

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : chimie inorganique appliquée
Par :

BOUDJEMEL Azza

THÈME

**Comportement des nanoparticules de silice dans des solvants
apolaires**

Soutenu devant :

<i>BATANA Fatima Zohra</i>	<i>MCB</i>	<i>Présidente de jury</i>
<i>TAOUTI Mohamed Benabdallah</i>	<i>Pr</i>	<i>Examineur</i>
<i>ZOUKEL Abdelhalim</i>	<i>MCA</i>	<i>Promoteur</i>
<i>Boulerba Djillali</i>	<i>ING.rech</i>	<i>Co- promoteur</i>

Année universitaire : 2020-2021

REMERCIEMENTS

Nous remercions tout d'abord **ALLAH**, le tout-puissant de nous donner la force et la patience pour accomplir ce travail.

Nos remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin avec leurs conseils ou avec leurs encouragements à l'accomplissement de ce travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères reconnaissances et remerciements à **M. ZOUKEL Abdelhalim et Djilali Bouloubaa** d'avoir accepté de nous encadrer et de diriger nos travaux.

Une pensée particulière pour **M. BATANA Fatima Zohra** pour sa bonne humeur, pour de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Nous remercions également le membre du jury **M. TAOUTI Mohamed Benabdallah** d'avoir rapporté ce travail, et de l'avoir examiné.

Merci beaucoup à mon ami et professeur **Melle Maria Abdellaoui** pour son soutien et son aide

Nous remercions tous le personnel de laboratoire **PTAPC LAGHOUAT**

Nous remercions tous le personnel de l'université d'Amar TELIDJI de Laghouat, Nos remerciements vont particulièrement aux enseignants et administrateurs du département des sciences de la matière.



Dédicace

*Je dédie ce mémoire à mes chers parents, Que nulle dédicace ne
Puisse exprimer ce que je leurs dois, pour leurs bienveillances,
Leurs affections et leurs soutien trésors de bonté, de générosité. A
Mes chers frères et sœurs, En témoignage de mes sincères
Reconnaisances pour les efforts qu'ils ont. Consentis pour
L'accomplissement de mes études. Je leurs dédie ce modeste
Travail en témoignage de mon grand A tous mes amis pour leurs
Aide et leurs soutien moral durant l'élaboration du travail de fin
D'études. A toute ma famille. A tous ceux qui m'aiment, un grand
Merci à tous.*



TABLE DE MATIERES

REMERCIEMENTS.....	i
LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES SCHEMAS	viii
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Rappels bibliographiques.....	2
I.1 Introduction	2
I.2 Silice (SiO ₂).....	2
I.2.1 Silice naturelle	3
I.2.2 Silice synthétique	4
I.2.3 Différents types de silices synthétiques.....	4
I.3 Description et caractérisation des produits utilisés.....	7
I.3.1 Silice fumée	7
I.3.2 Solvants	10
I.4 Méthodes et techniques de caractérisations.....	11
I.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	11
I.4.2 Méthode Brunauer Emmett et Teller (BET)	13
I.4.3 Equipement de préparation	15
Chapitre II : méthodologie expérimentale.....	16
II.1 Introduction	16
II.2 Première partie	16
II.2.1 Etude de l'interaction entre solvant/silice :	16
II.2.2 L'effet du solvant sur la silice	16
II.3 Deuxième partie.....	18
II.3.1 Quantification des solvants résidus à la surface de la silice.....	18
II.3.2 Discussion	22
II.4 Troisième partie	22
II.4.1 L'agrégation -l'agglomération	22
II.4.2 La dispersion de la silice fumée (BET)	23
II.4.3 Discussion.....	25
CONCLUSION GENERALE	26

REFERENCES..... 28

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I. 1 : Quelques formes de silice à l'état naturelle: Roches (a); Sables (b); Plante (c); Organisme marin (d).....	4
Figure I. 2: Structure de silice : a) Cristalline ; b) Amorphe.....	5
Figure I. 3: Schéma fonctionnel de fabrication de la silice fumée.....	8
Figure I. 4: Répartition des différentes applications pour la silice synthétique.....	9
Figure I. 5: Spectre IRTF de la silice utilisée.....	10
Figure I. 6: Diffractogramme de la silice utilisée.....	11
Figure I. 7 : Photographie d'ATG SETARAM.....	12
Figure I. 8: l'Analyse de BET : Brunauer-Emmett-Teller.....	14

Chapitre II

Figure II. 1: Montage expérimental de la préparation d'échantillons.....	18
Figure II. 2 : Formes de la silice dans les solvants: (a) Xyl (gel) ; (b) Tol (gel); (c) Dio(gel).....	19
Figure II. 3: Les deux formes de silice dispersées dans un solvant: Sol et Gel.....	19
Figure II. 4: Montage expérimental de la préparation d'échantillons.....	20
Figure II. 5: Photos des expérience II obtenus : Xylène ; Toluène ; Dioxane1-4.....	20
Figure II. 6: Réaction de déshydratation et déshydroxylation.....	21
Figure II. 7 : Thermogrammes ATG du : : SiO ₂ /Xylène , SiO ₂ /Toluène , SiO ₂ /Dioxane1-4.....	22
Figure II. 8: Montage expérimental de la préparation d'échantillons.....	24
Figure II. 9: les courbes silice brute(a) , xylène(b) ,toluène(c) représentative des Résultats de (BET).....	25

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1: Composition chimique type de la silice fumée [P.C. Aitcin et al., 1994]	7
Tableau I.2: Quelques propriétés des solvants utilisés	11
Tableau I. 3: Domaines d'application et points forts (ATG).....	13
Tableau I. 4: Domaines d'application et points forts (BET)	15

Chapitre II

Tableau II. 1: résumant les résultats de l'expérience 01	18
Tableau II. 2: Quantités de l'eau et les solvants résiduels sur la surface de SiO ₂	22
Tableau II. 3: résumant les résultats de l'expérience 02	26

LISTE DES SCHEMAS

Chapitre II

Schéma II. 1: Phénomènes d'agglomération et d'agrégation des particules	23
---	----

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Dio	Dioxane1-4
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
Nps	Nanoparticule
Tol	Toluène
Xyl	Xylène

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui les charges inorganiques à l'échelle nanométrique ont joué un rôle clé dans le développement des matériaux hybrides, ces charges jouent le rôle de renfort et permettent d'améliorer les propriétés thermiques, mécaniques, optique et électrique de la matrice organique ou métallique.

L'un des nanocharges très utilisées est la silice fumée. Cette matière est utilisée dans multiple domaines comme (les médicaments, les produits cosmétiques, les peintures, le verre...) ...

L'objectif spécifique de ce travail est d'étudier le comportement des nanoparticules de silice dans les solvants apolaires ; En observant les phénomènes suivants : agrégation et dispersion au milieu de la solution ; La différence réside dans leur taille, la chimie de surface, le type d'interaction particule/particule et l'interaction particule/solvant.

Pour rendre compte des travaux menés au cours de ce travail et des résultats obtenus, nous avons divisé cette thèse en deux chapitres :

Le premier chapitre :

Présentera d'une part la description des matériaux utilisés, leurs propriétés relevées dans la littérature et d'autre part la caractérisation de ces produits pour identifier la chimie de surface, les groupement actives, la morphologie et la stabilité thermique de silice utilisée. Décrira aussi les différentes techniques utilisées pour la caractérisation structurale et thermique des matériaux préparés tel que, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Le deuxième chapitre : présentera l'étude du comportement réactionnel et thermique des nanoparticules de silice dans les solvants utilisés. L'étude consacrera à comprendre les effets des solvants utilisés sur l'état de dispersion des nanoparticules de la silice dans les solvants, les interactions particule/particule, l'interaction particule/solvant, la chimie de surface, la stabilité thermique, le comportement morphologique de la silice.

La conclusion générale : rassemblera les principaux résultats et les perspectives envisagées pour une poursuite potentielle de ce travail.

Chapitre I

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter, d'une part les matériaux utilisés dans cette étude, leurs propriétés relevées dans la littérature et d'autre part la caractérisation analytique de ces produits pour identifier la chimie de surface, les groupement actifs, la morphologie et la stabilité thermique du solvant et de silice utilisée.

Nous allons montrer les différentes techniques utilisées pour étudier le comportement de nanoparticules de silice dans des solvants apolaires ; à travers le suivi des phénomènes suivants : agrégation et dispersion en milieu solution ; variation de leur taille ; la chimie de leur surface et le type d'interaction particule/particule et particule/ solvant.

- Le comportement thermique a été analysée par l'analyse thermogravimétrique (ATG)
- Le comportement nanoparticule de silice fumée dans les solvants apolaire (les pores de silice) a été analyse par l'analyse (BET).

I.2 Silice (SiO₂)

Malgré sa formule chimique simple SiO₂, dont l'unité structurale est le tétraèdre SiO₂, la silice peut se présenter sous différentes variétés naturelles ou synthétiques. Généralement, on la trouve sous forme cristalline mais on peut également la trouver à l'état amorphe (non cristallisé). La silice cristalline est dure, chimiquement inerte et présente un point de fusion élevé. Ce sont des qualités recherchées pour diverses applications industrielles.

La silice est un minéral très dur, blanc ou transparent qui peut se présenter sous différentes variétés naturelles ou synthétiques. La terminologie commune de silice SiO₂ s'applique à plusieurs composés chimiques solides, elle peut être soit naturelle ou bien synthétique, dont l'unité structurale est le tétraèdre SiO₂ et toutes les formes de silice contiennent des liaisons Si-O-Si qui sont les plus stables de toutes les liaisons Si-X[1]

Classification et caractérisation des silices

La silice (dioxyde de silicium) est le nom donné à un groupe de minéraux composés de silicium et d'oxygène, les deux éléments les plus abondants de l'écorce terrestre ; en effet, la silice représente plus de 60 % en masse de l'écorce terrestre. Dans la nature, elle se présente sous des formes variées : roches sédimentaires, roches métamorphiques et roches magmatiques. La silice occupe, parmi les oxydes, une place exceptionnelle en raison notamment de ses propriétés cristalochimiques, de ses modes de genèse et de par à son importance pétrographique (Figure I.1)[1]



Figure I.1: Quelques formes de silice à l'état naturelle : Roches (a) ; Sables (b) ; Plante (c) ; Organisme marin (d).

I.2.1 Silice naturelle

La silice existe à l'état libre sous forme cristalline ou amorphe et à l'état combiné sous forme de silicates. Dans la quasi-totalité de ses formes, elle apparaît comme le modèle le plus simple des tectosilicates : une charpente tridimensionnelle faite de tétraèdres SiO_2 liés les uns aux autres par leurs sommets, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, d'où la formule globale SiO_2 [1]. Cet agencement lui procure une structure ordonnée (figure I.2). On connaît actuellement huit formes cristallisées de silice anhydre :

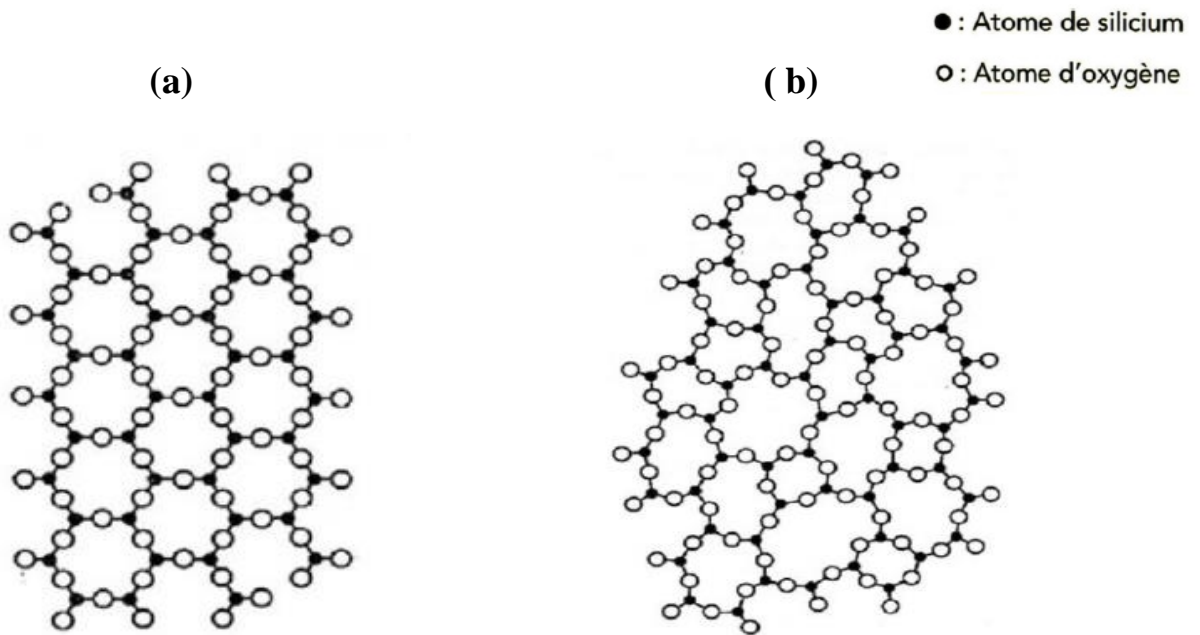


Figure I.2: Structure de silice : a) Cristalline ; b) Amorphe

I.2.2 Silice synthétique

Les silices synthétiques sont majoritairement produites sous forme amorphe au contraire des silices naturelles qui sont sous forme cristalline. Elles ont ainsi une surface spécifique de l'ordre de 30 jusqu'à 800m²/g et une surface active beaucoup plus importante que les silices cristallines, ceci confère des propriétés de surface intéressantes, notamment en termes de réactivité ou des interactions physico-chimiques[2]

I.2.3 Différents types de silices synthétiques

Les différents types de silices de synthèse sont classés suivant leur mode de préparation.

Les silices de pyrohydrolyse

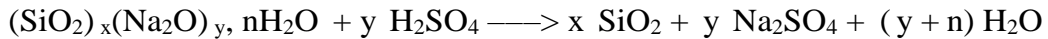
Elles sont formées par hydrolyse de SiCl₄ à 1000°C selon la réaction



Ces silices sont de très haute pureté (99.7 %), et présentent un faible caractère hydrophile (pas de microporosité). Elles sont utilisées pour renforcer les élastomères silicones.

Les silices précipitées

Elles représentent 80 % de la production mondiale des silices amorphes synthétiques. Elles sont obtenues par action d'un acide (principalement H_2SO_4 , mais aussi HCl , CO_2 ...) sur une solution de silicate de sodium (de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 3.5). Le pH est maintenu à une valeur supérieure à 7, la concentration de la solution est de 40 à 150 gde SiO_2 par litre.



Le silicate de sodium est préparé soit par fusion alcaline (avec Na_2CO_3) à 1050 – 1100°C du sable naturel, soit par attaque à 180 - 220°C du sable par la soude.

Le silicate de sodium est également utilisé dans les détergents, le collage des cartons ou encore pour la préparation des zéolithes.

Les silices précipitées sont principalement utilisées dans le renforcement des élastomères, ceci en remplacement des noirs de carbone qui présentent l'inconvénient de laisser des traces (noires). On les retrouve également dans les pneumatiques (pneus verts), en association avec le noir de carbone jusqu'à 50-50, où elles diminuent de 30 % leur résistance au roulement et ainsi entraînent une consommation moindre d'essence de 4.5 %. Leur adhérence au caoutchouc est assurée par un organosilane. Des pneus ne contenant que de la silice à la place du noir de carbone peuvent être colorés dans la masse.

Dans les dentifrices, elles apportent leur pouvoir polissant et nettoyant et permettent de régler la rhéologie des pâtes. De plus, grâce à leur pouvoir d'adsorption (elles peuvent adsorber 2 fois leur masse de liquide), elles sont utilisées comme support de liquides visqueux et hygroscopiques afin de les transformer en poudre sèche (vitamines A et E...). En fixant l'humidité, elles s'opposent à la prise en masse de poudres (antimottage) et ainsi sont utilisées comme fluidifiant du sel de table, de la poudre de café, du sucre glace...

Elles sont également utilisées dans la fabrication de papiers spéciaux : comme couche barrière pour éviter la pénétration du solvant de l'adhésif dans le papier des étiquettes autocollantes. Elles sont aussi utilisées comme activateur des bétons projetés à la place de l'aluminate de calcium.

Le gel de silice

Le gel de silice est obtenu de la même façon que les silices précipitées mais à pH inférieur à 7. La suspension d'hydrogel formé est filtrée, lavée et séchée. Sans frittage on obtient un aérogel, avec frittage, un xérogel. Le gel de silice est très poreux (surface spécifique : de 300 à 1000 m².g⁻¹, diamètre des pores : environ 2.5 nm) et très hydrophile (il peut adsorber de l'eau jusqu'à plus de 40 % de sa masse). La présence de sel de cobalt, qui change de couleur en fonction du taux d'adsorption (anhydre : bleu, hydraté : rose), facilite l'utilisation du gel de silice qui est régénéré par chauffage, à l'air, vers 120°C.

Le gel de silice est utilisé comme agent desséchant dans les laboratoires. L'industrie des dentifrices l'utilise comme abrasif et épaississant[3]

Silice fumée

La silice fumée est un sous-produit de la fabrication du silicium, de différents alliages de Ferro silicium ou de zircone. Durant la réduction de la silice dans l'arc électrique, un composé gazeux, SiO se forme [P.C. Aitcin et *al.*, 1994] et s'échappe vers la partie supérieure du four, il se refroidit, se condense et s'oxyde sous forme de particules ultrafines de silice SiO₂. Ces particules sont récupérées dans un système de dépoussiérage. D'un point de vue chimique, la silice fumée est essentiellement composée de silice (Tableau I. 1). Les fumées de silice produites durant la fabrication de silicium contiennent en général plus de 90% de SiO₂[1]

Tableau I. 1 : Composition chimique type de la silice fumée [P.C. Aitcin et *al.*, 1994]

Composés	Fumée de silice
SiO ₂	93.7
Al ₂ O ₃	0.6
CaO	0.2
Fe ₂ O ₃	0.3
MgO	0.2
Na ₂ O	0.2
K ₂ O	0.5
Perte au feu	2.9

I.3 Description et caractérisation des produits utilisés

I.3.1 Silice fumée

La silice fumée est un sous-produit de l'industrie du silicium et des alliages de Ferrosilicium. Ces produits sont fabriqués dans un four à arc, en réduisant le quartz par un apport approprié de carbone, à une température d'environ 2 000 °C. La silice fumée est extraite en surface du four de réduction par des ventilateurs principaux et résulte de la condensation du gaz SiO_2 , intermédiaire réactionnel du procédé de carbo-réduction. Elle est ensuite récupérée et filtrée dans un filtre à manches, avant d'être densifiée pour en faciliter la manipulation.

La silice fumée est initialement produite sous forme de poudre grise, non-densifiée et principalement composée de particules ultrafines. Ces particules contiennent au moins 85 à 98% de silice SiO_2 amorphe et se présentent sous la forme de microsphères vitreuses dont le Diamètre moyen se situe entre 0,1 et 0,2 μm , Leur surface spécifique varie entre 13 000 et 30 000 m^2/kg , et leur densité se situe entre 2,00 et 2,25 Grâce à sa très grande finesse, sa forte teneur en silice et sa structure essentiellement vitreuse, la silice fumée constitue un produit hautement pouzzolanique , Les différentes préparations fournissent un vaste choix des silices qui possèdent des propriétés très particulières et spécifiques, leurs applications sont nombreuses et variées. Du fait que leurs caractéristiques intrinsèques peuvent être modulées en fonction de la méthode de préparation (Figure I.3)[4]

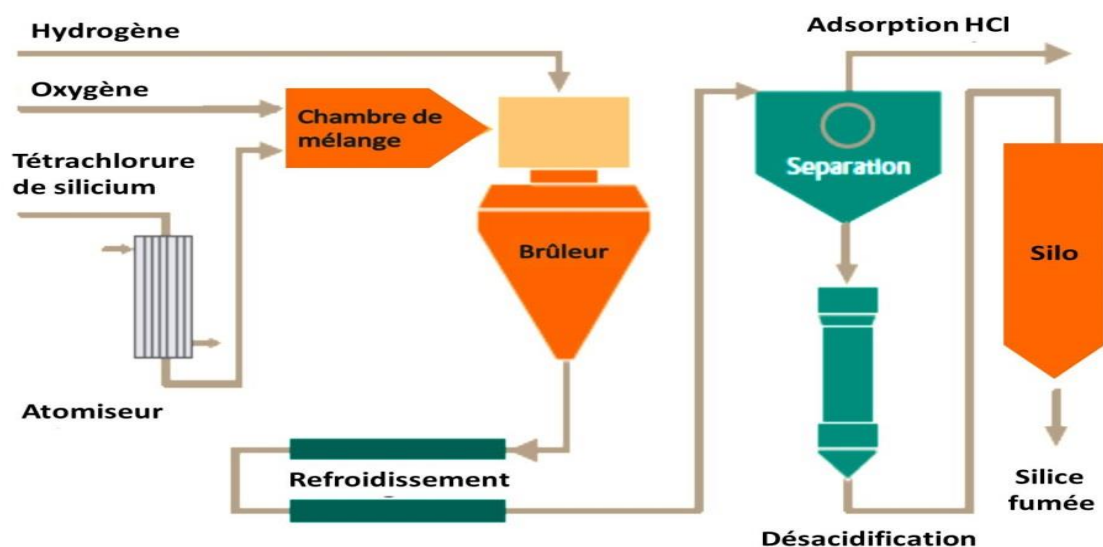


Figure I.3: Schéma fonctionnel de fabrication de la silice fumée[5]

Les silices fumées peuvent être utilisées comme charges pour le renforcement des polymères, agent thixotrope utilisé pour augmenter la viscosité de systèmes liquides, matériaux de base pour la préparation des phases stationnaires en chromatographie, matériau d'isolement, substrats filtrants, supports de catalyseurs et gels optiques[6]

La silice choisie est très utilisée dans l'industrie alimentaire, cosmétique et du pneumatique (Figure I.4). La silice est principalement utilisée pour sa capacité à améliorer les propriétés de brillance des matériaux, comme renfort mécanique ou encore comme agent viscosant. La silice est utilisée pour renforcer les semelles de chaussures de sport, jusque-là le noir de carbone était utilisé mais présentait l'inconvénient de laisser des traces noires sur le sol[7].

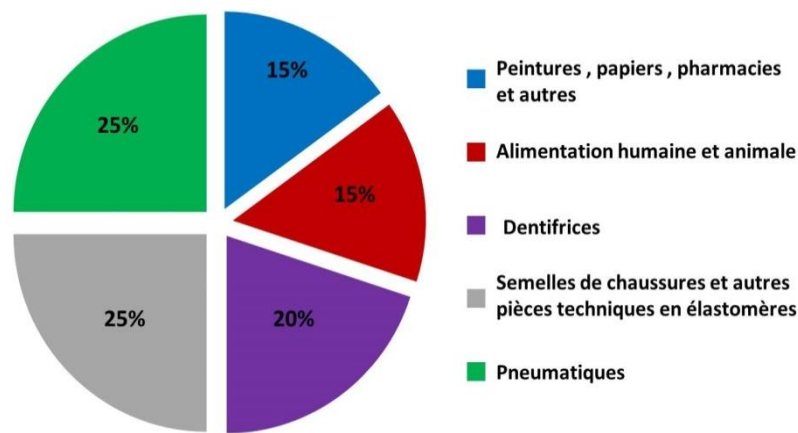


Figure I.4: Répartition des différentes applications pour la silice synthétique[8]

Forme et la taille de silice

Les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit le plus souvent de particules de forme sphérique dont le diamètre est compris entre 7 et 15 nm.

Chimie de surface de la silice

Les particules de silice peuvent être considérées comme des polymères d'acide silicique, constitués de tétraèdres SiO_4 interconnectés. Les groupements chimiques présents sur la surface de la silice jouent un rôle important dans les interactions de la silice avec d'autres composés qui sont essentiellement les groupements silanols (Si-OH) et les groupements siloxane (Si-O-Si).

Afin de caractériser notre silice, nous avons opté à la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements chimiques existant sur la surface de la silice (Figure I.5).

Les bandes d'absorption situées aux $3426,62\text{ cm}^{-1}$, $1634,47\text{ cm}^{-1}$ et $1103,57\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement aux groupements silanes Si-OH, groupement OH de l'eau physioabsorbé et la déformation symétrique de liaison siloxane Si-O-Si. La bande d'absorption à l'environ de $801,62\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la déformation de la liaison Si-O dans le groupement Si-OH des silanols. Le pic situé à $469,48\text{ cm}^{-1}$ est attribué à la déformation de liaison Si-O-Si [5].

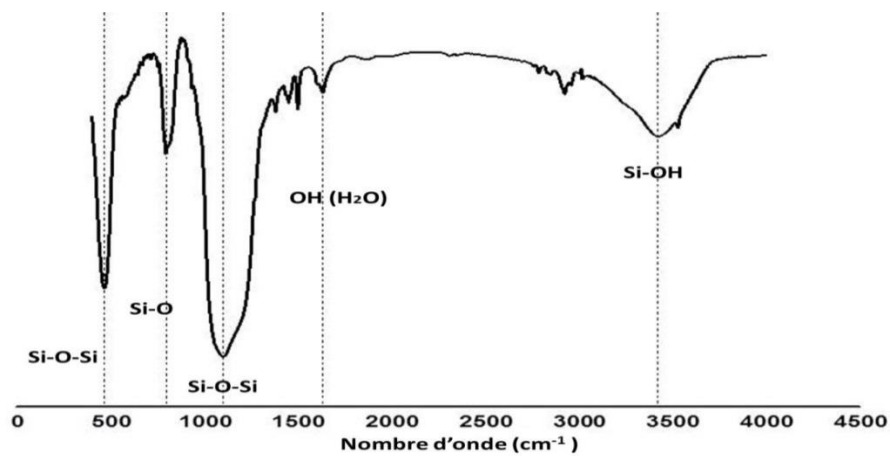


Figure I.5: Spectre IRTF de la silice utilisée

Structure de la silice

Nous avons caractérisé la silice utilisée par la DRX dans un intervalle 2θ compris entre 5 et 60 degrés. Le diffractogramme (Figure I.6) ne présente aucun pic de diffraction net. Cela confirme la nature non cristalline (amorphe) de notre silice.

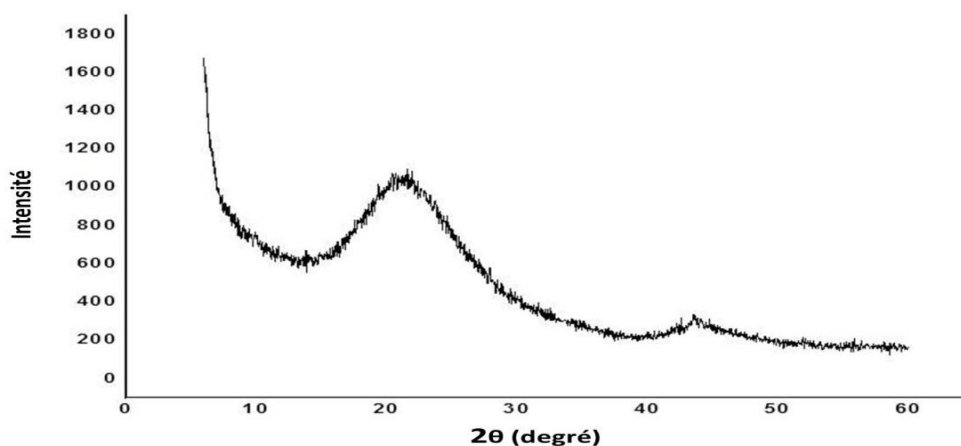


Figure I.6: Diffractogramme de la silice utilisée

I.3.2 Solvants

Les solvants utilisés dans cette étude sont Xylène, Toluène, Dioxane1-4. Classés des solvants apolaire (Xylène, Toluène, Dioxane1-4.

Quelques propriétés de ces trois solvants utilisés sont données dans le tableau suivant.

Tableau I.2 : Quelques propriétés des solvants utilisés

Propriétés	Xylène	Toluène	Dioxane1-4
Polarité	Apolaire	Apolaire	Apolaire
Densité	0,880	0,867	1,033
Point débilitions (°C)	139,1	111	101
Formule chimique	C ₈ H ₁₀	C ₇ H ₈	C ₄ H ₈ O ₂
Indice de réfraction	1,49-1,50	1,49	1,42

I.4 Méthodes et techniques de caractérisations

I.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique permettant de mesurer de très faible variation de masse sous l'action d'un gradient de température. L'utilisation de différents gradients de température permet d'observer les cinétiques de dégradation propres à chacun des constituants. Elle permet d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde.

LABSYS evo est une plateforme d'analyse thermique robuste, ergonomique et très performante. Une gamme complète d'analyseurs thermiques (ATG,ATD et DSC) disposant de deux plages de température distinctes, sélectionnées et optimisées pour différents types d'applications.[9]



Figure I.7: Photographie d'ATG SETARAM

Tableau I.3 : Domaines d'application et points forts (ATG)

Caractéristiques techniques :	Domaines d'application
<ul style="list-style-type: none"> • Ambiante – 1600 °C, pour des mesures exigeantes à haute température et impliquant principalement (mais pas seulement) des matériaux inorganiques tels que des céramiques ou des métaux. - Une balance à échantillon est utilisée en analyse thermique, pour excellent stabilité, reproductibilité et d'exactitude de mesure. - Des cannes de mesure ATG, ATD, DSC et CP. - Atmosphères compatibles : Azote, Hélium, Argon, Oxygène ou air. - Plage de température : Température ambiante jusqu'à 1600 °C. - Exactitude de la température en isotherme : +/- 1 °C. - Vitesse de balayage de température programmable (chauffe et refroidissement) : 0.01 to 100 °C.min⁻¹. - Capacité maximum de la balance : 20 g. - Plage de pesée : +/- 200 mg. - Exactitude de pesée : +/- 0.01 %. - Résolution TG : 0.2 µg ; 0.02 µg. - Canne DSC - Résolution : 0.4 µW / 10 µW en fonction du capteur. - Canne 3D Cp - Exactitude Cp : <2%. - Analyse des Gaz Émis : Couplage MS, FTIR, GC/MS. - 	<p>Des polymères et plastiques (caractérisation, contrôle qualité) et des composés organiques et pharmaceutiques (polymorphisme, pureté, stabilité thermique), des substances inorganiques (déshydratation, transition, décomposition), des métaux (transition)... des matériaux bruts ou transformés.</p>

I.4.2 Méthode Brunauer Emmett et Teller (BET)

La théorie BET est une extension de la théorie de Langmuir (Langmuir, 1918) pour les adsorptions multicouches. Cette nouvelle méthode repose sur plusieurs hypothèses

- L'adsorption est physique et donc régie par les forces de van der Waals.
- Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la Pression de vapeur saturante.
- La physisorption de la première couche est régie selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées.
- Les molécules adsorbées forment une couche qui constitue alors des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
- L'énergie d'adsorption des couches, au-delà de la première, est supposée égale à l'énergie de Liquéfaction du gaz.[10]



Figure I.8: BET Brunauer-Emmett-Teller

Tableau I.4: Domaines d'application et points forts (BET)

Caractéristiques techniques	Domaines d'application
<p>Mesure de la pression</p> <ul style="list-style-type: none"> - Plage de 0 à 950 mm Hg - Résolution Jusqu'à 1×10^{-7} torr (transducteur 0,1 mm Hg) - Précision > 0,15% de la lecture <p>Système de gaz</p> <ul style="list-style-type: none"> - Plage de température ambiante à 450 ° C, incréments de 1 ° C <p>Capacité du système</p> <ul style="list-style-type: none"> - Préparation des échantillons 1 analyse, 2 ports de dégazage <p>Système cryogène</p> <ul style="list-style-type: none"> - Capacité 3 litres Dewar, qui fournit jusqu'à 72 heures d'analyse sans surveillance - Temps d'analyse Temps illimité avec remplissage pendant l'analyse <p>Température de zone froid stable</p> <ul style="list-style-type: none"> - Environnement Veste isotherme pour le contrôle des espaces froids 	<p>Produits pharmaceutiques, Céramique, Adsorbants, Charbons actifs, Noir de carbone, Piles à combustible, Catalyseurs, Peintures et revêtements, Propulseur de projectile, Implants médicaux, Électronique, Cosmétiques, Aérospatiale, Géoscience, Nanotubes, Adhésifs, Alliages, Abrasifs, Carbonates, Ciments, Argiles, Détergents, Les fibres, Films, Les engrais, Filtres, Verre, Additifs alimentaires, Graphite, Minéraux, Papier, Composés de polissage, Polymères, Résines, Sols et sédiments.</p>

I.4.3 Equipement de préparation

Bain marie à ultrasons :

Modèle : Elmasonic P.

Type : Paillasse

Fonction : 3 modes Degas, sweep, pulse.

Application :

- HPLC,
- Industrie,
- Préparation d'échantillons
- par ultrasons,



Balance Analytiques

- Portée maximum : 220g
- Précision d'affichage : 0.01mg



Applications :

Pesage, comptage de pièces, pesage en %, pesage de contrôle, pesée d'animaux/pesage dynamique, remplissage, totalisation/statistiques, formulation, pesée différentielle, détermination de la masse volumique, maintien du pic, calcul du coût des ingrédients, réglage des pipettes, SQC, statistiques

Chapitre II

Chapitre II : méthodologie expérimentale

II.1 Introduction

Ce chapitre décrit la méthode expérimentale avec les étapes suivantes

II.2 Première partie

Nous avons dispersé des quantités égales de silice dans les solvants (Xylène, Toluène et Dioxane1-4) afin d'étudier leurs effets sur les nanoparticules de silice.

II.2.1 Etude de l'interaction entre solvant/silice :

- Dans cette expérience, nous avons dispersé une quantité de silice fumée dans le solvant (Figure II.1)

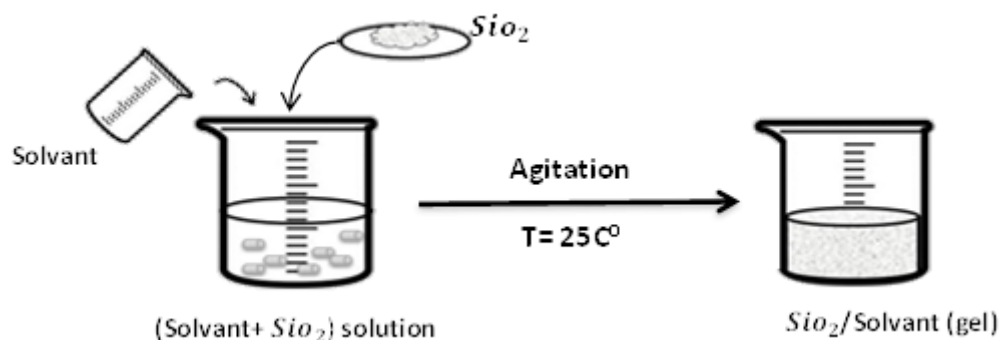


Figure II.1: Montage expérimental de la préparation d'échantillons

Tableau II. 1 : résumant les résultats de l'expérience 01

Les réactions	Produits	Interaction
Silice fumée + xylène	Forme gel	Faible
Silice fumée + toluène	Forme gel	Faible
Silice fumée + Dioxane1-4	Forme gel	Faible

II.2.2 L'effet du solvant sur la silice

Nous avons dispersé des quantités égales de silice dans les solvants (Xylène, Toluène et Dioxane1-4) afin d'étudier leurs effets sur les nanoparticules de silice.

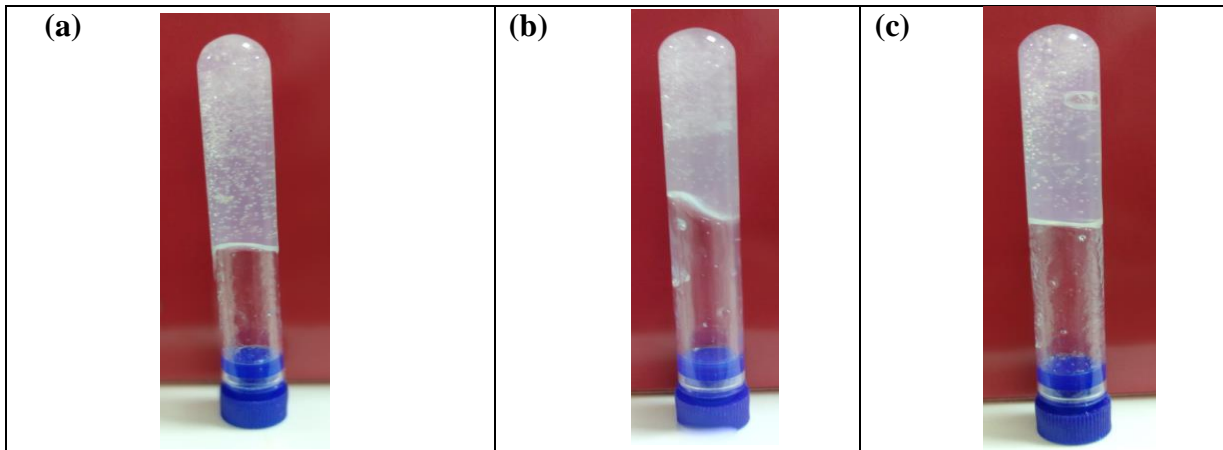
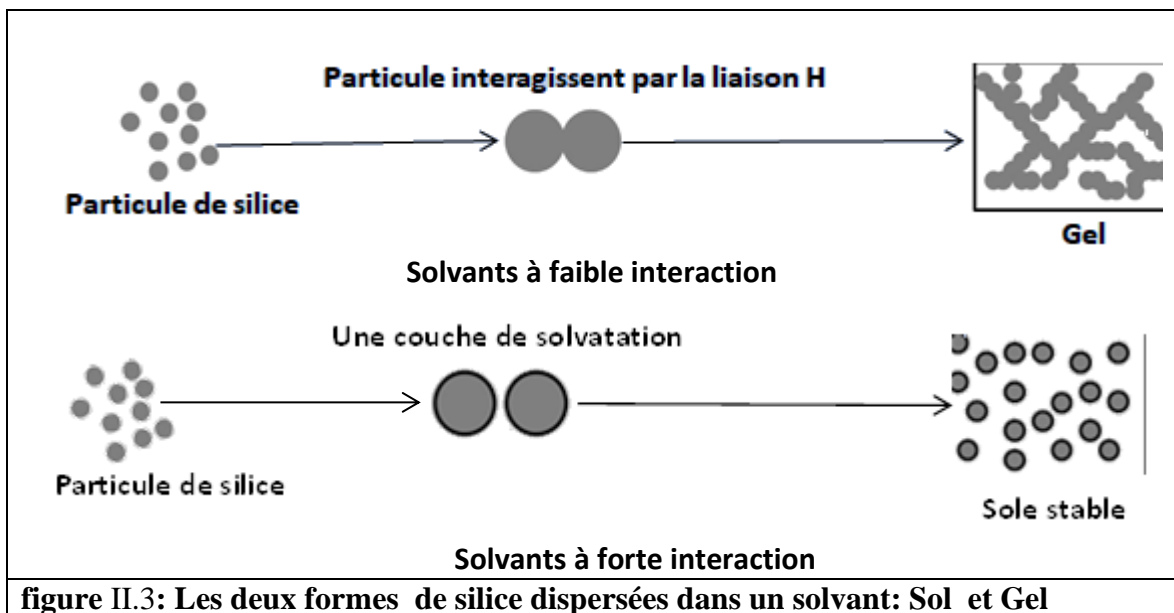


Figure II.2 : Formes de la silice dans les solvants: (a) Xyl (gel) ; (b) Tol (gel); (c) Dio(gel)

La silice dans les trois solvants a donné une forme : la forme gel dans Xylène, Toluène, Dioxydane1-4 (FigureII.2)

Xylène, Toluène, Dioxydane1-4 interagissent faiblement avec la silice, permettant aux particules adjacentes d'adhérer par le biais de liaisons H entre les groupes silanes de surface. Ces liaisons particule-particule conduisent à la forme de gel. La(figureII.3) explique les mécanismes de dispersion la silice dans les solvants.



II.3 Deuxième partie

Cette partie est destinée à déterminer la quantité de solvant restant des échantillons de silice/solvants sur la surface de la silice à l'aide d'une analyse thermogravimétrique (ATG).

II.3.1 Quantification des solvants résidus à la surface de la silice

Dans cette expérience, on ajoute une quantité de silice fumée dans le solvant (Figure II. 4)

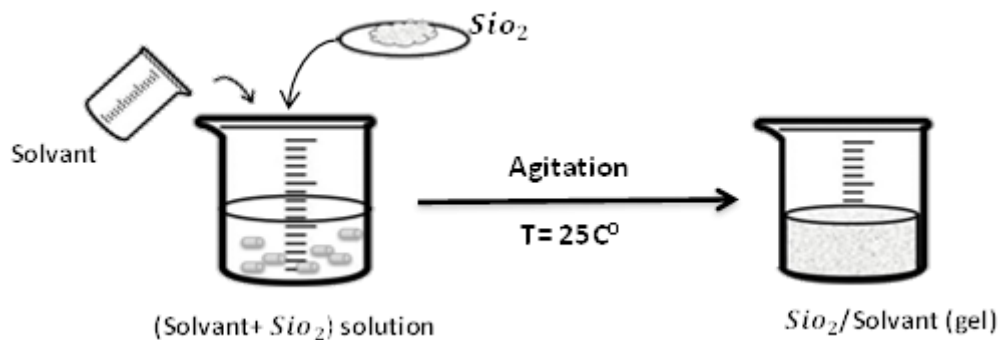


Figure II. 4 : Montage expérimental de la préparation d'échantillons

- On prélève une quantité de ce dernier, on la met dans verre de montre pour s'évaporer et sécher à l'air pendant 9 jours pour assurer le séchage et l'évaporation de la majorité du solvant. (Figure II. 5)

On a immergé des quantités égales de la silice dans les trois solvants utilisés. Les

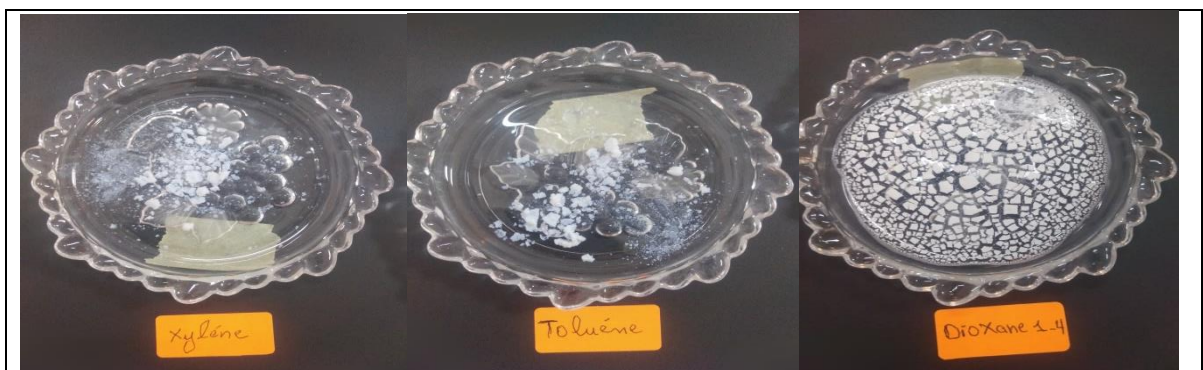


Figure II. 1: Photos des expériences II obtenues : Xylène ; Toluène ; Dioxane 1-4. Les échantillons ont été laissés sécher à l'air ambiant pendant 9 jours, puis nous avons analysé les échantillons thermiquement par ATG pour quantifier les solvants résiduels.

D'abord, Il est important de clarifier certains concepts liés à l'analyse thermique de la silice, tels que les termes de déshydratation et de déshydroxylation qui sont souvent

Confondus dans la littérature (car il est très difficile de séparer les deux processus). La déshydratation c'est la perte de l'eau physisorbée par augmentation de la température jusqu'à 150 à 200°C [11]; tandis que la déshydroxylation représente la condensation de groupements hydroxyles en fonction de la température du 250 à 1000°C[12]. Ces deux processus peuvent être vus dans l'analyse thermique de l'échantillon de silice. La première perte de masse (100-250°C) correspondant à l'élimination de l'eau physisorbée à la surface de SiO₂, la deuxième perte de masse (250-1000°C) correspondant à la condensation de groupements hydroxyles sur la surface SiO₂.

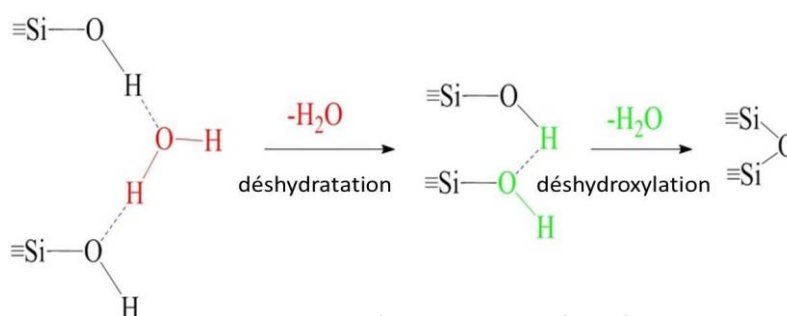


Figure II. 6 : Reaction de déshydratation et déshydroxylation

Ce qui est important pour nous, c'est uniquement l'élimination des solvants, dont leurs points d'ébullition sont inférieurs à 200 °C qui est également l'intervalle de la déshydratation afin de connaître la quantité du solvant retenu par l'échantillon de silice après 9 jours de séchage à l'air. Nous avons effectué une analyse thermogravimétrique (ATG) des échantillons dans un intervalle du 25 à 250°C. Les résultats sont présentés dans le (Tableau II.3) et la (Figure II. 7)

Tableau II.2: Quantités de l'eau et les solvants résiduels sur la surface de SiO₂

Echantillon	Perte de masse (%)
SiO ₂ seule	1,5 (Eau)
SiO ₂ /Xyl	67 (Xyl)
SiO ₂ /Tol	40(Tol)
SiO ₂ /Dio	4(Dio)

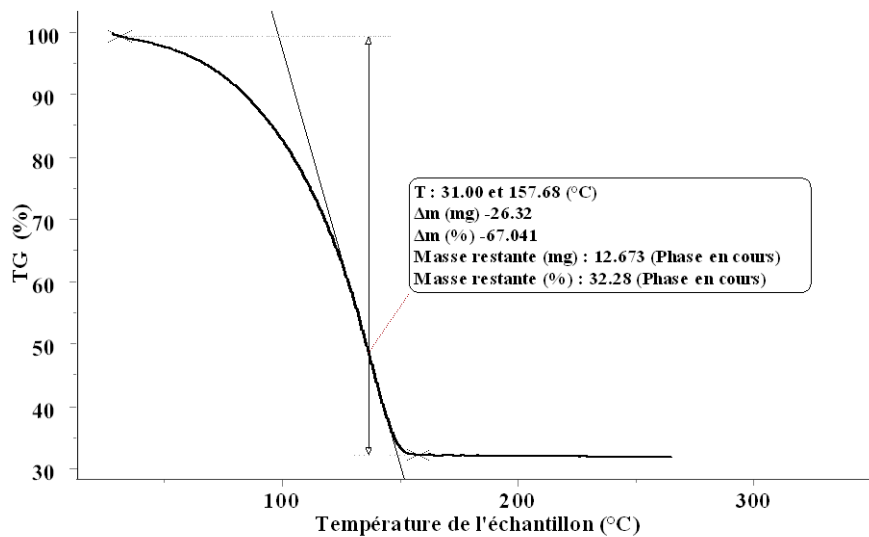


Figure II. 7 : Thermogrammes ATG du : SiO₂/Xylène

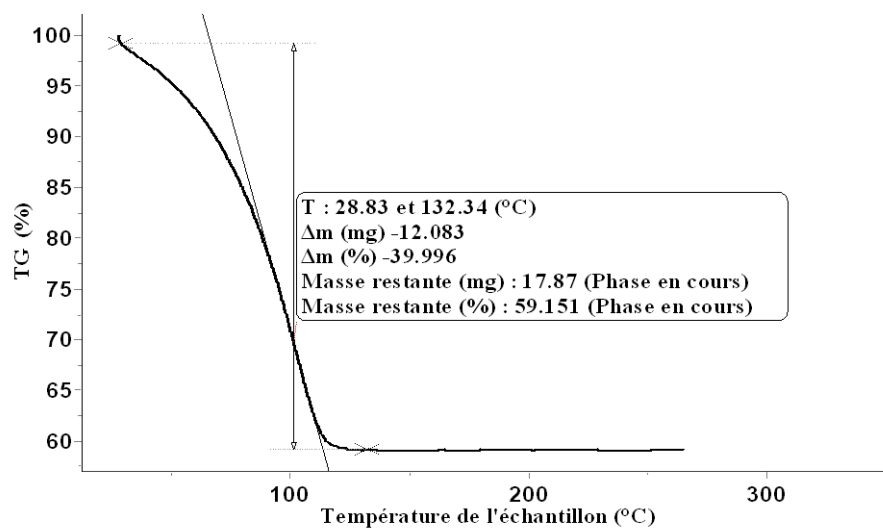


Figure II. 7 : Thermogrammes ATG du : SiO₂/Toluène

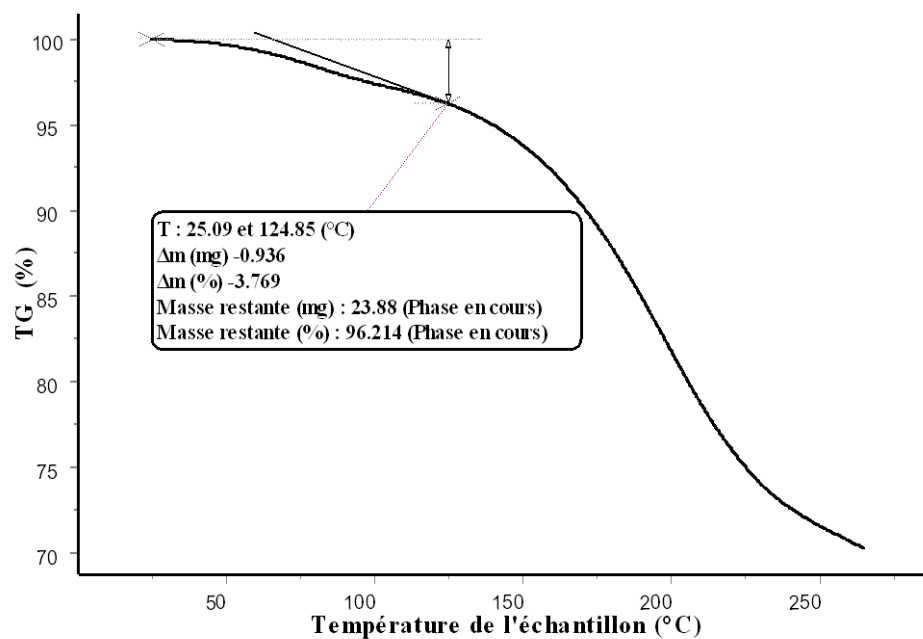


Figure II. 7 : Thermogrammes ATG du : SiO₂/Dioxane1-4

Les résultats obtenus par l'analyse thermogravimétrique des échantillons montrent que :

- Pour l'échantillon de SiO₂ seule, la quantité de perte de masse (1,5 %) représente la quantité de l'eau physioabsorbé à la surface de la silice.
- Pour l'échantillon silice/Dioxane1-4, la perte de masse (4%) représente la quantité de l'eau physioabsorbé plus la quantité Dioxane1-4 résiduelle à la surface de la silice.
- La perte de masse (40%) pour l'échantillon silice/Toluène montre la quantité de l'eau physioabsorbé plus la quantité Toluène résiduel à la surface de la silice.
- Pour l'échantillon de silice/ Xylène de masse (67%) représente la quantité de l'eau physioabsorbé plus la quantité du Xylène résiduel à la surface de la silice,

II.3.2 Discussion

La forme gel de l'échantillon SiO₂/Xylène, SiO₂/Toluène, SiO₂/Dioxane1-4 est dû aux faibles interactions du trios solvants avec la silice. La forme gel est un réseau de nanoparticules interconnectées sous forme des pores. Le piégeage du solvant dans ces pores réduit l'évaporation du solvant à l'air ce qui explique la quantité importante du Xylène, Toluène, Dioxane1-4 contenue dans l'échantillon SiO₂/Xylène, SiO₂/Toluène, SiO₂/Dioxane1-4. On peut expliquer ce résultat par l'effet de la température d'ébullition très élevée Xylène (Teb : 139.1°C) par rapport Toluène (Teb : 111°C) et Dioxane1-4 (Teb :101°C)[13]

II.4 Troisième partie

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet du solvant sur la silice fumée. Nous avons mesuré les tailles des nanoparticule élaborés par méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET).

II.4.1 L'agrégation -l'agglomération

Les NPs ont une propension à s'unir pour donner naissance à des agrégats ou à des Agglomérats. Ces phénomènes sont très communs mais difficilement prédictibles. Ils se Différencient par l'intensité des forces qui maintiennent les NPs entre elles : on parle D'agrégats en présence de liaisons chimiques fortes et d'agglomérats en présence de liaisons Physiques faibles. Les NPs peuvent plus ou moins s'agréger ou s'agglomérer dans des Liquides ou dans l'air (Schéma II. 1)[8]

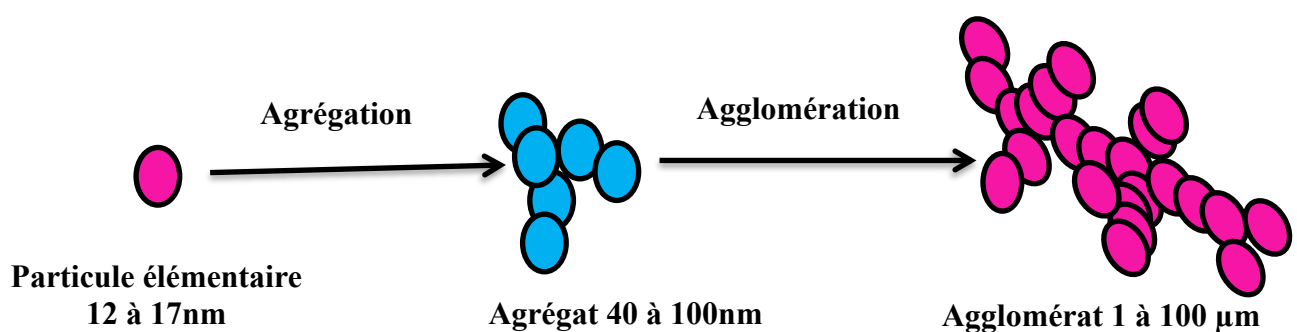


Schéma II. 1 : Phénomènes d'agglomération et d'agrégation des particules[14]

II.4.2 La dispersion de la silice fumée (BET)

Nous mélangeons une quantité de silice fumée avec un volume de solvant pour obtenir une solution

1. Mettre les solutions dans un bain à ultrasons et laisser agiter pendant une heure
2. Pour sécher les solutions, nous les mettons dans une étuve à une température $T = 190\text{C}^\circ$ Pour obtenir une poudre.

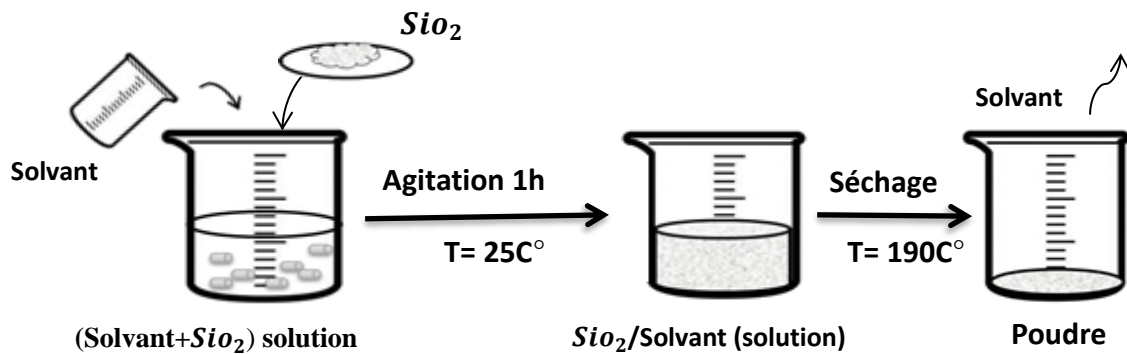
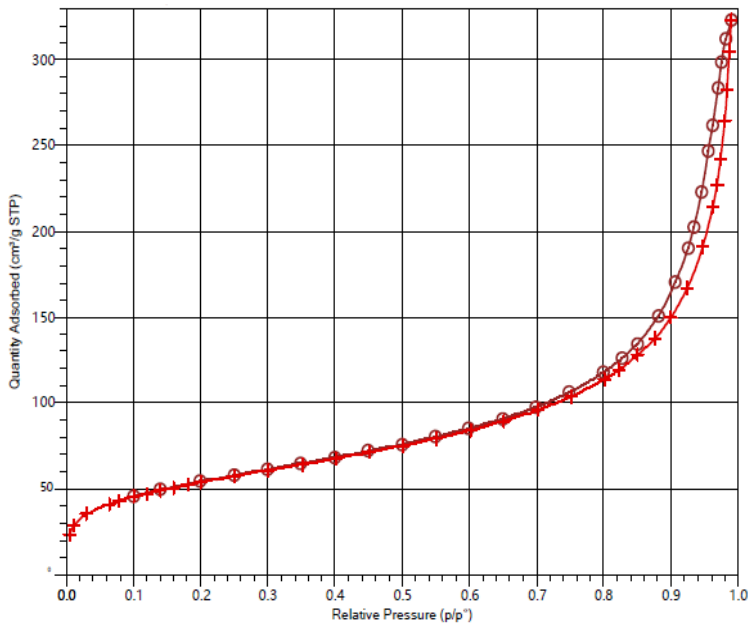
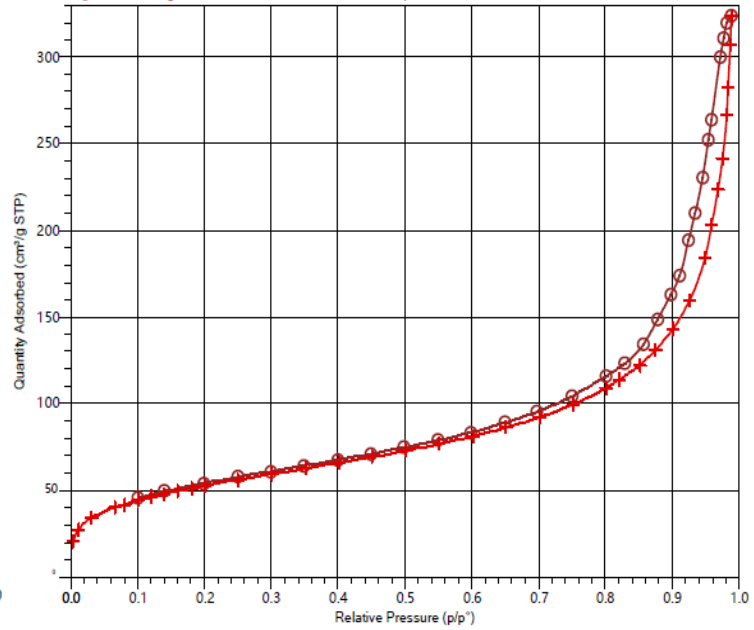


Figure II.8 : Montage expérimental de la préparation d'échantillons

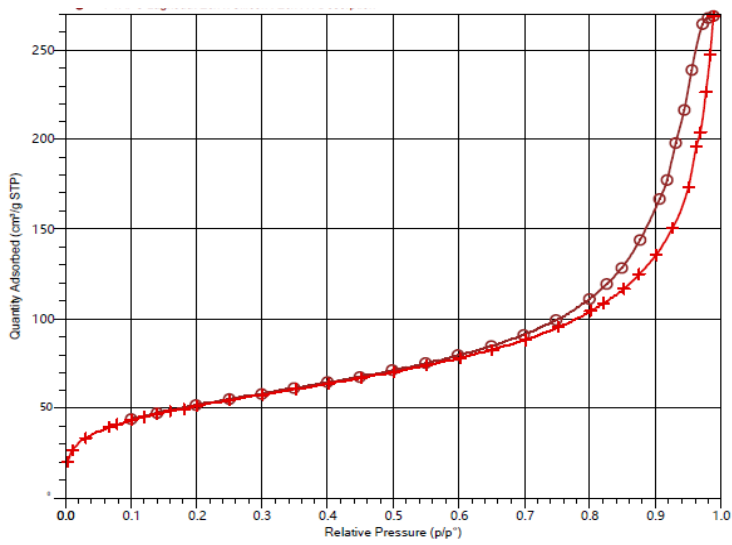
(a)



(b)



(c)



(d)

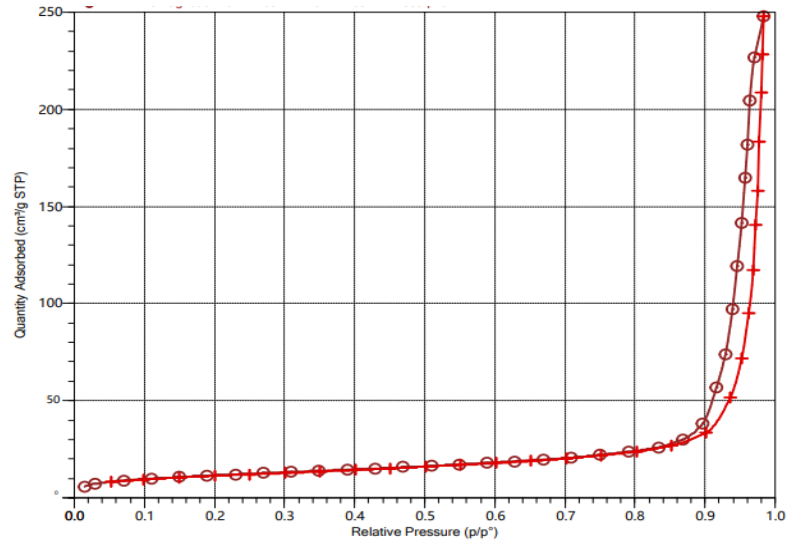


Figure II. 9 : les courbes silice brute(a) , xyléne(b) ,toluéne(c) ,Dioxane1-4(d)
représentative des Résultats de (BET)

Tableau II. 3 : résumant les résultats de l'expérience 02

Les échantillons	Taille des particules (nm)	Taille des pores (nm)
Silice brute	27,87	11,560
Silice /Xylène	29,64	11,750
Silice /Toluène	30,87	11,004
Silice /Dioxane1-4	147	36,290

II.4.3 Discussion

- Les résultats de la BET confirment que la taille des nanoparticules de silice dispersés dans le solvant Dioxane 1-4 a été augmenté. La cause de ce gonflement est sûrement l'insertion du solvant à l'intérieur de la particule.
- Pour les solvants (Xylène et Toluène) on n'a remarqué aucun effet.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement des nanoparticules de silice dispersées dans trois différents solvants apolaires qui sont : l'xylène, le toluène et le dioxane1-4. Les résultats obtenus dans notre mémoire sont divisés en deux parties :

La première partie correspond à étudier le comportement thermique des nanoparticules de silice avant et après leurs dispersions dans les trois solvants. En plus, la modification de la surface des nanoparticules de silice par les solvants doit être aussi étudiée. Les techniques de caractérisations exploitées sont : l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse de surface (BET).

La dispersion des nanoparticules de silice dans les trois solvants choisis donne une composition sous forme de gel aqueux. Cela est dû aux faibles interactions entre les nanoparticules de silice et les solvants apolaires. Les nanoparticules interconnectées forme un réseau poreux où le solvant sera piégé et empêcher à s'évaporer à l'air ambiant. Cette forme de gel aqueux obtenue peut expliquer la quantité importante du solvant retenue dans le mélange SiO₂/solvants. L'analyse thermique montre que la quantité résiduelle du dioxane1-4 est la plus faible par rapport à celle du xylène et du toluène. Cela est expliqué par l'effet de la température d'ébullition faible « Dioxane1-4 : 101°C » par rapport aux autres solvants « Xylène : 139,1° ; Toluène : 111°C ».

En ce qui concerne l'état de la surface de nanoparticules de silice avant et après leurs dispersions dans les trois solvants, la technique de la BET nous donne les résultats suivants :

- La surface spécifique : la silice brute : 215.26mg ; silice/xylène : 202.45mg; silice/ toluène : 194.37mg; silice/d ioxane1-4 :40.70mg.
- La taille des particules : la silice brute : 27.87nm ; silice/xylène : 29.64nm; silice/ toluène : 30.87nm; silice/d ioxane1-4 : 147nm.
- La taille des pores : la silice brute : 11.56nm ; silice/xylène : 11.75nm; silice/ toluène : 11.04nm; silice/dioxane1-4 : 36.29nm.

Les résultats de la BET confirment que la taille des nanoparticules de silice dispersés dans le solvant Dioxane 1-4 a été augmenté. L'explication de ce changement de taille est due au gonflement de la nanoparticule. La cause de ce gonflement est sûrement l'insertion du solvant à l'intérieur de la particule. Cette explication est argumentée par l'augmentation de la taille des pores de ces particules (de 11.56nm à 36.29nm). Ces résultats peuvent être confirmés dans la future par des techniques de caractérisation très poussés.

Perspectives :

Suite aux résultats trouvés qui sont intéressants, nous recommandons de poursuivre le travail en étudiant en détail l'effet du solvant sur la taille de la particule. En plus, proposé aux chercheurs et aux industriels les meilleurs solvants à utiliser pour pouvoir bien disperser les nanoparticules dans solvants lors de la synthèse de matériaux nanacomposites.

REFERENCES

- [1] É. Des and T. D. E. Surface, “Étude Des Traitements De Surface Des Nanopoudres De Verre En Milieux Cimentaires,” 2015.
- [2] L. Chimie, “Thèse Docteur,” 2004.
- [3] P. Dan and D. Saing, “No,” vol. 11, pp. 1–17, 2007.
- [4] S. Sur, L. E. S. Proprietes, D. E. S. Betons, and U. H. Performances, “Mémoire,” 2017.
- [5] S. Ahmad, S. Ahmad, and S. A. Agnihotry, “Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methyl methacrylate) nanocomposites,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 31–35, 2007.
- [6] F. Benard, “Etude de l’influence des charges de silice sur le vieillissement des résines époxyde sous irradiation.” Le Mans, 2004.
- [7] A. Siot, “ELABORATION ET CARACTERISATION DE POLYMERES NANOCHARGES.” 2018.
- [8] N. Gabsi-wolf, “Etude et modélisation de la précipitation de la silice selon le procédé Stöber en phase homogène et en émulsion To cite this version : HAL Id : tel-01752819 soutenance et mis à disposition de l’ensemble de la Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.,” 2018.
- [9] LASMI Sofiane, “Effets des taux de l’agent traitant et de l’agent comptabilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice,” pp. 27–57, 2014.
- [10] A. Siot, E. Et, and C. D. E. Polymeres, “Alexandra Siot To cite this version : HAL Id : tel-01976534 THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR D’IMT MINES ALES En Mécanique et Génie Civil École doctorale Information Structures Systèmes Présentée par Alexandra SIOT,” 2019.
- [11] S. Ek, A. Root, M. Peussa, and L. Niinistö, “Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ¹H MAS NMR results,” *Thermochim. Acta*, vol. 379, no. 1–2, pp. 201–212, 2001.
- [12] S. Marceau, “Architecture multiéchelle et propriétés mécaniques de nanocomposites.” 2003.
- [13] S. E. D. E. Doctorat and E. N. Sciences, “Université Amar Telidji - Laghouat,” 2020.
- [14] C. Roux, “Caractérisation In-Situ Des Mécanismes de Dispersion de la Silice Dans une Matrice Élastomère Soumise à un Cisaillement,” p. <https://pastel.archives->

ouvertes.fr/tel-00349422, 2008, [Online]. Available: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00349422>.

المخلص: كان هدف هذا العمل هو دراسة سلوك جسيمات السيليكا النانوية قبل وبعد تشتيتها في ثلاث مذيبات مختلفة (زيلين، تولوين، ديوكسان 1-4). بالإضافة إلى ذلك، تم أيضًا دراسة تأثير المذيبات على سطح جزيئات السيليكا النانوية. تشتت جسيمات السيليكا النانوية في هذه المذيبات الثلاثة المختارة يعطي تركيبة في شكل هلام. ويرجع ذلك إلى ضعف التفاعلات بين جزيئات السيليكا النانوية والمذيبات غير القطبية. تشكل الجسيمات النانوية المترابطة شبكة مسامية حيث يتم احتجاز المذيب ويمنعه من التبخر في الهواء. الهلام الذي تم الحصول عليه يفسر الكمية الكبيرة من المذيب المحتفظ به في الخليط SiO_2 / لمذيب.

تؤكد نتائج BET أنه هناك زيادة في حجم جزيئات السيليكا النانوية المشتتة في المذيب Dioxane 1-4. ربما يكون سبب هذه الزيادة في حجم الجزيئات هو دخول المذيب داخل الجزيئات. يمكن تأكيد هذه النتائج في المستقبل من خلال تقنيات توصيف متقدمة للغاية.

Résumé : Notre objectif était d'étudier le comportement des nanoparticules de silice avant et après leurs dispersions dans trois différents solvants (Xylène, Toluène, Dioxane1-4). En plus, la modification de la surface des nanoparticules de silice par les solvants doit être aussi étudiée.

La dispersion des nanoparticules de silice dans ces trois solvants choisis donne une composition sous forme de gel. Cela est dû aux faibles interactions entre les nanoparticules de silice et les solvants apolaires. Les nanoparticules interconnectées forme un réseau poreux où le solvant sera piégé et empêcher à s'évaporer à l'air ambiant. Cette forme de gel aqueux obtenue peut expliquer la quantité importante du solvant retenue dans le mélange SiO_2 /solvants.

Les résultats de la BET confirment que la taille des nanoparticules de silice dispersés dans le solvant Dioxane 1-4 a été augmenté. La cause de ce gonflement est sûrement l'insertion du solvant à l'intérieur de la particule. Ces résultats peuvent être confirmés dans la future par des techniques de caractérisation très poussés.

Abstract: Our objective was to study the behavior of silica nanoparticles before and after their dispersions in three different solvents (Xylene, Toluene, Dioxane1-4). In addition, the modification of the silica surface by solvents must also be studied.

The dispersion of the silica nanoparticles in these three chosen solvents is a form gel. This is due to the weak interactions between silica nanoparticles and nonpolar solvents. The interconnected nanoparticles form a porous network where the solvent will be trapped and prevent to evaporate at an ambient air. This form of aqueous gel obtained can explain the large amount of the solvent retained in the SiO_2 / solvent mixture

The results of the BET confirm that the size of the silica nanoparticles dispersed in the solvent Dioxane 1-4 has been increased. The cause of this swelling is probably the insertion of the solvent inside the particle. These results can be confirmed in the future by advanced characterization techniques.