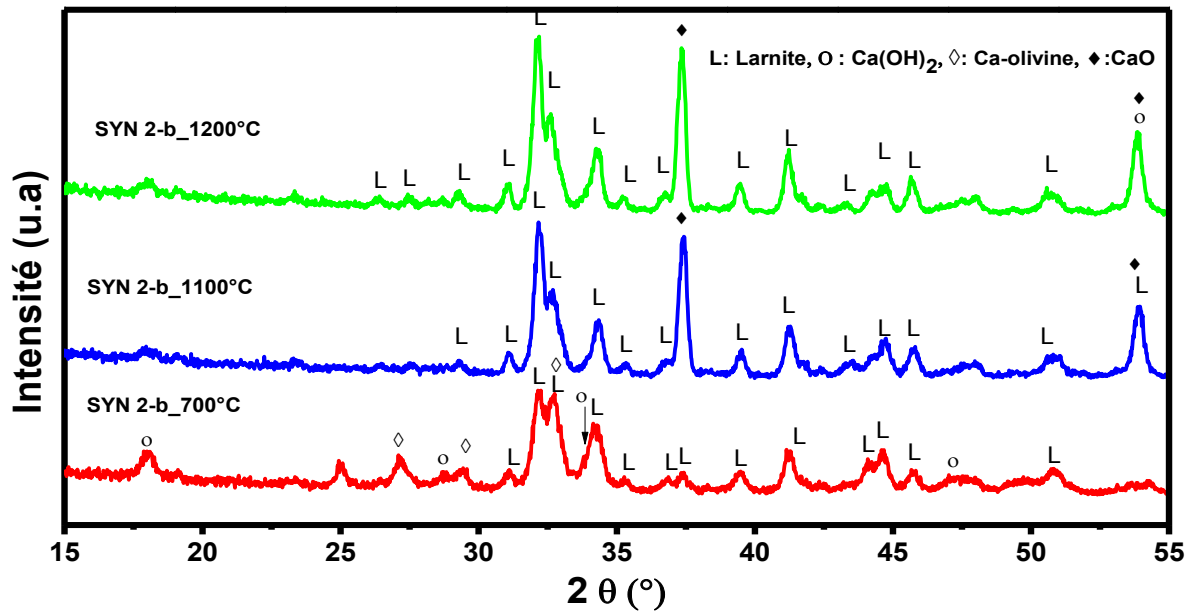


Figure IV.8 : DRX de gel sec de la synthèse 2-b en fonction de la température de traitement thermique.

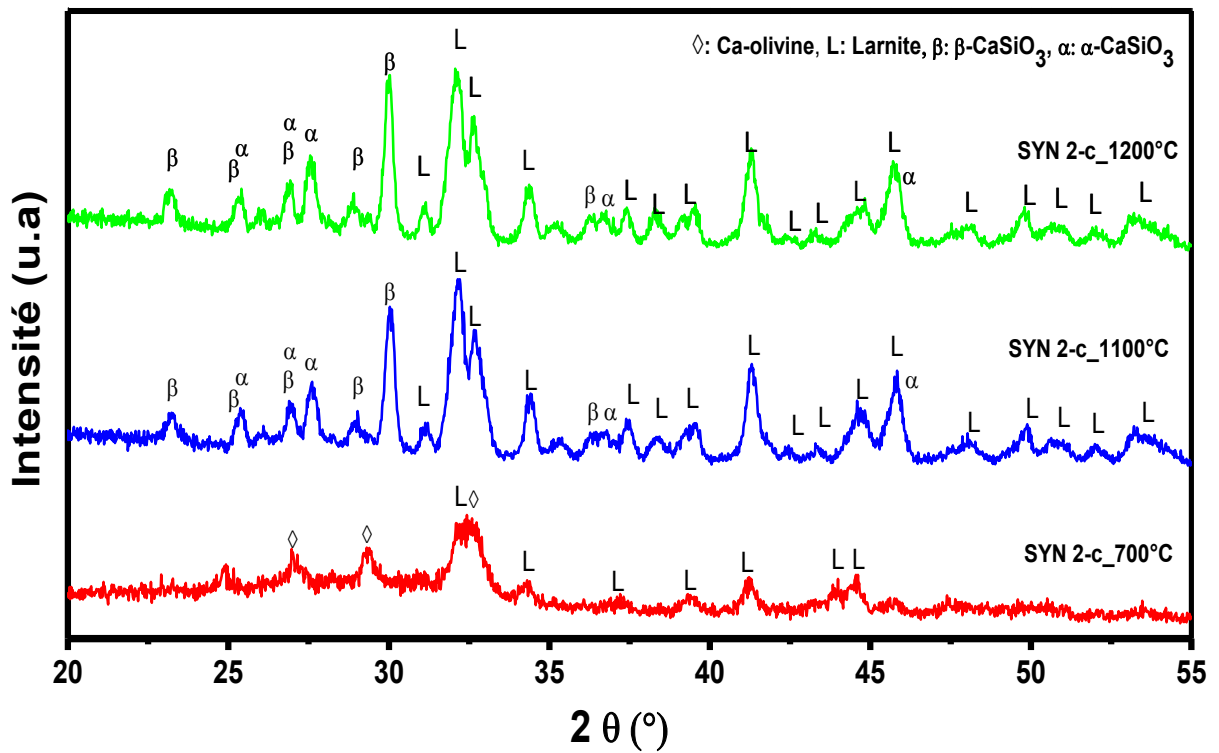


Figure IV.9 : DRX de gel sec de la synthèse 2-c en fonction de la température de traitement thermique.

IV.3.3. Etude par TG-ATD

La figure IV.10 représente l'analyse TG-DSC de la synthèse (2-b) qui présente une allure différente de celle de la synthèse (1-c). On peut segmenter le spectre TG-DSC de la synthèse (2-b) selon la perte de masse comme suit :

- *De l'ambiante à 115 °C* : une faible perte de masse ($\approx 2\%$) est aperçue dans ce domaine. Cette perte correspond au départ des produits volatiles résultants de l'hydrolyse de TEOS comme l'eau adsorbé et l'éthanol piégés encore dans le gel sec.

- *De 115 °C à 310 °C* : la perte de masse est remarquable dans ce domaine ($\approx 23\%$). Elle correspond au départ de l'eau de structure. Cette deuxième perte de poids se reflète dans les pics endothermiques centrés à 165 et 255 °C.

- *De 310 °C à 534 °C* : la perte de masse est constante. En plus, aucun pic endothermique ou exothermique n'a été observé.

- *De 534 °C à 720 °C* : la perte de masse est très importante et elle s'est diminuée encore de presque 40 %. Cette perte correspond à la décomposition des nitrates [15,16] et à la déshydratation des groupes silanol [15,17] ou elle peut être due à la vaporisation ou à la décomposition de groupes organiques formés à cause de l'hydrolyse incomplète de TEOS [18]. La décomposition des nitrates est justifiée par l'apparition des pics endothermiques à 590 (T_f) et 630° C (T_{dec}) correspondant à la température de fusion des nitrates et la décomposition de la solution liquide, respectivement [15].

Le pic endothermique à 694 °C est attribué à la décomposition de groupes organiques. Les résultats de DRX du gel traité à 700 °C ; présentés ultérieurement ; montrent l'absence des pics caractéristiques de nitrates. Dans ce domaine, on observe deux pics exothermiques à 672 et 720 °C et qui on peut les attribuer à la cristallisation de deux phases cristallines Ca-olivine et larnite. Rappelons que les résultats DRX reflètent la formation de Ca-olivine et larnite à 700 °C.

- *De 720 à 1200 °C* : dans ce domaine, la masse devienne constante et aucun pic exothermique ou endothermique n'a été détecté. Ces résultats sont en bon accordance avec les résultats DRX, aucune nouvelle phase n'a été observée à 1100 et 1200 °C.

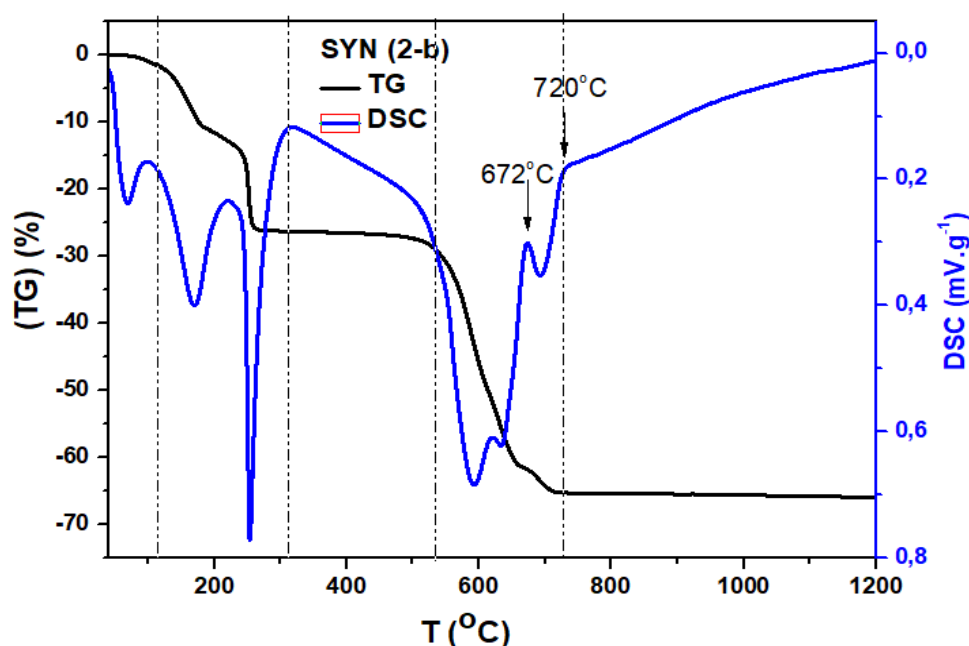


Figure IV.10 : Analyse TG-DSC de la synthèse (2-b)

La figure IV.11 représente l'analyse TG-DSC de la synthèse (2-c) qui présente presque la même allure que l'analyse TG-DSC de la synthèse (1-c):

- De l'ambiante à 130 °C : une faible perte de masse (≈ 2 %) est aperçue dans ce domaine correspondant au départ de l'eau adsorbé et l'éthanol piégés encore dans le gel sec.
- De 130 °C à 487 °C : la perte de masse est remarquable dans ce domaine (≈ 15 %). Elle correspond au départ de l'eau de structure.
- De 387 °C à 775 °C: la perte de masse est très importante et elle s'est diminuée encore de presque 40 %. Cette perte correspond à la décomposition des nitrates [15,16] et à la déshydratation des groupes silanol [15,17] ou elle peut être due à la vaporisation ou à la décomposition de groupes organiques formés à cause de l'hydrolyse incomplète de TEOS [18]. La décomposition des nitrates est justifiée par l'apparition des pics endothermiques à 540 °C (T_f) et 579 °C (T_{dec}) correspondant à la température de fusion des nitrates et la décomposition de la solution liquide, respectivement [15]. Le pic endothermique à 681 °C est attribué à la décomposition de groupes organiques. Dans ce domaine, on observe deux pics exothermiques à 649 et 702 °C et qui on peut les attribuer à la cristallisation de deux phases cristallines Ca-olivine et larnite. Rappelons que les résultats DRX reflètent la formation de Ca-olivine et larnite à 700 °C.

- De 775 à 1200 °C: dans ce domaine, la masse devienne constante. Deux pics exothermiques situés à 902 et 961 °C sont présents dans ce domaine. On peut les attribuer à la formation de β - et α -wollastonite, respectivement.

On peut remarquer que les températures de décomposition et de cristallisation s'affectent par le pH de milieu réactionnel. Pour un pH presque neutre, ces températures décalent vers des valeurs supérieures par rapport à un pH acide.

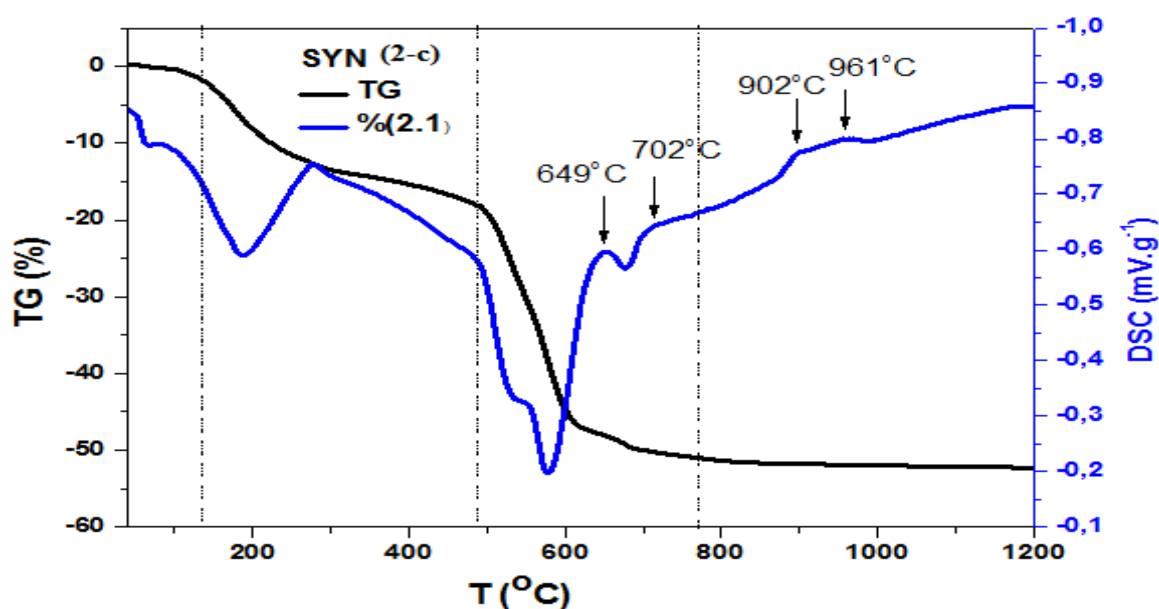


Figure IV.11 : Analyse TG-DSC de la synthèse (2-c).

IV.4. Partie 3 : Effet d'ajout d'un catalyseur base

Dans cette partie, on va ajouter un catalyseur et voir son effet sur le temps de gélification et la formation de la wollastonite. On a utilisé les mêmes conditions de synthèse de l'expérience 2-c. A la fin de synthèse on a ajouté l'ammoniaque 2N.

IV.4.1. Etude de l'hydrolyse et la gélification

Le tableau IV-4 englobe les résultats des valeurs de pH mesurées avant et après l'ajout de l'ammoniaque.

Tableau IV.4 : Variation du pH et le temps de gélification.

	Exp. n° : 2-c	Exp. n° : 3
V(AN) (ml)	9	9
V(Eth) (ml)	26	26
V(Amm) (ml)	-----	6.25
pH avant l'ajout d'ammoniaque	1	1
pH après l'ajout d'ammoniaque	-----	8
t(gélification)	1 h	1 min

On observe bien que l'ajout de l'ammoniaque permet de basculer le pH de 1 (milieu acide) à la valeur 8 (milieu basique). Par conséquent, le temps de gélification a diminué de 1 h à 1 min. on a observé une gélification immédiate du sol. Comme il est déjà mentionné, les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes sont très fortement influencées par le pH du milieu [2,3]. La vitesse d'hydrolyse est maximale pour des pH très acides ou très basiques, mais faible à pH neutre. Inversement, les réactions de condensation ne sont à vitesse maximale que lorsque le pH est autour de 7 à 8. Il est donc possible de faire varier la cinétique de formation d'un gel en modifiant le pH du sol. Notant que dans un milieu acide, l'hydrolyse des groupements éthoxy suivants est de plus en plus difficile puisqu'on remplace un groupement inductif donneur -OR par un autre moins donneur -OH ce qui diminue la stabilisation de la charge du silicium de l'intermédiaire réactionnel. Donc, l'hydrolyse est souvent non totale. Par conséquent, on obtient favorablement des réseaux en deux dimensions, peu réticulés avec présence d'oligomères. La réticulation se fait plus lentement pour obtenir à la fin un gel. En conditions basiques on a directement l'attaque d'un groupement -OH nucléophile sur le silicium électrophile pour former encore une fois un intermédiaire réactionnel mais cette fois chargé négativement. Une fois le premier groupement -OR hydrolysé (fig.IV.12) et remplacé par -OH, la vitesse de réaction augmente grâce à un effet coopératif. En effet chaque groupement -OH rend le silicium central de plus en plus électrophile puisqu'ils sont moins donneurs que les groupements -OR. On a donc souvent hydrolyse totale de tous les groupements. On obtient donc souvent une forte ramification qui entraîne la formation de réseaux en trois dimensions fortement réticulé qui donne lieu à la formation favorable de particules qui peuvent s'agréger et former ensuite un gel. A très fort pH on

obtient des solutions colloïdales. Le mécanisme de ces réactions est décrit ci-dessous (fig. IV.12 et fig. IV.13) [7] :

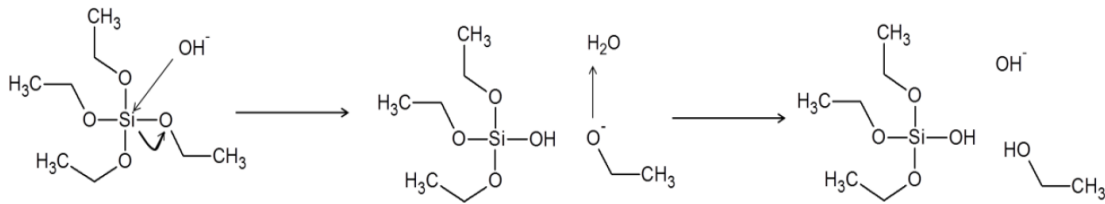


Figure IV.12 : Réaction d'hydrolyse en milieu basique

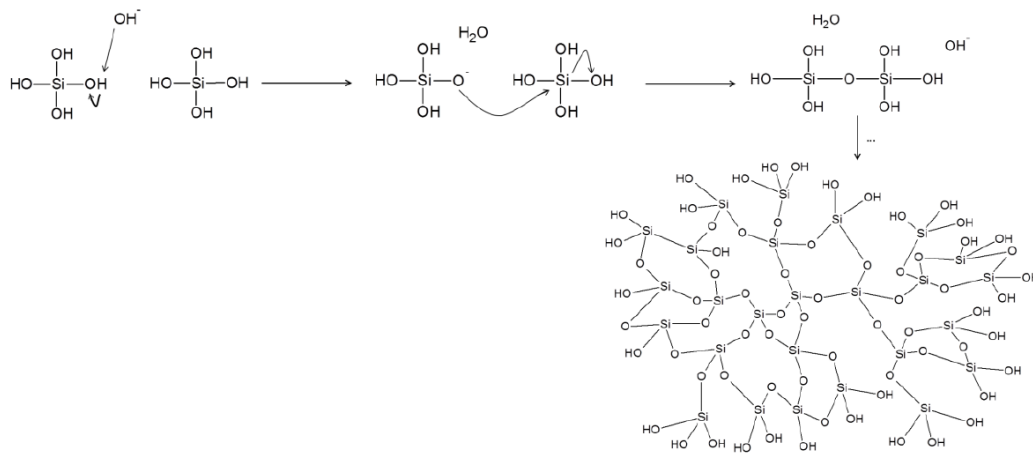


Figure IV.13 : Réaction de condensation en milieu basique

Le taux de substitution de l'atome de silicium central dans la molécule de TEOS atteint sa valeur maximale de quatre. Les réactions de condensation se produisent alors dans les trois directions de l'espace, ce qui conduit à la formation de sphère de silice macroscopique. La viscosité du gel augmente de façon importante et le point de gel est vite atteint, par contact des sphères les unes avec les autres [22]. Donc, cela justifie la gélification instantanée du sol dès l'ajout de l'ammoniaque.

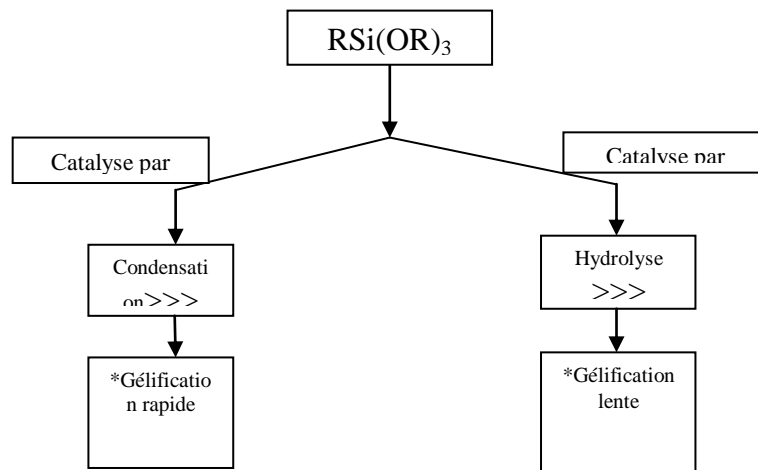


Figure IV.14 : Comparaison de l'effet du catalyseur acide et basique

IV.4.2. Etude structurale par la diffraction RX**IV.4.2.a. DRX à 700 °C**

La figure IV.15 montre les diagrammes RX pour deux échantillons qui ont été préparés et traités à (700 °C) de l'expérience (2-c) (sans ammoniac) et l'expérience (3) (avec l'ammoniac).

Le DRX de l'expérience 3 est différent de celui de l'expérience (2-c). Il montre la présence de la larnite (β -CaSiO₄) comme phase mineure, la Ca-olivine (γ - Ca₂SiO₄) et le carbonate de calcium (CaCO₃) (JCPDS # 00-005-0586) comme phases majeures. Ces résultats sont différents à ceux de S.h. Kenawy et al qui ont observé la formation de la Kilchoanite (Ca₃Si₂O₇) et la Ca-olivine (γ - Ca₂SiO₄) malgré qu'on a utilisé les mêmes produits de synthèse. Peut être la méthode d'ajout de l'ammoniac qui a conduit à cette différence. S.h. Kenawy et al. ont ajoutés l'ammoniac en appliquant des vibrations ultrasons et magnétiques en même temps ce qui a perfectionné le mélange des précurseurs ainsi que le processus de polymérisation. Alors que nous avons utilisé un bain ultrason, ensuite l'agitation magnétique ce qui a conduit à non homogénéité de la distribution des précurseurs et le processus de polymérisation.

IV.4.2.b. DRX en fonction de la température

La figure IV.16 montre les diagrammes de rayons X du gel sec préparé à partir de nitrate de calcium et de TEOS dans l'acide nitrique et l'ammoniac à différentes températures pendant deux heures.

Comme déjà mentionné, le DRX à 700 °C montre à la formation de phases cristallines: Ca-olivine, carbonate de calcium et la larnite en faible ratio. Bien que le DRX à 1100 révèle la formation des phases cristallines : β -wollastonite comme phase dominante, α -wollastonite et la larnite comme phases secondaires. L'intensité des pics caractéristiques de ces phases augmente avec la température reflétant la croissance de leurs degrés de cristallinité.

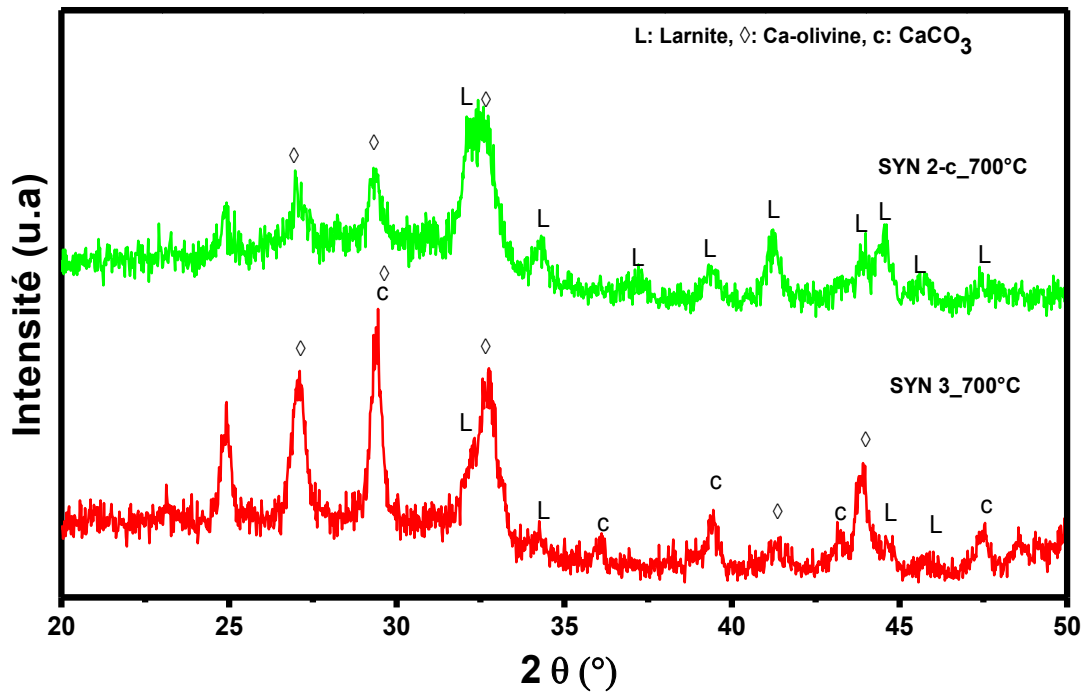


Figure IV.15 : DRX des produits traités à 700 °C des expériences (2-c) et (3).

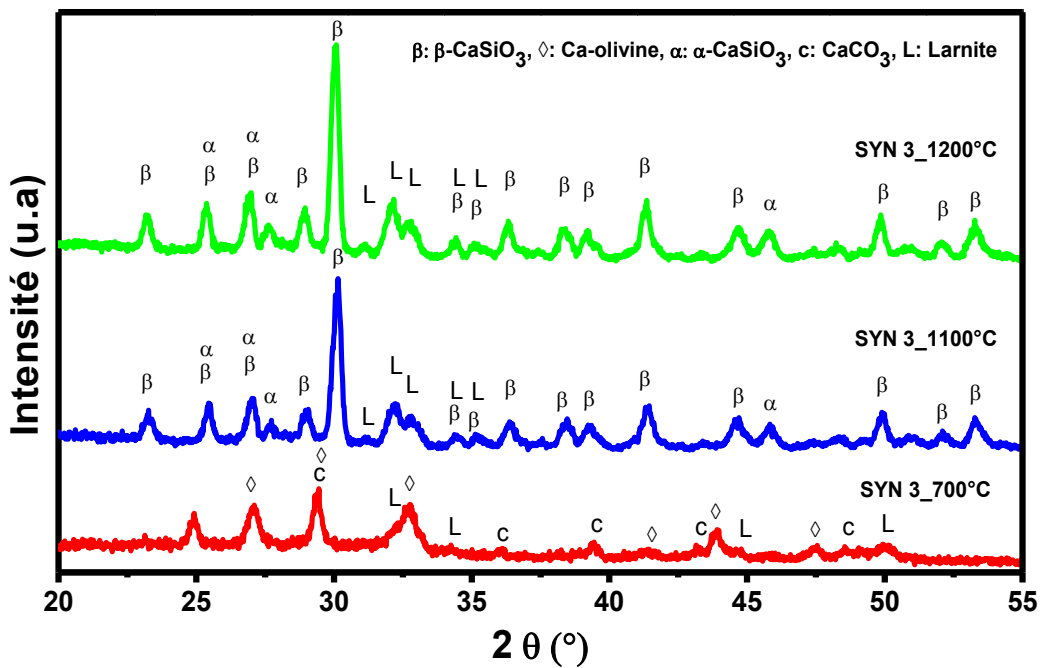


Figure IV.16 : DRX de gel sec de la synthèse (3) en fonction de la température de traitement thermique.

IV.4.3. Etude par TG-ATD

La figure IV. 17 présente les résultats d'analyse TG-ATD de gel sec de la synthèse 11. On peut segmenter ce spectre selon la perte de masse comme suit :

- *De l'ambiante à 139 °C* : une faible perte de masse (≈ 2 %) est aperçue dans ce domaine. Cette perte correspond au départ des produits volatiles résultants de l'hydrolyse de TEOS comme l'eau adsorbé et l'éthanol piégés encore dans le gel sec.

- *De 139 °C à 468 °C* : la perte de masse est remarquable dans ce domaine (≈ 18 %). Elle correspond au départ de l'eau de structure.

- *De 468 °C à 800 °C*: la perte de masse est très importante et elle s'est diminuée encore de presque 35 %. Cette perte correspond à la décomposition des nitrates [15,16] et à la déshydratation des groupes silanol [15,17] ou elle peut être due à la vaporisation ou à la décomposition de groupes organiques formés à cause de l'hydrolyse incomplète de TEOS [18] justifié par la présence d'un petit pic endothermique à 673 °C. La décomposition des nitrates est justifiée par l'apparition d'un seul pic endothermique à 570 °C. Ce résultat est proche de celui de S.H.Kenawy et al. qui ont utilisés un protocole de synthèse semblable au protocole de synthèse (3). La température de fusion et de décomposition des nitrates dans leur travail sont 549 et 565.5 °C, respectivement [27]. On remarque que les deux températures sont proches. Pour cela et avec une vitesse de montée de température de 20 °C/min, on n'a pas pu distinguer les deux températures séparément dans notre travail. Dans ce domaine, on observe deux pics exothermiques à 643 et 694 °C et qui on peut les attribuer à la cristallisation de deux phases cristallines Ca-Olivine et larnite. Rappelons que les résultats DRX reflètent la formation de Ca-olivine et larnite en faible quantité à 700 °C.

- *De 800 à 1200 °C*: dans ce domaine, la masse devienne constante. Un pic endothermique à 864 °C qui peut être attribué à la fusion d'un mélange SiO₂-CaO. Deux pics exothermiques situés à 897 et 1099 °C sont présents dans ce domaine. On peut les attribuer à la formation de β - et α -wollastonite, respectivement.

En comparant les résultats d'analyse TG-DSC de la synthèse 11 aux ceux de la synthèse (2-c) (ou (1-c)), on les trouve similaires. Sauf pour le pic endothermique aux alentours de 674 °C ; il est petit pour la synthèse 11 et remarquable pour les autres synthèses. Cela permet de conclure que l'hydrolyse de TEOS dans la présence d'un mélange des catalyseurs acide et base est presque totale.

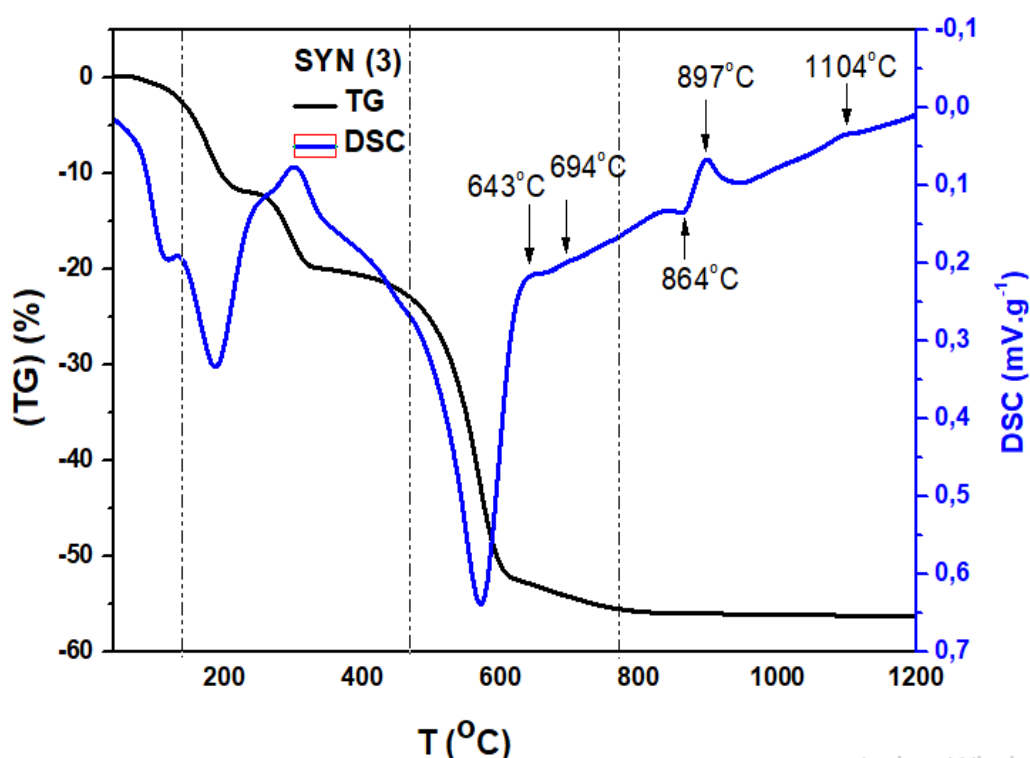


Figure IV-17 : Analyse TG-DSC de la synthèse (3)

Si on compare entre les résultats obtenus de toutes les synthèses, on peut constater que l'utilisation d'un catalyseur acide permet d'améliorer l'hydrolyse du sol. Tandis que le volume du solvant n'affecte pas le processus d'hydrolyse. Il affecte seulement la vitesse de gélification. Plus le volume de solvant diminue, plus le temps de gélification diminue. Bien que ce soit mieux d'être le milieu solvant un mélange de l'eau distillée et l'éthanol ; mais à condition que le volume de l'éthanol soit très supérieur à celui de l'eau distillée. Car cela permet d'avoir le wollastonite de même proportion que la larnite. Mais de préférence d'ajouter un deuxième catalyseur base au sol dilué dans un milieu acide. Cela a permis d'avoir le wollastonite plus que la larnite qui était présente en faible ratio.

L'analyse TG-ATD a permis de déterminer les températures de décomposition des nitrates qui étaient dans le domaine de température 550-600 °C. Ainsi, elle a permis de déterminer les températures de cristallisation des phases cristallines formées au cours des traitements thermiques. D'après ces résultats, on constate que la voie sol-gel permet la formation de la wollastonite à basse température par rapport à la voie solide qui demande l'utilisation des hautes températures.

Références

- [1] D. Gallagher, T.A. Ring, *J. Chimia*, Vol. 39, pp. 739-743 (2007).
- [2] J. Cihlar, *J. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 70, pp. 239-251 (1993).
- [3] A.M. Gadalla, S.J. Yun, *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 143, pp. 121-132 (1992).
- [4] S.K. Young, *J. Army Research Laboratory*, Vol. 2650, pp. 1-14 (2002).
- [5] C.J. Brinker, *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 100, pp. 31-50 (1988).
- [6] A.V. McCormick, N. P. Thompson, J. Sanchez, C.W. Macosko, *J. Macromolecules*, Vol. 28, pp. 6471-6476 (1995).
- [7] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *J. Prog. Solid St. Chem.*, Vol.18, p.259(1988).
- [8] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non-Crystal. Solids*, Vol. 100, pp. 65-76 (1988).
- [9] E.R. Pohl, F.D. Osterholtz, *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, Edition: G. Kruma and H. Ishida, Plenum, New-york, 1985) p. 157.
- [10] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Edition: Addison-Wesley (1978).
- [11] R.G. Ribas, T.M.B. Campos, V.M. Schatkoski, B.R. C de Menezes, T.L.d.A. Montanheiro, G. P. Thim, *J. Ceramics International*, Vol. 46, pp. 6575-6580 (2020).
- [12] W Xia, Jiang Chang, *J. Materials Letters*, Vol. 61, pp. 3251-3253 (2007).
- [13] I. Izquierdo-Barba, A.J. Salinas, M. Vallet-Regí, *J. Biomed. Mater. Res*, Vol. 47, pp. 243-250 (1999).
- [14] A.Oki, B.Parveen, S. Hossain, S. Adeniji, H. Donahue, *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 69, pp. 216-243 (2004).
- [15] R.L. Siqueira, L.C. Costa, M.A. Schiavon, D.T. De Castro, C. Andréa, R. Oscar, P. Edgar, *J. Sol. Gel Sci. Technol.*, Vol.17, pp. 1-8 (2017).
- [16] D. Baciú, J. Simitzis, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, Vol. 9, pp.3320-3324 (2007).
- [17] A. Beran, D. Voll, H. Schneider, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 21, pp. 2479-2485 (2001).
- [18] E.C.d.O. Nassor, L.R. Ávila, P.F.d.S. Pereira, K.J. Ciuffi, P.S. Calefi, E.J. Nassar, *J. Materials Research*, Vol. 14, pp. 1-6 (2011).
- [19] E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 87, pp. 185-198 (1986).
- [20] Z. C. Zhai, S. Peng, C. Han, Y. Kinetic, *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 53, pp. 13598-13609 (2014).
- [21] I. Yevchuk, O.Demchyna, V.Kopylets, Z. Koval, H. Romaniuk, *J. Chem. Technol*, Vol. 8, pp. 147-155 (2014).

- [22] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Edition : Academic Press Limited, London, UK (1990).
- [23] S. Yuvaraj, L. Fan-Yuan, C. Tsong-Huei, Y. Chuin-Tih, J. Phys. Chem. B, Vol. 107, pp. 1044-1047 (2003).
- [24] F. Wang, M.S. Li, Y.P. Lu, Y.X. Qi, J. Mater. Lett., Vol. 59, pp. 916-919 (2005).
- [25] R. Legros, N. Balmain, G. Bonel, J. Tissue Inter., Vol. 41, pp. 137-144 (1987)
- [26] W. Suchanek, M. Yoshimura, Mater. Res., Vol. 13, pp. 94-117 (1998).
- [27] S.H. Kenawy , F. Ali Ashraf , E.M.A. Hamzawy, H. Beherei, J. Inter. Ceram. , Vol. 59, pp. 274-280 (2010).

Conclusion générale

Conclusion générale

La chose la plus importante à retenir de cette recherche est la préparation de la wollastonite de formule chimique (CaSiO_3), préparée à partir de nitrate de calcium tétrahydraté et de tétraéthyl orthosilicate (TEOS) comme précurseurs de Ca et Si, respectivement.

C'est un type métallique du groupe silicate. Ses principales propriétés sont la biocompatibilité, la bioactivité et la conduction osseuse, ce qui ouvre un large éventail d'applications telles que la biomédecine et la dentisterie. Ainsi, elle a d'autres applications comme son utilisation comme fondant dans la coulée de l'acier et dans la production de peintures et de revêtements. En plus, elle est utilisée dans la production de plastiques. Rappelons que la wollastonite peut être produite industriellement selon différentes méthodes.

Dans ce travail, des échantillons de wollastonite ont été préparés par le procédé sol-gel dont le but de dévoiler l'effet de chacun des paramètres suivants:

- l'effet du volume de solvant en présence d'un catalyseur acide.
- l'effet de type de solvant en présence du catalyseur acide ou non.
- l'effet de l'ajout d'un catalyseur base (ammoniaque).

Rappelez-vous que les échantillons ont été traités pendant 2 heures à: 700, 1100 et 1200 °C pour vérifier la formation de wollastonite.

L'étude des produits synthétiques a été réalisée à l'aide de deux méthodes analytiques: TG-ATD et DRX. Les résultats expérimentales obtenus ont montrés que:

- le volume de solvant n'affecte pas le processus d'hydrolyse, mais il accélère le phénomène de gélification. En plus, aucun changement structural a été observé en variant le volume de solvant.
- l'eau distillée est un mauvais solvant pour l'hydrolyse de TEOS et il ne permet pas la formation de la wollastonite même en le mélangeant avec l'éthanol. L'utilisation de l'eau distillée seule ne permet pas la gélification du sol. Tandis que son utilisation avec l'ajout de l'éthanol permet seulement la formation de larnite et non de la wollastonite.
- le milieu acide soit le solvant est l'eau distillée ou un mélange de l'eau distillée et l'éthanol permet la formation de la wollastonite accompagnée de la larnite comme des phases majeures.
- l'utilisation d'un catalyseur base en addition au catalyseur acide permet la formation de la wollastonite comme phase majeure et la larnite comme phase mineure.

L'analyse TG-ATD a permis de déterminer les températures de décomposition des nitrates qui étaient dans le domaine de température 550-600 °C. Ainsi, elle a permis de déterminer les températures de cristallisation des phases cristallines formées au cours des traitements thermiques. D'après ces

résultats, on constate que la voie sol-gel permet la formation de la wollastonite à basse température par rapport à la voie solide qui demande l'utilisation des hautes températures.

D'après les résultats obtenus, on a réussi à aboutir aux conditions optimales pour préparer wollastonite à partir de nitrate de calcium et TEOS.

Résumés

تحضير الولاستونيت بطريقة سائل-هلام

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير ولاستونيت بطريقة سائل - هلام من خلال دراسة تأثير عدة عوامل على تكوينه. هذه العوامل هي:

- تأثير حجم المذيب في وجود محفز حامضي (حمض النيتريك).

- تأثير نوع المذيب في وجود الحامض المحفز أم لا.

- تأثير إضافة محفز قاعدي (الأمونيا).

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ما يلي:

- لا يؤثر حجم المذيب على عملية التحلل المائي ولكنه يسرع من ظاهرة تكوّن الهلام.

- الوسط الحمضي في حالة المذيب عبارة عن ماء مقطر أو خليط من الماء المقطر والإيثانول يسمح بتكوين ولاستونيت مصحوبًا بالارنيت كأطوار رئيسية.

- يسمح استخدام محفز قاعدي بالإضافة إلى المحفز الحمضي بتكوين ولاستونيت كطور رئيسية والارنيت كطور ثانوي.

بناءً على النتائج التي تم الحصول عليها ، تم الحصول على الشروط المثلى لتحضير ولاستونيت من نترات الكالسيوم و TEOS

الكلمات المفتاحية : ولاستونيت ، سائل - هلام ، TEOS ، نترات الكالسيوم.

Synthèse de wollastonite par voie sol-gel

Résumé

Le but de ce travail est la synthèse de wollastonite par voie sol-gel en étudiant l'effet de plusieurs facteurs sur sa formation.

Ces facteurs sont :

- l'effet du volume de solvant en présence d'un catalyseur acide (acide nitrique).
- l'effet de type de solvant en présence du catalyseur acide ou non.
- l'effet de l'ajout d'un catalyseur base (ammoniaque).

Les résultats obtenus ont montrés que :

- le volume de solvant n'affecte pas le processus d'hydrolyse mais il accélère le phénomène de gélification,
- le milieu acide soit le solvant est l'eau distillée ou un mélange de l'eau distillée et l'éthanol permet la formation de la wollastonite accompagnée de la larnite comme des phases majeures,
- l'utilisation d'un catalyseur base en addition au catalyseur acide permet la formation de la wollastonite comme phase majeure et la larnite comme phase mineure.

D'après les résultats obtenus, on a réussi à aboutir aux conditions optimales pour préparer wollastonite à partir de nitrate de calcium et TEOS.

Mots clés : wollastonite, sol-gel, TEOS, nitrate de calcium.

Sol-gel Synthesis of wollastonite

Abstract

The aim of this work is the synthesis of wollastonite by the sol-gel route by studying the effect of several factors on its formation. These factors are:

- the effect of the volume of solvent in the presence of an acid catalyst (nitric acid),
- the effect of the type of solvent in the presence of the acid catalyst or not,
- the effect of adding a base catalyst (ammonia).

The obtained results showed that:

- the volume of solvent does not affect the hydrolysis process but it accelerates the gelation phenomenon,
- the acidic medium when the solvent is distilled water or a mixture of distilled water and ethanol allows the formation of wollastonite accompanied by larnite as major phases,
- the use of a base catalyst in addition to the acid catalyst allows the formation of wollastonite as a major phase and larnite as a minor phase.

Based on the obtained results, optimal conditions have been obtained for preparing wollastonite from calcium nitrate and TEOS.

Key words: wollastonite, sol-gel, TEOS, calcium nitrate.