

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique  
et Aéronautique

FACULTE des Sciences et Techniques

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

UNIVERSITE DE COCODY-ABIDJAN

Thèse N° 102 - 2010

**THESE en cotutelle**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DES UNIVERSITES DE LIMOGES ET DE COCODY**

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée par

**Séka Simplicie KOUASSI**

Le 20 janvier 2011

---

Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une  
solution alcaline

---

Directeurs de Thèse : Sylvie ROSSIGNOL

Jonas ANDJI

**Jury**

**Rapporteurs :** **Patrick DUDOIGNON** Professeur, Hydrasa, Poitiers  
**Jean-Jacques VIDEAU** Directeur de Recherche, ICMCB, CNRS Bordeaux

**Examineurs :**

**Agnès SMITH** Professeur, GEMH, ENSCI Limoges  
**David Stanley SMITH** Professeur, GEMH, ENSCI Limoges  
**Emmanuel JOUSSEIN** Maître de conférences, GRESE, Limoges  
**Sylvie ROSSIGNOL** Professeur, GEMH, ENSCI Limoges  
**Jonas ANDJI** Maître de conférences, LCMI, Abidjan

**JE DÉDIE CETTE THÈSE**

**A la mémoire de :**

Mon père Assi Henri KOUASSI

Nibambin Siaka SORO

A ma mère **KIMOU A. Alice**, à mes oncles **Assi Gilbert**, **Atsé Prosper** et à toute ma famille

**A A. N. Assibah OSSEY**

**Apo Erica Anne-axelle KOUASSI**

**Et à ma famille chrétienne à Limoges**

## REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée à l'Université de Limoges au sein du Groupe d'Etudes des Matériaux Hétérogènes (G.E.M.H) E.A. 3278, dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (E.N.S.C.I).

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Jean-Pierre BONNET, Professeur des Universités à l'E.N.S.C.I à la retraite, de m'avoir permis d'intégrer le laboratoire.

Je prie Madame Sylvie ROSSIGNOL, Professeur des Universités à l'E.N.S.C.I, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle elle a dirigé mes travaux, pour son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'elle m'a prodigués. Elle n'a jamais ménagé sa personne ni son temps pour la réalisation de ce travail.

Je remercie également Monsieur Jonas ANDJI d'avoir co-dirigé la thèse.

Je tiens à remercier vivement Madame Agnès SMITH, Professeur à l'Université de Limoges et Directrice de l'ENSCI, d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur David SMITH, Professeur à l'Université de Limoges et Directrice du GEMH de m'avoir chaleureusement accueilli au sein de son laboratoire. Je le remercie pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués et d'avoir accepté de participer au jury de thèse.

Monsieur Patrick DUDOIGNON, Professeur à l'ESIP de Poitiers et Monsieur Jean-Jacques VIDEAU, Directeur de recherche CNRS à Bordeaux, ont accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie également Monsieur Emmanuel JOUSSEIN, Maître de conférence au GRESE de l'université de Limoges de m'avoir permis de réaliser des photographies MEB et d'avoir accepté de participer au jury de thèse.

Mes remerciements vont également à l'endroit de Madame KRA, Monsieur ABBA T. tous deux Professeurs à la retraite, à Madame HOUPHOUËT BOIGNY D. et Monsieur OYETOLA S. (Directeur du LCMI), tous Professeurs à l'Université de Cocody - Abidjan, à Monsieur SEI J. Maître de conférence à l'université de Cocody – Abidjan ainsi qu'à toute

l'équipe du Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'UFR SSMT qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de mes travaux.

Je tiens à remercier particulièrement Monique TOGNONVI pour ses conseils, son soutien moral, ses remarques de qualité et pour sa contribution à la réalisation de ce travail.

J'associe à ces remerciements toutes les personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réalisation de ce travail. Ces remerciements vont particulièrement à Pamela BATHIAS, au secrétariat du GEMH pour son dévouement et sa disponibilité et à l'ensemble du personnel de l'E.N.S.C.I, chercheurs, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Je ne saurais oublier mes collègues et ami(e)s pour leur présence et leur sympathie :  
Ismaël, Fateh, Elodie, Julie, Joseph, Sandrine et Alexandra.

## RÉSUMÉ

L'utilisation des déchets de verre comme renforts ou liant (solution de water glass), pour l'élaboration de nouveaux matériaux, implique une meilleure compréhension de la réactivité des espèces siliceuses en milieu basique. Pour répondre à ces préoccupations, deux types d'études ont été développées : l'attaque basique de verre et la synthèse de matériaux consolidés à base de gel silicatés. Les diverses analyses (suivis gravimétrique et chimique, spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage) en fonction des différents paramètres (température, granulométrie du verre, agitation, nature de la base, temps..) ont révélé qu'il était possible de maîtriser la dissolution du verre et donc le rapport molaire Si/Na de la solution de water glass. Les études de consolidation des systèmes granulaires (silice-sable-gel) ont permis d'identifier des domaines dépendant de la granulométrie de SiO<sub>2</sub>. Les mécanismes de consolidation se font par une compétition entre du séchage par capillarité et des réactions de polycondensation entraînant des mécanismes de dissolution / précipitation des composés siliceux.

**MOTS CLÉS :** water glass, dissolution en milieu basique, consolidation des systèmes granulaires, dissolution/précipitation.

## ABSTRACT

The use of waste glass as a reinforcement or binder (water glass solution) for the development of new materials requires a better understanding of the reactivity siliceous species in a basic medium. With this aim, two types of studies have been made: the alkaline attack of glass and the synthesis of consolidated materials based on silica gel. Tests (gravimetric and chemical measurements, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy) as a function of various parameters (temperature, glass particle size, stirring, nature of the base, time ...) revealed that it was possible to control the glass dissolution and consequently the Si/Na molar ratio of the water glass solution. Studies of the consolidation of the granular systems consolidation (silica-sand-gel) have identified domains depending on the size of SiO<sub>2</sub>. The mechanisms of consolidation present a challenge between the drying by capillarity and polycondensation reactions due to a dissolution / precipitation mechanism of silica compounds.

**KEY WORDS:** Water glass, dissolution in basic medium, granular systems consolidation, dissolution / precipitation.

# SOMMAIRE GÉNÉRAL

# SOMMAIRE GENERAL

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Les verres .....</b>	<b>4</b>
I.1.1 Généralités sur les verres .....	4
I.1.2 Recyclage du verre .....	5
<b>I.2 Réactivité du verre en solution.....</b>	<b>6</b>
I.2.1 Durabilité chimique du verre en solution .....	6
I.2.1.1 Mécanisme de corrosion du verre en milieu acide .....	6
I.2.1.2 Corrosion du verre en milieu neutre .....	7
I.2.1.3 Mécanisme de corrosion du verre en milieu basique .....	8
I.1.1 Facteurs influençant la durabilité chimique d'un verre.....	9
I.2.1.4 Rapport de surface spécifique du verre/volume de la solution d'attaque .....	9
I.2.1.5 Influence de la composition du verre .....	9
I.2.1.6 Effet de la valeur de pH de la solution .....	10
I.2.1.7 Effet de la température .....	11
I.1.2 Les différents types de surfaces du verre.....	11
I.1.3 Bilan et problématique de la réactivité du verre en solution .....	14
<b>I.3 Les solutions de silicate de sodium et formation des gels de silicate.....</b>	<b>14</b>
I.1.4 Généralités .....	14
I.3.1.1 Synthèse du silicate de sodium.....	14
I.3.1.2 Les domaines d'applications du silicate de sodium.....	14
I.1.5 Synthèse de gels à partir de solutions de silicate alcalin .....	15
I.3.1.3 Formation de gel en milieu fortement basique .....	15
I.3.1.4 Tailles et nature des différents agrégats et colloïdes .....	16
I.1.6 Formation de matériaux consolidés à base de gel de silicate .....	17
<b>I.4 Objectif du travail .....</b>	<b>18</b>
<b>I.5 Références bibliographiques .....</b>	<b>19</b>

<b>II</b>	<b>MATERIAUX, PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....</b>	<b>22</b>
<b>II.1</b>	<b>Matières premières .....</b>	<b>22</b>
II.1.1	Les échantillons de verre.....	22
II.1.2	Les granulats utilisés pour les matériaux consolidés .....	22
II.1.3	Les solutions alcalines utilisées.....	23
<b>II.2</b>	<b>Protocoles expérimentaux .....</b>	<b>23</b>
II.2.1	Protocole de mise en solution du verre .....	23
II.2.1.1	Suivi de la dissolution .....	23
II.2.1.2	Optimisation de la dissolution et du rapport de Si/Na .....	24
II.2.2	Synthèses des matériaux consolidés à base de gel de silicate .....	26
II.2.2.1	Protocole d'élaboration .....	26
II.2.2.2	Séchage des matériaux en atmosphère contrôlée .....	27
<b>II.3</b>	<b>Techniques de caractérisation .....</b>	<b>27</b>
II.3.1	Dosage chimique élémentaire .....	27
II.3.1.1	Principe.....	27
II.3.1.2	Mise en solution des solides.....	28
II.3.1.3	Dilution des filtrats.....	28
II.3.2	Analyse thermique différentielle et gravimétrie.....	28
II.3.2.1	Principes .....	28
II.3.2.2	Mode opératoire .....	29
II.3.3	Caractérisations structurales et microstructurales .....	29
II.3.3.1	Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF) .....	29
II.3.3.2	Mesure de la surface spécifique (BET) .....	29
II.3.3.3	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	30
II.3.4	Essai de compression .....	30
<b>II.4</b>	<b>Nomenclature .....</b>	<b>31</b>
II.4.1	Cas de la dissolution du verre .....	31
II.4.2	Cas des matériaux consolidés.....	32
<b>II.5</b>	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>33</b>



<b>III MISE EN SOLUTION DU VERRE.....</b>	<b>35</b>
<b>III.1 Propriétés physicochimiques des échantillons bruts.....</b>	<b>35</b>
III.1.1 Analyse chimique élémentaire.....	35
III.1.2 Analyse thermique des échantillons bruts.....	36
<b>III.2 Dissolution du verre .....</b>	<b>37</b>
III.2.1 Paramètres étudiés lors de la dissolution du verre .....	37
III.2.1.1 Rôle des paramètres .....	37
III.2.1.2 Bilan.....	44
III.2.2 Caractérisation des produits obtenus au cours de la dissolution.....	46
III.2.2.1 Filtrats .....	47
III.2.2.2 Résidus.....	50
III.2.3 Conclusion partielle .....	54
<b>III.3 Optimisation de la dissolution du verre et du rapport Si/Na de la solution. ....</b>	<b>55</b>
III.3.1 Rôle de la concentration en Si .....	55
III.3.2 Influence du temps de réaction .....	57
III.3.2.1 Evolution de la perte de masse.....	57
III.3.2.2 Evolution du nombre de moles de Si et de Na dans les filtrats, les résidus et bilan matière de la réaction $R_nF_n$ . ....	58
III.3.2.3 Microstructure des résidus du verre.....	60
III.3.3 Augmentation de la dissolution .....	62
III.3.4 Ajouts d'additifs : fumée de silice et diatomite .....	63
<b>III.4 Dissolution du verre massif .....</b>	<b>65</b>
III.4.1 Suivi de la dissolution par gravimétrie du résidu.....	66
III.4.2 Dosage du silicium et du sodium des filtrats par ICP et image MEB du verre massif après lavage .....	67
<b>III.5 Conclusions .....</b>	<b>69</b>
<b>III.6 Références bibliographiques .....</b>	<b>70</b>

<b>IV ELABORATION DE MATERIAUX CONSOLIDES A PARTIR D'UNE SOLUTION COMMERCIALE DE SILICATE DE SODIUM .....</b>	<b>73</b>
<b>IV.1 Domaine d'existence des matériaux.....</b>	<b>73</b>
<b>IV.2 Suivi dans le temps de la consolidation .....</b>	<b>74</b>
IV.2.1 Perte de masse des échantillons .....	74
IV.2.1.1 Mélanges binaires .....	74
IV.2.1.2 Mélanges ternaires .....	76
a Influence de la quantité de gel utilisé : $r = 0,5$ .....	76
b Influence du rapport $r$ à isoteneur en gel .....	78
IV.2.2 Etude macroscopique du retrait .....	80
IV.2.2.1 Les différents modes de retraits .....	80
IV.2.2.1 Les différents domaines de retraits .....	80
IV.2.3 Evolution structurale par spectroscopie infrarouge .....	83
IV.2.3.1 Solution de silicate de sodium .....	83
IV.2.3.2 Suivi de la consolidation des mélanges binaires.....	86
IV.2.3.3 Suivi de la consolidation d'un mélange ternaire.....	88
<b>IV.3 Microstructure et propriétés mécaniques des matériaux consolidés.....</b>	<b>91</b>
IV.3.1 Microstructure des matériaux .....	91
IV.3.2 Résistance à la compression des matériaux .....	92
<b>IV.4 Conclusion.....</b>	<b>93</b>
<b>IV.5 Références bibliographiques.....</b>	<b>94</b>

<b>V PROPOSITION DE MODELE RELATIF A LA DISSOLUTION D'UNE MATRICE VITREUSE SILICEUSE EN MILIEU ALCALIN.....</b>	<b>96</b>
<b>V.1 Dissolution d'une matrice vitreuse pour des valeurs de pH supérieures à 12.....</b>	<b>96</b>
V.1.1 Rappel des principaux résultats.....	96
V.1.1.1 Conditions statiques .....	96
V.1.1.2 Conditions dynamiques.....	97
V.1.2 Mécanismes proposés .....	97
V.1.2.1 Temps long.....	98
V.1.2.2 Temps brefs.....	101
<b>V.2 Interactions entre différentes matrices siliceuses amorphes et cristallines pour des valeurs de pH inférieures à 12 .....</b>	<b>101</b>
V.2.1 Rappel des principaux résultats.....	101
V.2.2 Mécanismes proposés .....	102
<b>V.3 Conclusion.....</b>	<b>104</b>
<b>V.4 Références bibliographiques .....</b>	<b>104</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>105</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>109</b>

# INTRODUCTION

# Introduction

La prise de conscience politique et sociétale de l'importance qu'il est nécessaire d'accorder à la protection de l'environnement se traduit par des sommets politiques, tel que le « Grenelle de l'environnement » tenu en octobre 2007 ainsi que le sommet de Copenhague organisé en décembre 2009. Au cours de ces réunions, il a pu être mentionné que la production de ciment dans le monde contribue à hauteur de 5% des émissions de CO<sub>2</sub> et consomme environ 1,6% des besoins d'électricité dans le monde. Cet impact environnemental encourage la recherche de nouveaux liants minéraux à faible coût de production et qui devrait minimiser au maximum la consommation d'énergie. Parmi ces alternatives, nous pouvons citer les nouveaux matériaux tels que les géopolymères et le rôle des solutions de silicates de sodium trouvant des applications dans les liants et dans certains matériaux de l'habitat. Ces solutions de silicate alcalin, nommée également « water glass », sont cependant préparées de façon industrielle à partir d'une attaque basique de la silice et une alternative moins coûteuse sera appréciée.

Le recyclage du verre dans le domaine des matériaux de construction apparaît être une nouvelle alternative comme réutilisation du verre. Parmi celles-ci, il y a déjà sa réutilisation comme calcin dans la production du verre, comme matière première dans la production d'abrasifs pour la technique du sablage, en substitution partielle du ciment dans la fabrication du béton. Les poudres de verre peuvent être aussi employées comme lubrifiant, et comme additif de base dans les travaux de fonderie des métaux...

Le faible niveau d'industrialisation de la ville d'Abidjan (Côte d'Ivoire) n'est pas à même de pouvoir tirer profit de l'usage potentiel des déchets de verre. En effet, une quantité d'environ 5.000 tonnes de déchets de verre de sources industrielles est générée annuellement dont une partie provient de source urbaine non quantifiée se retrouvant dans les décharges aériennes. Une valorisation possible est d'utiliser ces déchets et de les transformer en solution de water glass Cette alternative suppose une compréhension et une maîtrise de la dissolution de la matrice vitreuse à base de silice en milieu basique. Par ailleurs, il paraît également opportun de comprendre le rôle des solutions de « water glass » en présence de silice dans l'objectif de les utiliser avec d'autres matières premières pour la réalisation de matériaux consolidés.

En conséquence, ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier est consacré à une étude bibliographique sur la dissolution des verres et sur la formation de gel de silice à partir de solution de silicate alcalin. La deuxième partie traite des matières premières, des protocoles expérimentaux et des techniques de caractérisations mis en œuvre pour évaluer les solutions ou les matériaux consolidés. Le troisième chapitre décrit les paramètres permettant la mise en solution du verre et à son optimisation. Les études de dissolution d'une matrice vitreuse en interaction avec les gels de silicate font l'objet du quatrième chapitre. Enfin, le dernier chapitre fait état des différents mécanismes de dissolution d'une matrice minérale à base de silice dans différents milieux basiques.

**CHAPITRE I :**

**PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Les verres.....</b>	<b>4</b>
I.1.1 Généralités sur les verres .....	4
I.1.2 Recyclage du verre.....	6
<b>I.2 Réactivité du verre en solution .....</b>	<b>6</b>
I.2.1 Durabilité chimique du verre en solution.....	6
I.2.1.1 Mécanisme de corrosion du verre en milieu acide.....	6
I.2.1.2 Corrosion du verre en milieu neutre .....	7
I.2.1.3 Mécanisme de corrosion du verre en milieu basique.....	8
I.1.1 Facteurs influençant la durabilité chimique d'un verre .....	9
I.2.1.4 Rapport de surface spécifique du verre/volume de la solution d'attaque.....	9
I.2.1.5 Influence de la composition du verre.....	9
I.2.1.6 Effet de la valeur de pH de la solution.....	10
I.2.1.7 Effet de la température .....	11
I.1.2 Les différents types de surfaces du verre .....	11
I.1.3 Bilan et problématique de la réactivité du verre en solution.....	14
<b>I.3 Les solutions de silicate de sodium et formation des gels de silicate .....</b>	<b>14</b>
I.1.4 Généralités .....	14
I.3.1.1 Synthèse du silicate de sodium .....	14
I.3.1.2 Les domaines d'applications du silicate de sodium .....	14
I.1.5 Synthèse de gels à partir de solutions de silicate alcalin.....	15
I.3.1.3 Formation de gel en milieu fortement basique .....	15
I.3.1.4 Tailles et nature des différents agrégats et colloïdes .....	16
I.1.6 Formation de matériaux consolidés à base de gel de silicate.....	17
<b>I.4 Objectif du travail.....</b>	<b>18</b>
<b>I.5 Références bibliographiques.....</b>	<b>19</b>



# I Partie bibliographique

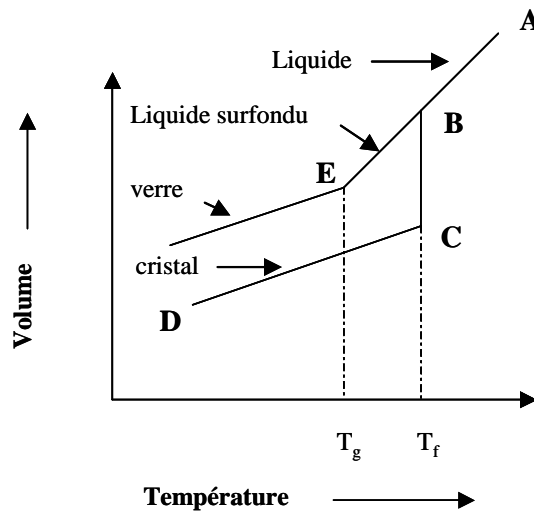
## I.1 Les verres

### I.1.1 Généralités sur les verres

Le verre se définit comme « un solide non cristallin, présentant un phénomène de transition vitreuse » [1]. Cette définition générale diffère de celle du langage courant qui comprend par verre un matériau fragile et transparent. Elle englobe les matériaux amorphes, c'est-à-dire des matériaux obtenus par refroidissement, mais exclut les matériaux non cristallins. En effet, l'état vitreux peut être défini comme un état métastable, qui peut présenter un ordre atomique à courte distance.

Le plus souvent, le verre est obtenu par figeage de la phase liquide. Il est refroidi progressivement jusqu'à sa solidification. En étudiant le processus de formation du verre, deux températures sont à définir :  $T_f$  la température du liquidus des constituants du verre et  $T_g$  la température de transition vitreuse.

La **Figure I-1** décrit l'évolution du volume spécifique  $V$  du verre en fonction de la température [2]. A partir d'un état liquide A, dont la température est supérieure à la température  $T_f$ , le volume diminue avec la température. Quand la température atteint  $T_f$  en B, deux phénomènes peuvent se produire, soit le liquide se cristallise si la vitesse de refroidissement est faible avec une diminution brutale du volume, ce qui se caractérise par une discontinuité (cas C), soit le liquide passe à l'état de liquide surfondu si la cristallisation n'a pas le temps d'avoir lieu (cas E) et son volume continue à diminuer de façon monotone avec la température. A partir de E, correspondant à la température de transition vitreuse  $T_g$ , le volume diminue plus lentement avec la température. Le liquide tend à se solidifier pour former un verre. On peut noter que le volume du verre est toujours supérieur à celui du composé cristallisé ; résultat du désordre structural vitreux.



**Figure I-1** : Variation du volume spécifique d'un verre comparée à celui d'un cristal en fonction de la température [2].

Les propriétés du verre dépendent de sa structure. Les oxydes, qui composent le verre peuvent être classés en trois catégories suivant leur rôle dans le réseau vitreux [3] : les formateurs, les modificateurs et les intermédiaires.

Les rôles des oxydes sont complémentaires. Les formateurs ( $\text{SiO}_2$ ) constituent le squelette du réseau structural désordonné (tridimensionnel pour la silice). Les modificateurs ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) s'insèrent dans le réseau formateur en modifiant les propriétés telles que la viscosité, la conductivité, la dilatation thermique et la durabilité chimique. Quant aux intermédiaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ils jouent le rôle soit de formateur soit de modificateur selon la composition du verre.

Il existe plusieurs familles de verres dont les plus connus sont :

- i) les verres de silice ( $\text{SiO}_2$ ) qui sont formés par fusion de quartz ou de sable pur.
- ii) les verres sodocalciques sont utilisés pour les lampes et les verres à vitre et constituent près de 90 % de verres produits dans le monde.
- iii) les verres borosilicates ont une grande résistance chimique et thermique. Ils se retrouvent dans la verrerie culinaire et chimique
- iv) les verres au plomb à base de silicate .....

## I.1.2 Recyclage du verre

Le verre usagé peut être traité soit par réemploi direct (système de consigne où les bouteilles sont récupérées, lavées et réutilisées) soit comme matière première (verre concassé ou « calcin » et fondu) pour la fabrication de nouveaux verres. Ce dernier constitue l'essentiel du recyclage du verre dans le monde.

La réutilisation du verre dans divers domaines s'est accrue. Les déchets de verre sont utilisés comme matières premières pour la production d'abrasifs au jet de sable, comme substitut d'agrégat dans le béton, les chaussées et les parkings. Les déchets de verre sont également employés comme matières premières dans la production des pastilles ou des perles de verre utilisés dans la peinture réfléchissante sur les routes, pour la production des fibres de verre. Quant à la poudre de verre, elle peut être utilisée comme lubrifiant, additifs de base dans la fabrication de fonderie de métaux et dans l'industrie céramique. En agriculture, une incorporation du verre pilé, apporte des modifications chimiques, physiques et biologiques au sol [4].

*Le verre possède un large domaine d'utilisation et peut être recyclé pour de nouvelles applications.*

## I.2 Réactivité du verre en solution

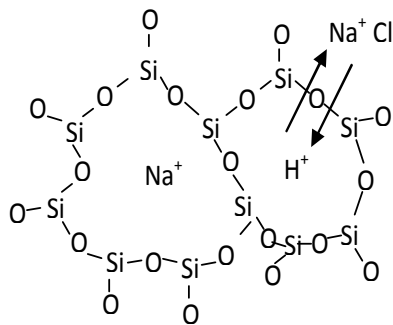
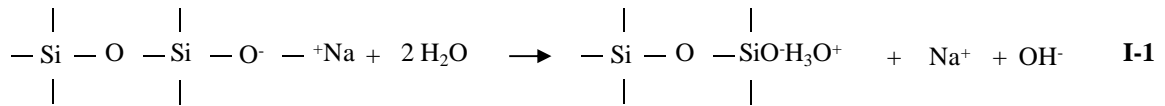
### I.2.1 Durabilité chimique du verre en solution

Le verre a été longtemps considéré comme un matériau inerte. Plusieurs types de verre présentent une bonne résistance à la corrosion comparée à d'autres matériaux. Mais aujourd'hui, il faut considérer que tous les produits vitreux sont chimiquement réactifs en solution. Selon les milieux d'attaque, différentes réactions ont lieu. Plusieurs auteurs, ont étudié la réaction du verre en milieu acide [5,6,7,8,9], en milieu neutre [9,10,11] et enfin en milieu basique [2,6,9,12,13] qui vont être présentés par la suite.

#### I.2.1.1 Mécanisme de corrosion du verre en milieu acide

Le mécanisme de dégradation du verre par une solution acide se traduit par l'échange d'ions entre la solution aqueuse et la surface du verre, c'est la *désalcalinisation* de la surface ou *leaching* [5]. La **Figure I-2** illustre ce mécanisme dans le cas de l'attaque du verre par une solution d'acide chlorhydrique (HCl) [6]. Lorsque les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  passent en solution, le proton du groupe silanol SiOH échange son site de surface avec celui d'un ion alcalin de l'intérieur : il diffuse dans le verre. La cinétique est donc contrôlée pas l'interdiffusion entre

le cation alcalin du verre et le proton. Il semble qu'à basse température, le cation qui diffuse dans le verre est l'ion hydronium. Les profils de diffusion des éléments hydrogène et sodium dans les couches superficielles du verre sodocalcique hydraté ont été déterminés [9]. Les études montrent qu'un atome de sodium est remplacé par trois atomes d'hydrogène selon l'équation (I-1) et que la cinétique dépend de la racine carrée du temps [5] ( $t^{1/2}$ ). De plus, quelle que soit la valeur du pH la vitesse d'attaque et la solubilité du verre restent constantes [9].

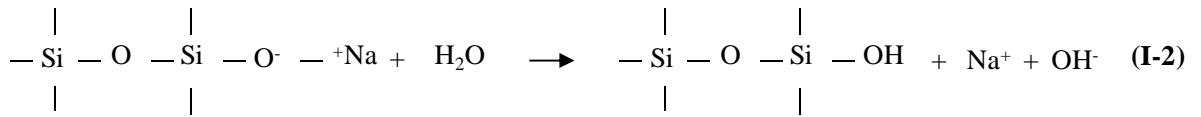


**Figure I-2** : Mécanisme de dégradation du verre en milieu acide : désalcalinisation du verre (*leaching*) [6].

Les éléments modificateurs du réseau du verre sont préférentiellement éliminés en solution en modifiant peu la structure de la silice. Ainsi, l'extraction des ions  $\text{Na}^+$  par des solutions à faibles valeurs de pH peut être classée selon l'ordre suivant [8] :  $\text{H}_2\text{O} >$  acide citrique  $>$  acide acétique  $>$   $\text{HCl} >$  acide oxalique. Mais une partie également de l'élément silicium passe en solution et sa concentration finale correspond à la solubilité de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) à la température et à la valeur de pH considérées [7][8].

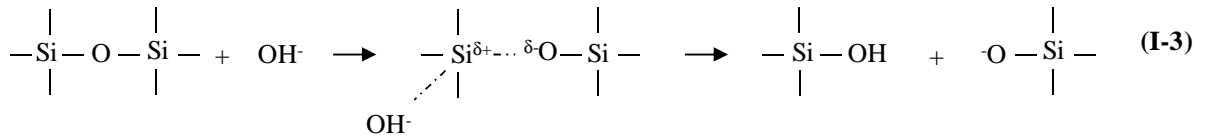
### I.2.1.2 Corrosion du verre en milieu neutre

La diffusion des espèces chimiques est le mécanisme régissant la corrosion du verre en solution neutre [10][11]. Sous l'effet de la diffusion de l'eau à l'intérieur du verre, les atomes d'oxygène non-pontant se transforment en groupe silanol ( $\equiv\text{SiOH}$ ). Ceci permet à l'ion  $\text{Na}^+$  libéré de diffuser à la surface du verre avec l'ion  $\text{OH}^-$ . Par conséquent, les verres de silicates peuvent être considérés comme des sels d'un acide faible et de base forte [9] qui subiront une réaction d'hydrolyse selon l'équation (I-2):

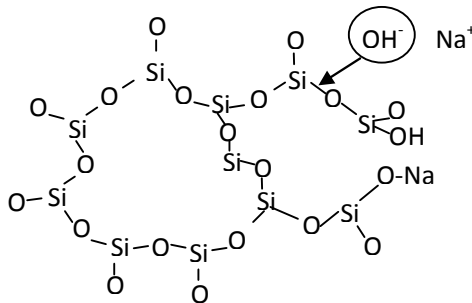


### I.2.1.3 Mécanisme de corrosion du verre en milieu basique

Dans ce cas, le mécanisme qui régit est la dégradation du réseau silicique (ou etching). Le verre est alors hydraté puis totalement dissout par rupture des ponts Si-O-Si à la surface du verre. Ce mécanisme est prédominant pour des valeurs de pH supérieures à 10. Il est donc caractéristique des attaques du verre par des solutions alcalines. Le mécanisme réactionnel peut être décrit par l'équation (I-3) [2].



L'équation I-3 montre que l'étape essentielle dans le processus de dépolymérisation est la rupture de la liaison siloxane Si-O-Si (liaison polarisée : Si<sup>δ+</sup>-----O<sup>δ-</sup>) qui subit une attaque nucléophile. Les ions hydroxydes (OH<sup>-</sup>) contenus dans la solution entraînent la rupture des liaisons Si-O-Si pour donner lieu à la formation de nouvelles liaisons Si-O<sup>-</sup> et Si-OH [2][9]. Les espèces sont ainsi détruites les unes après les autres. En supposant qu'aucune couche de protection ne se forme à la surface du verre, et que la solution ne change pas, la réaction serait linéaire en fonction du temps. Les ions sodium apportés dans la solution par l'échange ionique sont très importants dans la rupture du réseau. Ils peuvent se combiner aux espèces siliceuses pour former du silicate de sodium en solution appelé « water glass » [14]. A titre d'exemple, la **Figure I-3** illustre ce mécanisme dans le cas où le verre est attaqué par une solution de NaOH.



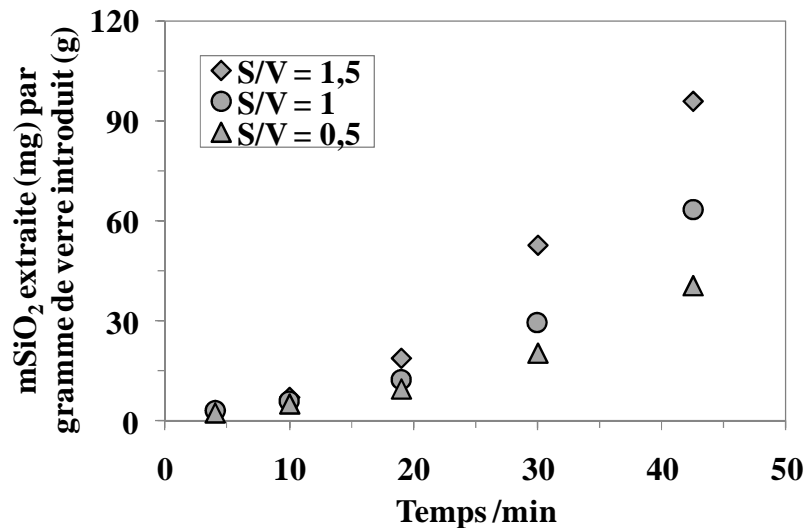
**Figure I-3** : Schéma du mécanisme d'attaque du verre par une solution de soude (*etching*) [6].

### I.1.1 Facteurs influençant la durabilité chimique d'un verre

Cette partie traite des différents facteurs influençant la durabilité chimique des verres.

#### I.2.1.4 Rapport de surface spécifique du verre/volume de la solution d'attaque

Les quantités des divers constituants libérés par un verre dans certaines conditions sont proportionnelles à la surface du verre exposée [2]. En effet, des études menées sur l'attaque d'un verre de composition  $25\text{K}_2\text{O}-75\text{SiO}_2$  en milieu aqueux avec une valeur de pH ajustée à 6 et à une température de  $40^\circ\text{C}$  ont montré que la quantité de  $\text{SiO}_2$  dissoute augmente avec le rapport S/V (Figure I-4) [2][15] en fonction du temps. Ce paramètre semble pertinent pour des temps de réaction longs car lorsque ce rapport passe de 0,5 à 1,5, la dissolution de la silice est multipliée par un facteur 3.

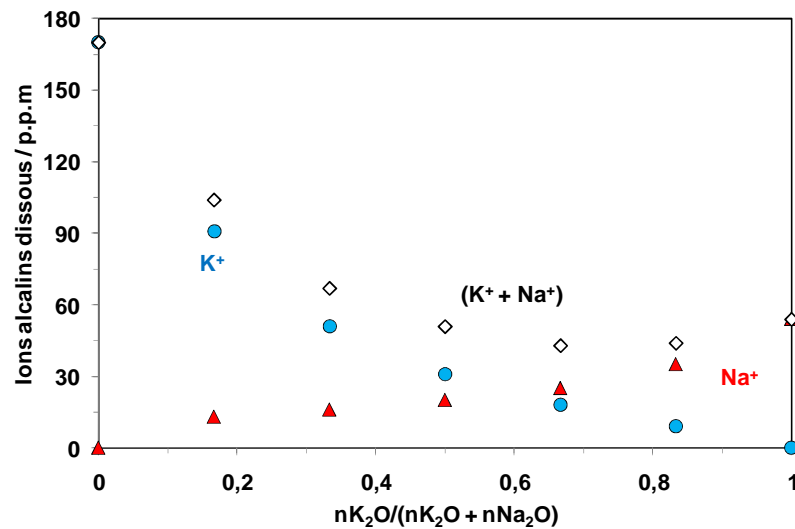


**Figure I-4** : Evolution de la masse de  $\text{SiO}_2$  dissoute par gramme de verre introduit en fonction du rapport de S/V [2][15].

#### I.2.1.5 Influence de la composition du verre

La durabilité chimique du verre dépend fortement de sa composition. Pour un verre ne contenant pas de modificateurs, si la valeur du pH de la solution ne dépasse pas 7, l'attaque du réseau ne se produit pas. La présence d'alcalin dans la composition du verre fait chuter rapidement sa durabilité chimique [9], non seulement à cause de l'introduction de cations mobiles, mais aussi de par la présence d'oxygène non-pontant qui crée un réseau plus favorable à la diffusion des cations. Il a été montré que le verre contenant un mélange d'alcalins ( $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ ) présentait une vitesse de corrosion plus faible que ceux contenant une quantité équivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou de  $\text{K}_2\text{O}$  (effet d'alcalins mixte : AME) [16][17]. A titre

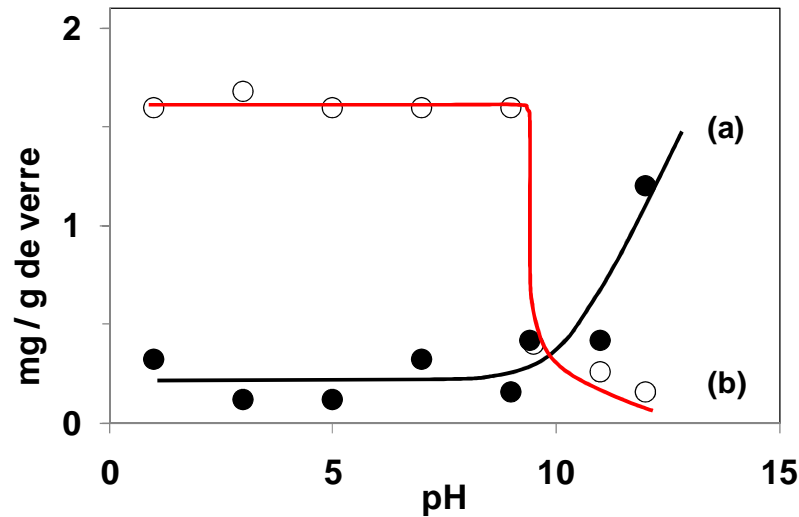
d'exemple, la **Figure I-5** montre l'évolution de la quantité des ions alcalins dissous à 90°C pendant 4 heures dans de l'eau distillée (pH = 7) dans le cas d'un verre de composition  $72\text{SiO}_2-10\text{CaO}-x\text{Na}_2\text{O}-y\text{K}_2\text{O}$  (avec  $x+y = 18$ ) [17]. Cet effet d'alcalins mixte (AME) est plus important au cours du processus d'échange ionique (pH < 9). Tandis qu'à la valeur de pH > 9, il y a prédominance de la réaction de dissolution du verre sur l'échange ionique et l'AME diminue. De plus, l'ajout de CaO au verre de silicate alcalin augmente sa durabilité chimique [2][9][18].



**Figure I-5** : Evolution de la quantité des ions alcalins dissous en fonction de la teneur en alcalin du verre [17].

### I.2.1.6 Effet de la valeur de pH de la solution

Comme décrit précédemment, la durabilité chimique des verres de silicates dépend fortement du pH et de la nature de la solution attaquante. En effet, les verres de silicates deviennent particulièrement sensibles à la décomposition au dessus de pH ~ 9-10 [2]. La **Figure I-6** montre la variation de dissolution de la silice et de la soude en fonction du pH à 35°C d'un verre de composition initiale  $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$  à 35 °C [2].



**Figure I-6 :** Variation de la quantité de silice (a) et d'oxyde de sodium (b) dissous en fonction du pH d'un verre de composition initiale  $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$  à  $35\text{ }^\circ\text{C}$  [2].

En milieu basique, la silice passe très rapidement en solution alors que la quantité de sodium passant en solution reste très négligeable.

### I.2.1.7 Effet de la température

La quantité des espèces dissoutes du verre en solution pour un temps donné augmente avec la température d'un facteur de deux tous les  $10^\circ\text{C}$  selon Maclellan [6] et entre  $8^\circ$  à  $15^\circ\text{C}$  en fonction de la composition du verre et du type d'ions alcalins selon Paul [2]. La vitesse de corrosion du verre en fonction du temps peut être exprimée selon l'équation d'Arrhenius (équation (I-4)):

$$A = B.e^{-E/RT} \quad (\text{I-4})$$

Où A est la vitesse spécifique de la réaction, B une constante, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et E l'énergie d'activation définie comme le minimum d'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu. Cette énergie est de l'ordre de  $80\text{ KJ/mol}$  dans le cas des verres du système  $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  dans le domaine de température de  $10$  à  $250^\circ\text{C}$  [19].

### I.1.2 Les différents types de surfaces du verre

Les travaux concernant la corrosion des verres de silicate en solution menés par Hench [20] a permis de classer la surface d'un verre en cinq types (I, II, III, IV et V) en fonction de leur composition initiale (Figure I-7).



Le type I correspond aux verres qui se recouvrent seulement d'une mince couche hydratée ( $< 50 \text{ \AA}$ ). Il ne se produit pas de changement de composition significative (désalcalinisation ou dissolution). C'est le cas de la silice vitreuse exposée aux solutions de pH neutre.

La surface de type II présente une couche de silice protectrice due à l'élimination sélective des ions alcalins. C'est le cas des verres peu riches en ions alcalins qui ont subi un traitement de désalcalinisation.

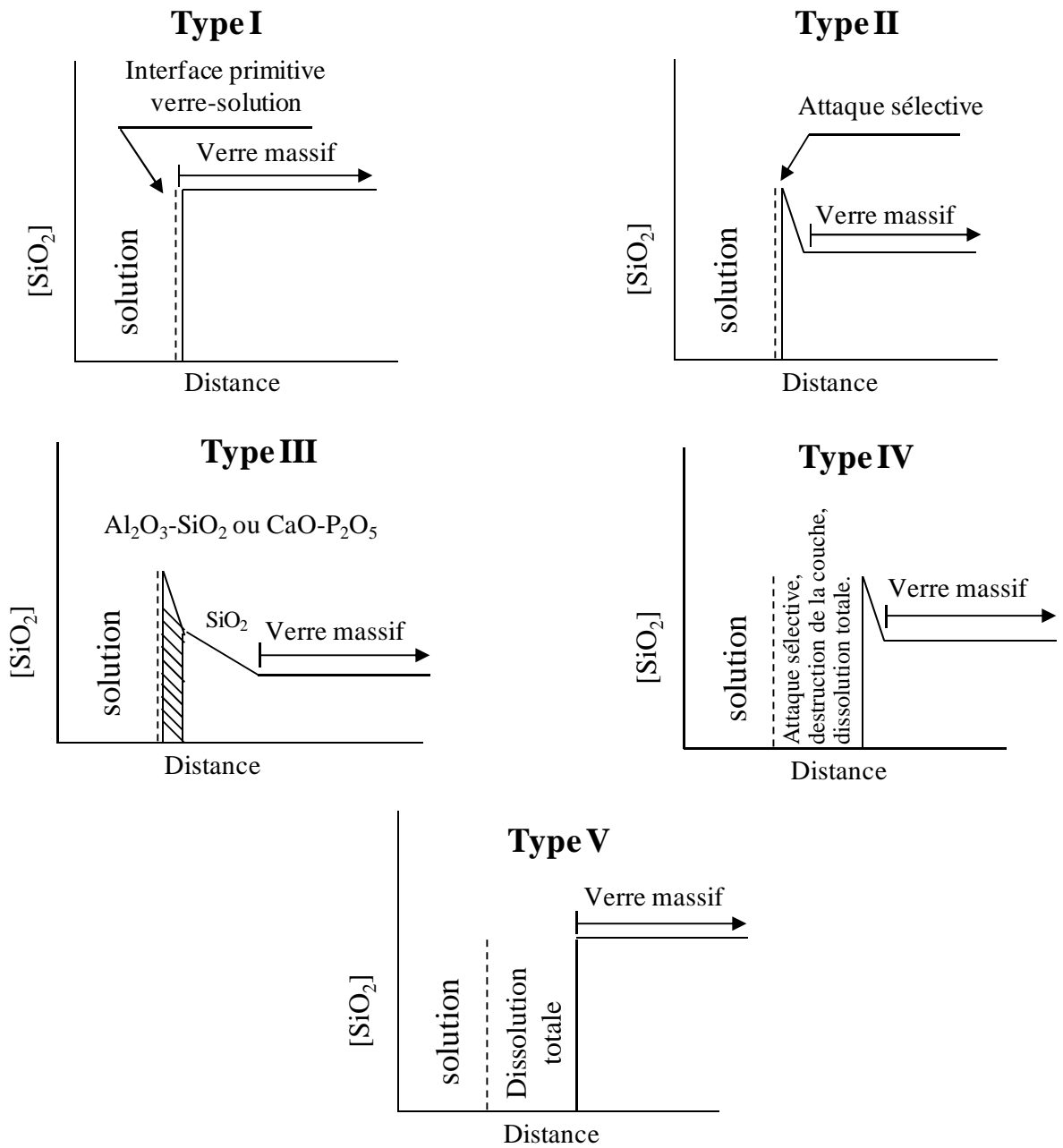
Le type III correspond à la formation d'une double couche protectrice. L'addition de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{P}_2\text{O}_5$  à la composition du verre a pour effet la formation des couches de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  recouvrant la couche enrichie en  $\text{SiO}_2$ . De tels films peuvent se former par désalcalinisation ou par modification structurale au contact d'une solution.

Dans le cas du type IV, l'enrichissement superficiel en silice est insuffisant pour protéger le verre contre la dissolution. Des verres riches en alcalins conduisent à ce type de surface dont la durabilité chimique est médiocre.

Le type V présente une dissolution congruente en ions alcalins et en silice. La composition en surface correspond donc constamment à la composition du verre initial. Des verres en contact avec un milieu de  $\text{pH} > 9$  à 10 montrent un tel comportement.

*L'attaque du verre par une solution alcaline à  $\text{pH} > 10$  conduit à dissolution du réseau par rupture des liaisons Si-O-Si. Cette dissolution est d'autant plus importante que la valeur du pH de la solution, la température, le rapport S/V sont élevés. La composition initiale du verre influence également sur sa dissolution. Lorsque la solution alcaline est de la soude (NaOH), la dissolution conduit à la formation d'une solution de silicate de sodium et la surface d'échange pourrait être du type V.*

*L'influence de ces différents facteurs sera donc à prendre en considération pour la dissolution des verres en milieu basique. Ces paramètres étant très dépendants, il pourra être possible de les combiner sans être dans les conditions optimales.*



**Figure I-7** : Les différents types de surfaces de verre. I verre inerte ; II formation de couche protectrice; III couche protectrice double; IV: couche non protectrice ; V verre soluble [20].

### **I.1.3 Bilan et problématique de la réactivité du verre en solution**

Les différentes études portant sur la réactivité du verre en solutions se résument en un échange ionique entre les alcalins du verre et les protons de la solution en milieu acide et une dissolution de la matrice du verre en milieu basique. Même si la réactivité du verre en milieu acide et pour des valeurs de pH inférieures à 10 a été suffisamment étudiée, il en est autrement pour la réactivité en milieu fortement basique ( $\text{pH} > 10$ ) où les mécanismes de dissolution restent encore difficilement expliqués.

## **I.3 Les solutions de silicate de sodium et formation des gels de silicate**

### **I.1.4 Généralités**

#### **I.3.1.1 Synthèse du silicate de sodium**

Les solutions de silicates de sodium commerciales sont produites par fusion du carbonate de sodium et du sable à haute température ( $1200^\circ\text{C}$ ). Les silicates de sodium peuvent aussi être obtenus par attaque à chaud de la soude concentrée sur des produits siliceux (verre ou silice amorphe) ou par réaction entre la silice et le sulfate de sodium en présence de carbone. Les matériaux vitreux obtenus sont par la suite dissouts dans l'eau pour produire le liquide connu sous le nom de "water-glass".

#### **I.3.1.2 Les domaines d'applications du silicate de sodium**

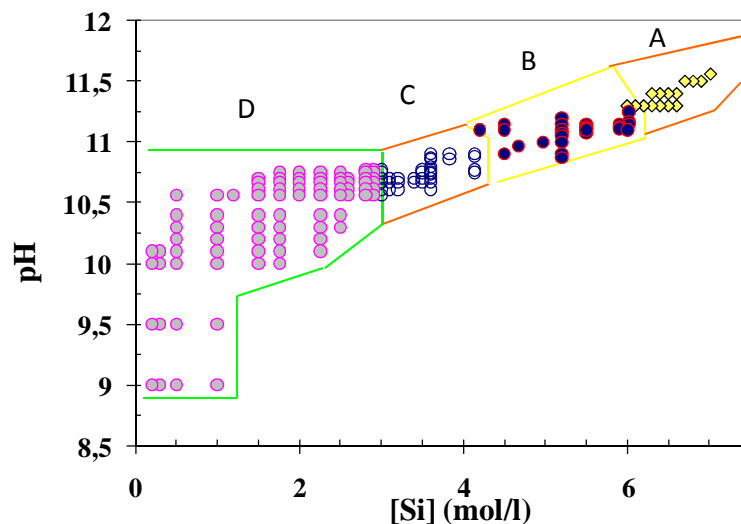
Les solutions de silicate de sodium peuvent être utilisées comme précurseur pour la formation de silice nanométrique, de matériaux siliceux nanostructurés, ou de gel de silice par voies sol-gel. Ces procédés permettent l'obtention de matériaux sans recourir à la fusion. Ils nécessitent une étape de formation d'un sol (suspension colloïdale) à partir d'une solution initiale de silicate alcalin (par échange d'ions) et d'une étape de gélification suivie d'un traitement thermique ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) [21][22]. De plus, de récentes études ont montré la formation de solide monolithique fortement consolidés issus de la gélification de solution de silicate de sodium en milieu fortement basique [23].

## I.1.5 Synthèse de gels à partir de solutions de silicate alcalin

### I.3.1.3 Formation de gel en milieu fortement basique

Des études au laboratoire ont montré la possibilité de synthétiser des gels de silicates de sodium en milieu basique à partir d'une solution commerciale de silicate de sodium de concentration en silicium égale à 7 mol/l, de pH = 11,56 et de rapport atomique Si/Na = 1,71 [23]. Les différentes expériences réalisées ont permis de définir un domaine pH-concentration en silicium où quatre situations A, B, C et D ont été identifiées à partir d'une lente diminution de la valeur du pH (**Figure I-8**).

- Dans le domaine A (forte concentration en silicium et forte valeur de pH), les solutions restent limpides et n'évoluent pas au cours du temps.
- Dans le domaine B ( $4,14 < [\text{Si}] \leq 6 \text{ mol/l}$  et  $10,90 \leq \text{pH} \leq 11,25$ ), une gélification est observée. Le gel est transparent et stable dans le temps au repos. En revanche, il est détruit par chauffage, par agitation mécanique et par dilution dans l'eau.
- Dans le domaine C ( $2,9 < [\text{Si}] \leq 4,14 \text{ mol/l}$  et  $10,56 \leq \text{pH} \leq 10,90$ ), un gel de couleur blanche est d'abord obtenu. Il peut être détruit par chauffage et par dilution dans l'eau mais pas par agitation mécanique. Au cours de son mûrissement, ce gel se transforme en un produit qui décante lentement pour former un ensemble solide constitué de grains blancs faiblement liés.

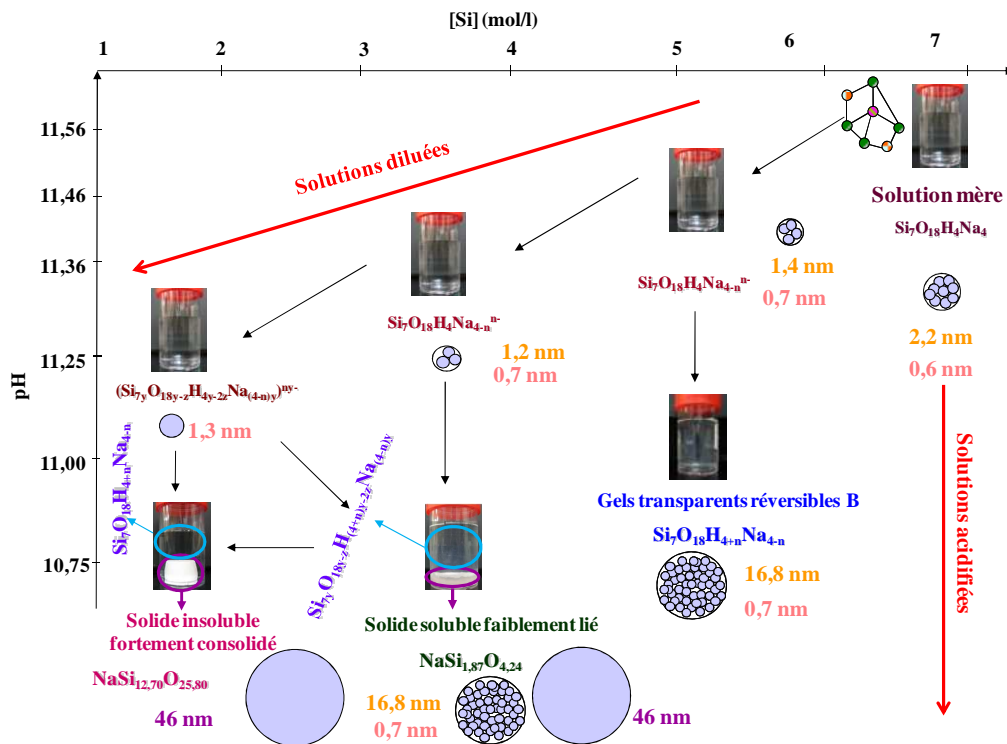


**Figure I-8** : Domaine pH-[Si] où chacune des situations A, B, C ou D a été observée à température ambiante [23].

- d) Dans le domaine D ( $0,2 \leq [\text{Si}] \leq 2,9 \text{ mol/l}$  et  $9 \leq \text{pH} \leq 10,75$ ), un gel est également obtenu. Il présente une synérèse qui conduit à un solide consolidé. Ces produits ne sont pas affectés par une dilution dans l'eau, par une agitation mécanique ou par une élévation de la température. Ces gels sont alors "irréversibles".

### I.3.1.4 Tailles et nature des différents agrégats et colloïdes

La taille et la nature des différents agrégats et colloïdes identifiés dans les différents mélanges déterminées à partir de caractérisations par diffusion centrale des rayons X et par résonance magnétique nucléaire en fonction du pH et de la concentration en silicium sont reportées sur la **Figure I-9**.



**Figure I-9** : Tailles et nature des agrégats et colloïdes en fonction de la concentration en silicium des solutions diluées et des gels [23].

En effet, il a été montré que :

- La dilution de la solution en présence d'eau se traduit par un grossissement et une dispersion des colloïdes. Ce comportement est compatible avec une condensation partielle des complexes issus de la dissociation du complexe précédent pour former une entité chargée de type  $(\text{Si}_{7y}\text{O}_{18y-z}\text{H}_{4y-2z}\text{Na}_{(4-n)y})^{ny-}$  (avec  $2 \leq y \leq 8$  et  $n > 1$ ).

➤ L'ajout d'acide chlorhydrique à la solution initiale de silicate de sodium conduit d'une part, à la dilution de la solution et, d'autre part, à la neutralisation totale ou partielle des charges négatives présentes sur les espèces siliceuses. Il a pour conséquence de conduire à la formation de gel dont la nature est très dépendante de la quantité de  $H^+$  ajoutée par atome de silicium.

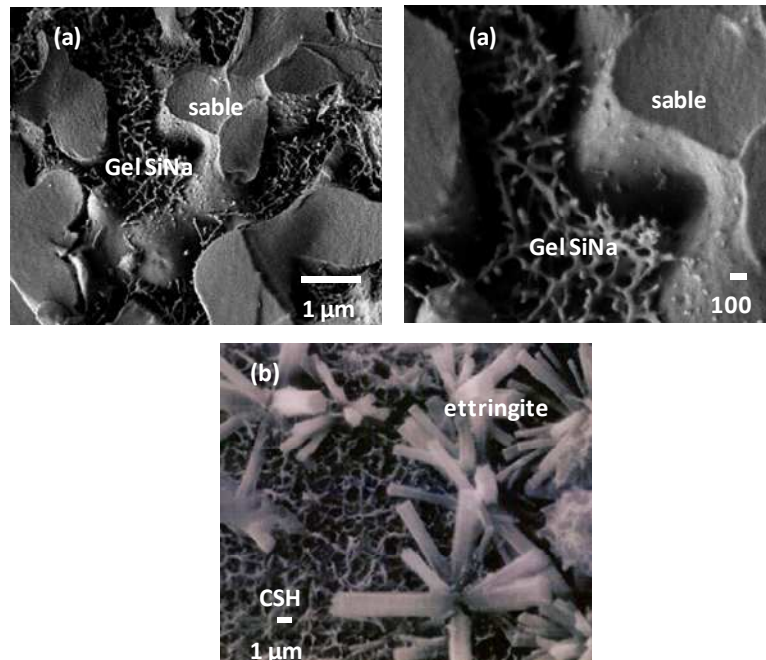
➤ Pour les concentrations en silicium élevées et les quantités de  $H^+$  ajoutées faibles, le gel particulaire formé serait constitué d'un agrégat de colloïdes de type  $Si_7O_{18}H_4Na_4$ . L'agrégation serait facilitée par la neutralisation des espèces siliceuses chargées présentes dans la solution.

➤ Lorsque la quantité de  $H^+$  augmente et la concentration en silicium diminue, la phase liquide contiendrait principalement des colloïdes neutres de type  $Si_{7y}O_{18y-z}H_{(4+n)y-2z}Na_{(4-n)y}$  formés par condensation des colloïdes présents dans la solution mère et par échange entre les ions  $Na^+$  et  $H^+$ . Le gel constitué d'un solide de composition  $NaSi_{1,87}O_{4,24}$  soluble dans l'eau ne serait pas le résultat de la condensation de ces colloïdes mais formé à partir d'espèces minoritaires présentes dans le surnageant.

➤ Pour les plus forts rapports entre la quantité de  $H^+$  ajoutée et la quantité de silicium, des particules siliceuses, par exemple de type  $Si_7O_{18}H_8$ , tendraient à devenir prépondérantes dans le surnageant. Elle conduirait à la formation d'un solide consolidé constitué de particules de silice.

### I.1.6 Formation de matériaux consolidés à base de gel de silicate

Suite à la connaissance structurale et chimique de ces gels, des matériaux consolidés ont été élaborés à partir des gels irréversibles et de granulats [23]. La microstructure de l'empilement granulaire constitué de sable et de solution de silicate de sodium acidifiée ( $[Si] = 4,14 \text{ mol/l}$  et de  $pH = 10,85$ ) révèle une morphologie similaire à celle des hydrates silico-alumineux responsables de la prise des ciments (**Figure I-10**). Ces premiers résultats très intéressants mériteraient d'être poursuivis afin de mettre en évidence le rôle des espèces silicatées et notamment comprendre les différentes interactions dépendant de la taille du granulat et de la réactivité de surface. En effet, il serait très intéressant de relier ces consolidations aux espèces nanométriques identifiées dans les gels.



**Figure I-10** : (a) Images d'électrons secondaires de la surface fracturée d'un empilement granulaire de sable de quartz consolidé ( $\text{pH} = 10,85$  et  $[\text{Si}] = 4,14 \text{ mol/l}$ ), (b) Image MEB d'un ciment portland montrant les hydrates CSH et l'ettringite [23].

*Des gels formés à partir de solution de silicate de sodium en milieu basique peuvent être utilisés pour la synthèse de matériaux consolidés à froid.*

## I.4 Objectif du travail

Afin de comprendre les mécanismes à l'origine de la consolidation de granulats en présence d'une solution alcaline, une étude sur la dissolution d'une matrice siliceuse (déchets de verre, sable) en milieu basique, a été entreprise. Les paramètres pris en compte pour la dissolution de ces produits à base de silice sont la température ( $< 100^\circ\text{C}$ ), la composition, la granulométrie, le temps, la concentration et la nature de la solution alcaline.

La première étape concerne les mécanismes de dissolution de déchets de verre en milieu basique, afin d'établir un protocole optimal dans le but d'obtenir in situ une solution de silicate de sodium.

La seconde étape est basée sur l'influence de la taille des granulats vis-à-vis de la prise des matériaux consolidés afin de déterminer d'une part, le rôle de leur réactivité de surface et d'autre part, leur domaine d'existence dans un système ternaire gel-silice-sable. Les différentes caractéristiques devraient permettre d'établir un mécanisme d'attaque et de consolidation de cette matrice vitreuse en milieu alcalin.

## I.5 Références bibliographiques

- [1] **W.H Zachariassen**, "The atomic arrangement in glass". Journal of Am. Chem. Soc., 54, 1932, p. 3841-3851.
- [2] **A. Paul**, "Chemistry of Glasses". Ed. Chapman and Hall, New York, (1982).
- [3] **A. Smekal**, "Mechanical measurement of chemical bond strengths". J. Soc. Glass Technol., 35, 1951, p.411.
- [4] **N. de Louvigny**, "Conséquences de l'apport de verre pilé à la surface du champ et de son incorporation dans la couche travaillée". Thèse de doctorat, université Montpellier II, 2001.
- [5] **J. Zarzycki**, "Les verres et l'état vitreux", édition masson, 1982.
- [6] **G.W MacLellan, E.B. Shand**, Glass engineering handbook, Mc Graw-Hill, New york, 1984
- [7] **C. Cailleteau**, On the effect of glass composition in the dissolution of glasses by water, Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 2008, p. 117-123.
- [8] **A.A. Ahmed et I.M. Youssof**, attack on soda-lime-silica glass bottles by acetic, citric and oxalic acids, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol., 70, 1997, p. 76-85
- [9] **J. Barton et C. Guillemet**, LE VERRE, science et technologie, EDP sciences, juin 2005.
- [10] **K. G. Nickel et S. Merkel**, Mechanisms and kinetics of silica-rich binary Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glass corrosion in 100°C water at pH=7, Key Engineering Materials, 336-338, 2007, p 1823-1826.
- [11] **B. M. J. Smets**, On the mechanism of the corrosion of glass by water, Philips Tech. Rev., 42, 1985, p. 59-64.
- [12] **Y. Niibori, M. Kunita**, Dissolution rate of amorphous silica in high alkaline solution, Journal of Nuclear Science and Technology, 37, 2000, p. 349-357.
- [13] **H. Mori**, « Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using sodium hydroxyde » J. Cer. Soc. Jap., 111, 2003, p.376-381.
- [14] **A. Satoh**, Water glass bonding, Sensors and Actuators A, 72, 1999, p.160-168.
- [15] **R. W. Douglas, T.M. El-shamy**, "Reactions of glasses with aqueous solutions". J. Am. Ceram. Soc., 50, 1967, p.1-8.
- [16] **C.J. Peddle**, "Development of various types of glass: IV, interaction of silica, lime and sodium and potassium oxides". J. Soc. Glass Technol., 3, 1920, p.681-683.



- [17] **S. Sen, F.V. Tooley**, "Effect of Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O ratio on the chemical durability of alkali-lime silica glasses". J. Amer. Ceram. Soc., 38, 1955, p.5.
- [18] **B.C. Bunker**, "Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses". J. of Non-Cryst. Solids, 179, 1994, p.300-308.
- [19] **G. I. Cooper et G. A. Cox**, The aqueous corrosion of potash-lime-silica glass in the range 10 – 250°C, Applied Geochemistry, 11, 1996, p. 511-521.
- [20] **L. L. Hench**, J. of Non-Cryst. Solids, 25, 1977, p.343-369.
- [21] **T. Gerber, B. Himmel, C. Hübert**, "WAXS and SAXS investigation of structure formation of gels from sodium water glass". J. Non-Cryst. Solids., 175, 1994, p. 160-168.
- [22] **C.J. Lee, G.S. Kim, S.H. Hyun**, "Synthesis of silica aerogels from waterglass via new modified ambient drying". J. Mater. Sci., 37, 2002, p. 2237-2241.
- [23] **M.T. Tognonvi**, "Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique", Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.

**CHAPITRE II :**

**MATÉRIAUX, PROTOCOLES**

**EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES DE**

**CARACTÉRISATION**

<b>II</b>	<b>MATERIAUX, PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....</b>	<b>22</b>
<b>II.1</b>	<b>Matières premières.....</b>	<b>22</b>
II.1.1	Les échantillons de verre .....	22
II.1.2	Les granulats utilisés pour les matériaux consolidés.....	22
II.1.3	Les solutions alcalines utilisées .....	23
<b>II.2</b>	<b>Protocoles expérimentaux .....</b>	<b>23</b>
II.2.1	Protocole de mise en solution du verre.....	23
II.2.1.1	Suivi de la dissolution.....	23
II.2.1.2	Optimisation de la dissolution et du rapport de Si/Na.....	24
II.2.2	Synthèses des matériaux consolidés à base de gel de silicate .....	26
II.2.2.1	Protocole d'élaboration.....	26
II.2.2.2	Séchage des matériaux en atmosphère contrôlée .....	27
<b>II.3</b>	<b>Techniques de caractérisation.....</b>	<b>27</b>
II.3.1	Dosage chimique élémentaire.....	27
II.3.1.1	Principe .....	27
II.3.1.2	Mise en solution des solides .....	28
II.3.1.3	Dilution des filtrats .....	28
II.3.2	Analyse thermique différentielle et gravimétrie.....	28
II.3.2.1	Principes .....	28
II.3.2.2	Mode opératoire.....	29
II.3.3	Caractérisations structurales et microstructurales .....	29
II.3.3.1	Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF) .....	29
II.3.3.2	Mesure de la surface spécifique (BET) .....	29
II.3.3.3	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	30
II.3.4	Essai de compression.....	30
<b>II.4</b>	<b>Nomenclature.....</b>	<b>31</b>
II.4.1	Cas de la dissolution du verre .....	31
II.4.2	Cas des matériaux consolidés .....	32
<b>II.5</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>33</b>

## II Matériaux, protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation

Ce chapitre décrit les matières premières nécessaires aux travaux menés au cours de cette thèse ainsi que les protocoles utilisés pour l'élaboration des solutions de silicates et des matériaux consolidés. Il présente également la description de différentes méthodes de caractérisations physico-chimique, structurale, microstructurale et l'évaluation des propriétés mécaniques des échantillons.

### II.1 Matières premières

#### II.1.1 Les échantillons de verre

Les déchets de verre utilisés dans cette étude sont au nombre de trois et ont été fournis par deux entreprises ivoiriennes. Il s'agit de deux verres de bouteille qui se distinguent par leur coloration, l'une de couleur ambre (SB) et l'autre incolore (SM), toutes deux fournies par la société SOLIBRA à Abidjan (Côte d'Ivoire). L'échantillon VC est un verre à vitre fourni par la société SIVIMI à Abidjan.

Tous les échantillons ont été concassés et lavés plusieurs fois avec de l'eau osmosée pour éliminer toute contamination dont ils pourraient être sujets. Après séchage à l'air libre, les échantillons sont broyés et les fractions granulométriques retenues ( $> 800 \mu\text{m}$ ,  $250\text{-}800 \mu\text{m}$ ,  $100\text{-}250 \mu\text{m}$ ,  $< 100 \mu\text{m}$ ) ont été séparées par tamisage.

#### II.1.2 Les granulats utilisés pour les matériaux consolidés

Trois types de granulats, la silice (s) et les sables (S et F) de granulométrie différente (**Tableau II-1**) ont été utilisés pour l'élaboration des matériaux consolidés.

**Tableau II-1** : Caractéristiques des granulats utilisés commercialisés par la société SIBELCO

Granulats	% de $\text{SiO}_2$	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )
Silice (s)	$> 98,5$	10
Sable (S)	$> 98,6$	90
Sable (F)	$> 98,4$	560

### II.1.3 Les solutions alcalines utilisées

Les solutions alcalines ont été préparées par dissolution de pastilles de NaOH (99% ; VWR prolabo) ou de KOH (85% ; Alfa Aeser) dans de l'eau osmosée. La solution de silicate de sodium de référence utilisée est un produit commercialisé par VWR Prolabo. Sa composition chimique déterminée par spectrométrie d'émission (AES-ICP) est de 3,4 SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O. 21 H<sub>2</sub>O soit 7 mol/L de Si et 4,1 mol/L de Na [1].

## II.2 Protocoles expérimentaux

### II.2.1 Protocole de mise en solution du verre

#### II.2.1.1 Suivi de la dissolution

La dissolution du verre a été suivie par gravimétrie du résidu et par dosage ICP-AES du filtrat.

##### a. Mode opératoire

Une masse de 2g de poudre de verre est mise dans un volume de 30 ml de solution alcaline de NaOH ou de KOH de différentes concentrations dans un tube fermé en polystyrène. Le rapport de la masse de verre sur le volume de solution (m/V) est égal à 0,067. Les différents mélanges réactionnels sont mis dans une étuve à différentes températures comprises entre 25°C et 90°C pendant différents temps de réaction.

##### b. Récupération du résidu et du filtrat pour les analyses

A un temps  $t$  donné, le mélange est filtré à l'aide d'un papier filtre (**Figure II-1**) avec une porosité de 8 $\mu$ m. Le résidu de verre est rincé avec un volume de 20 ml d'eau osmosée puis séché à l'étuve à 50°C pendant 12 heures et enfin pesé. La perte de masse relative ( $P_m(t)$ ) du verre obtenue est donnée par l'équation (**II-1**).

$$P_m(t) = \frac{\Delta m}{m_0} \quad (\text{II-1})$$

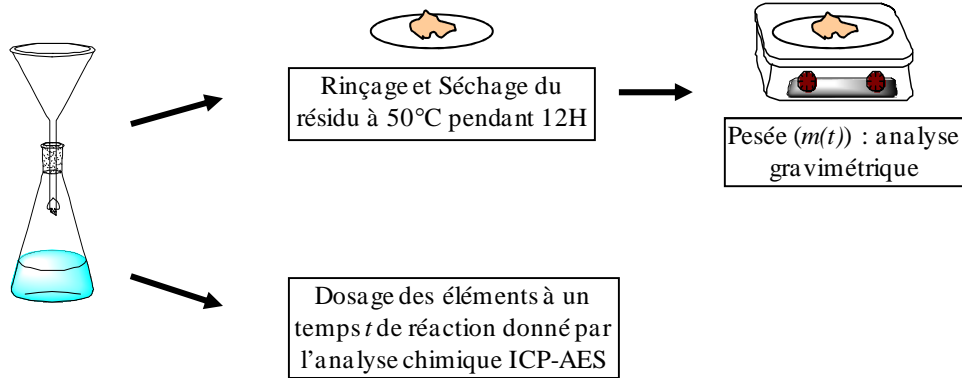
Où

$$\Delta m = m_0 - m(t).$$

$m_0$  : masse initiale de verre broyé introduit dans le tube.

$m(t)$  : masse du verre à un temps  $t$  de réaction et après séchage pendant 12h à 50°C.

D'autre part, les filtrats sont conservés en vue d'un dosage par ICP des éléments en solutions pour le suivi de la dissolution.



**Figure II-1:** Schéma récapitulatif des étapes de récupération des résidus et des filtrats pour analyses

### II.2.1.2 Optimisation de la dissolution et du rapport de Si/Na

En vue d'obtenir un meilleur rendement de la dissolution du verre en milieu basique et accroître le rapport Si/Na de la solution de silicate de sodium obtenue, une dissolution successive du résidu de verre ainsi que l'ajout de différents additifs au mélange réactionnel ont été réalisés.

#### a. Dissolutions successives

Les protocoles expérimentaux définissant les dissolutions successives se décomposent en trois types d'expériences nommées : **expérience I**, **expérience II** et **expérience III**.

L'**expérience I** (**Figure II-2**) consiste à mettre une masse 5g de verre  $_{250-800}SB$  dans un volume de 75 ml d'une solution de NaOH 2M à la température de 70°C sous agitation en système fermé. Au bout de 13 heures, le résidu de verre, séparé du filtrat, est rincé avec de l'eau osmosée et replongé dans une nouvelle solution de NaOH 2M en gardant le même rapport masse/volume égale à 0,067 que précédemment pour une attaque ultérieure de 13 heures. Quant au filtrat, une quantité de verre  $_{250-800}SB$  y est ajoutée et le rapport masse/volume de solution est maintenu identique. Le tout est également porté à 70°C sous agitation pendant 13 heures. Ces opérations sont répétées 4 fois.

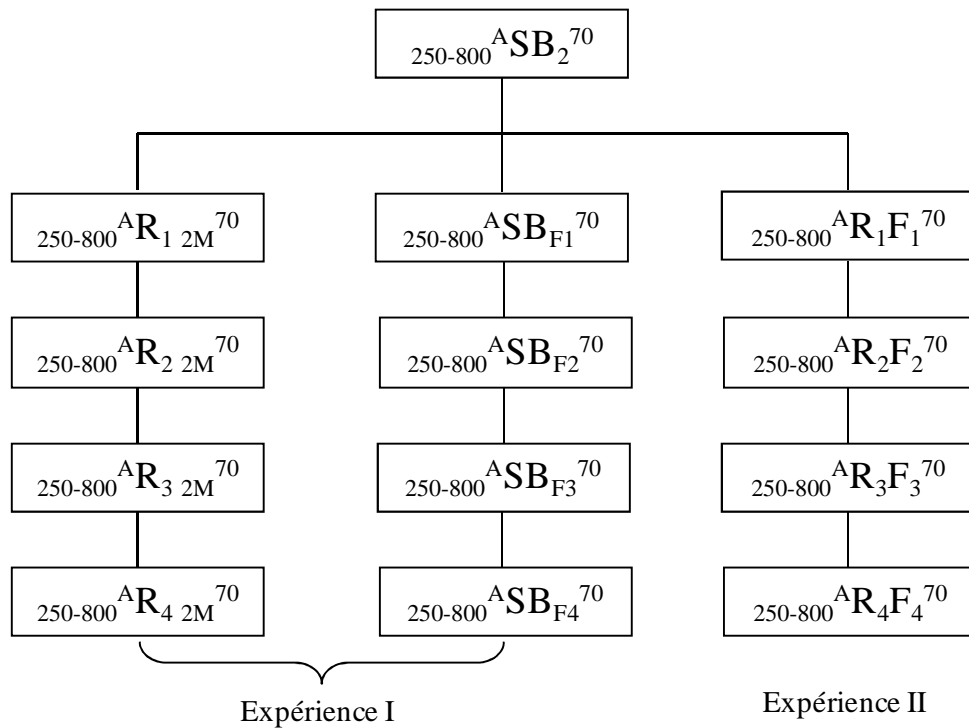
Pour l'**expérience II** (**Figure II-2**), une masse de 5 g de  $_{250-800}SB$  est mise en contact d'une solution de 75 ml de NaOH 2M à la température 70°C sous agitation. Au bout de 13

heures de réaction, le résidu obtenu est rincé à l'eau osmosée, séché, pesé puis replongé dans son filtrat pendant 13 heures dans les mêmes conditions opératoires. Cette opération est reprise 4 fois de suite ou plus.

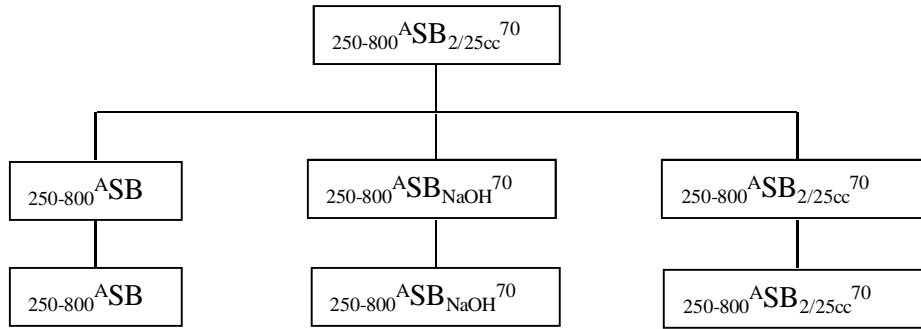
L'expérience III (Figure II-3), consiste à additionner différents ajouts de verres ou de solution, au milieu réactionnel contenant initialement une masse de 5 g de  $^{250-800}\text{SB}$  dans un volume de 25 ml d'une solution de NaOH 2 M à la température de 70°C sous agitation. Au bout de 9 heures de réaction, les additifs sont soit :

- une masse de 5g de  $^{250-800}\text{SB}$
- des masses de 2g de pastilles de NaOH (0,05 mol) et 5g de  $^{250-800}\text{SB}$ .
- une masse de 5 g de  $^{250-800}\text{SB}$  et un volume de 25 ml d'une solution de NaOH 2 M.

La réaction est poursuivie pendant 9 heures. Cette opération d'enrichissement de la solution est répétée 2 fois de suite.



**Figure II-2** : Organigramme récapitulatif des protocoles opératoires décrivant les expériences I et II des dissolutions successives.



**Figure II-3** : Organigramme récapitulatif du protocole opératoire de l'expérience III.

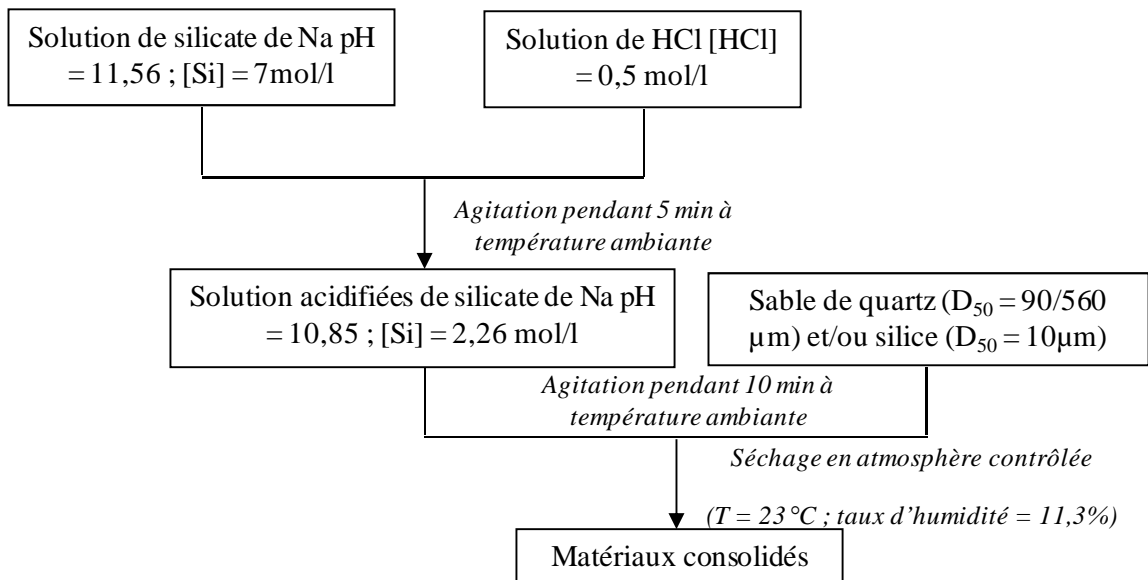
### b. Ajout de composé à base de silice au milieu réactionnel

Les solutions issues de la dissolution du verre dans les conditions de notre expérience présentent un rapport molaire Si/Na faible comparé aux solutions commerciales de silicate de sodium. Dans le but d'accroître ce rapport dans les filtrats obtenus, de la fumée de silice ainsi que de la diatomite contenant plus de 97% de silice ont été ajoutés au milieu réactionnel.

## II.2.2 Synthèses des matériaux consolidés à base de gel de silicate

### II.2.2.1 Protocole d'élaboration

Les matériaux consolidés à base de gel ont été élaborés selon le protocole établi lors de travaux précédents au laboratoire par M. Tognonvi [1] (**Figure II-4**).



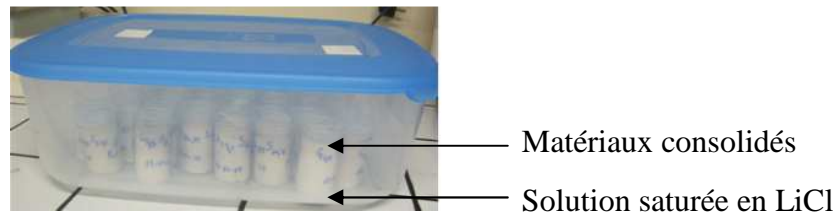
**Figure II-4** : Organigramme récapitulatif du protocole de préparation des matériaux consolidés à base de gel de silicate de sodium [1]



Le choix s'est orienté sur le gel irréversible présentant un temps de gélification de 55 minutes. Une fois l'acidification de la solution de silicate de sodium, des ajouts de silice (s) et/ou de sable (F ou S) sont faits et un temps de mélange de 10 minutes est maintenu afin d'avoir un produit homogène à la température ambiante. Les mélanges sont alors coulés dans de petits pots en forme de cylindre de dimension ( $\Phi = 3,45$  cm et  $H = 6,60$  cm).

### II.2.2.2 Séchage des matériaux en atmosphère contrôlée

Le séchage permettant la consolidation du mélange est réalisé en présence d'une solution saturée en chlorure de lithium qui permet d'être dans des conditions de température et d'humidité contrôlées ( $T = 23^{\circ}\text{C}$ , degré hygrométrique = 11,3) (**Figure II-5**).



**Figure II-5:** Photo du conditionnement des échantillons au cours du séchage en atmosphère contrôlée.

## II.3 Techniques de caractérisation

### II.3.1 Dosage chimique élémentaire

#### II.3.1.1 Principe

Toutes les analyses chimiques élémentaires ont été réalisées par spectroscopie d'émission atomique à l'aide d'un dispositif ICP-AES (Induced Coupled Plasma). Un aérosol contenant l'échantillon dissout passe dans un plasma haute fréquence constitué d'argon partiellement ionisé à une température élevée (4500 à 6000 K). Des électrons des atomes présents dans l'aérosol sont excités par le plasma. Les longueurs d'onde du rayonnement émis au cours du retour à l'état fondamental sont caractéristiques des éléments présents. L'intensité de l'émission observée pour chaque longueur d'onde est directement proportionnelle à la quantité d'atomes de l'espèce impliquée. Un photomultiplicateur placé dans le champ, traduit l'intensité lumineuse observée pour chaque longueur d'onde en un courant électrique

d'intensité proportionnelle à la concentration en élément dosé. L'intensité,  $I$ , de chaque raie varie avec la concentration,  $C$ , de l'élément dans le plasma. Les mesures sont effectuées avec des solutions diluées pour lesquelles la concentration en espèces à doser est inférieure à 1 g/l.

### **II.3.1.2 Mise en solution des solides**

L'analyse chimique des solides requière au préalable leur mise en solution. Une masse de 20 mg d'échantillon finement broyé, préalablement séché à 110°C pendant 24 heures, a été pesée puis introduite dans un tube en téflon. Des volumes de 3 ml de HF (28%), 3 ml de HCl et de 1 ml de HNO<sub>3</sub> (68%) ont été ensuite introduits dans le réacteur. La dissolution a été réalisée au cours d'une montée (20 minutes) en température ( $T_{\max} = 180^{\circ}\text{C}$ ) et en pression (pression maximale atteinte = 30 bars) suivi d'un palier de 20 minutes à l'aide d'un micro-onde (CEM, MARS 5).

### **II.3.1.3 Dilution des filtrats**

Le filtrat obtenu après réaction chimique en un temps  $t$  donné est dilué afin d'obtenir des solutions de concentration dans le domaine étalonné (0 à 50 ppm). Les éléments dosés sont le silicium, sodium, potassium et calcium qui ont respectivement une énergie d'excitation de 2881, 5889, 7698 et 3179 eV. L'incertitude sur la mesure par ICP-AES donnée par l'appareil est estimée à 5%.

## **II.3.2 Analyse thermique différentielle et gravimétrie**

### **II.3.2.1 Principes**

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière, par rapport à une référence, pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. Cette technique est adaptée pour la caractérisation des phénomènes endo ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux ; sachant que seulement les phénomènes brutaux sont caractérisables. Les résultats des analyses ne dépendent que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs [2].

L'analyse thermogravimétrie (ATG) quant à elle consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de

constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués, les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément dans le même appareil.

### **II.3.2.2 Mode opératoire**

Les mesures d'analyse thermique différentielle (ATD) et gravimétrique (ATG) ont été effectuées entre 30 et 1200 °C, avec une rampe de température de 5°C/min, sous balayage d'air. L'appareil utilisé est de marque Setaram Scientific & Industrial Equipment, série Setsys 24. Le matériau de référence était de l'alumine préalablement calcinée à 1500 °C. L'échantillon et la référence sont placés dans deux creusets identiques en platine.

## **II.3.3 Caractérisations structurales et microstructurales**

### **II.3.3.1 Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF)**

L'absorption du rayonnement infrarouge (IR) résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [3].

Les mesures infrarouge ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de fourrier NICOLET 380 dans la gamme des nombres d'ondes 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ , un nombre de balayage de 64 et une vitesse du miroir de 0,4747.

Deux modes d'acquisition ont été utilisés : le mode ATR (Attenuated Total Reflectance) et le mode transmission. Le mode ATR a été utilisé pour le suivi de la consolidation des matériaux. Cette expérience consiste à poser l'échantillon à analyser sur le cristal en diamant du module ATR. L'intérêt de cette technique est que l'échantillon peut se trouver sous forme liquide et solide. Dans le cas du mode de transmission, une masse de 1 à 4 mg de produit préalablement étuvé à 110°C est mélangée à 100 mg de KBr déshydraté. Après broyage, le mélange est pressé à l'aide d'une presse jusqu'à 7 tonnes pour obtenir une pastille.

### **II.3.3.2 Mesure de la surface spécifique (BET)**

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des

phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température.

A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller). Les échantillons ont été dégazés à 150°C pendant 15 heures afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. L'appareil utilisé est de type Micromeritics TriStar II. Il est utile d'indiquer que par cette méthode, la surface spécifique externe et la porosité ouverte des échantillons sont prises en compte. La masse d'échantillon utilisé pour chaque mesure est d'environ 35 g.

### **II.3.3 Microscope électronique à balayage (MEB)**

Deux types de microscopes électroniques à balayage, STEREOSCAN 260 et HITACHI, ont été utilisés pour observer la morphologie des échantillons. Le principe de ce type de microscopie est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Le microscope de type STEREOSCAN 260 a été également utilisé pour l'analyse chimique EDS et la cartographie de certains échantillons. Les principaux éléments Si, Na et Ca en présence ont des énergies d'excitation respectivement de 1,74, 1,04 et 3,69 eV.

Avant toute observation, les échantillons en petits grains sont collés sur le porte-échantillon par le biais du support carbone, puis recouverts d'un dépôt de carbone réalisé à l'évaporateur sous vide. Ce film de carbone assure l'évacuation des charges électriques lorsque l'échantillon est soumis au bombardement du faisceau d'électrons.

### **II.3.4 Essai de compression**

Les tests de compression sont réalisés sur une machine d'essai EZ 20 Lloyd Instrument (AMETEK, UK) équipée d'une cellule de charge de 20 KN. Ils ont pour but de connaître la résistance à la compression des matériaux consolidés. Les éprouvettes sont soumises à une charge croissante jusqu'à la rupture avec une vitesse de déplacement de 1 mm.min<sup>-1</sup>. La résistance à la compression est le rapport entre la charge de rupture et la section transversale de l'éprouvette [4]. Les essais de compression ont été effectués sur des éprouvettes cylindriques dont les extrémités ont été rectifiées pour s'assurer de la planéité des surfaces au contact et de leur perpendicularité aux génératrices de l'éprouvette. L'éprouvette

une fois rectifiée est centrée sur la presse d'essai. Pour s'assurer de la planéité des plateaux de la presse, du papier multi-plis entre l'éprouvette et les deux plateaux. La charge de rupture, P, est la charge maximale enregistrée au cours de l'essai. Soit S la section orthogonale de l'éprouvette ; la résistance à la compression,  $f_c$ , est exprimée en MPa à 0,5 MPa près et a pour expression (équation (II-2)):

$$f_c = P/S \quad (\text{II-2})$$

Dans l'équation (II-2)  $f_c$  est directement obtenue en MPa si P est exprimé en méganewtons (MN) et S en m<sup>2</sup>.

## II.4 Nomenclature

Plusieurs nomenclatures ont été adoptées pour désigner les différents états des résidus et filtrats dans le cas de la dissolution du verre et des matériaux consolidés.

### II.4.1 Cas de la dissolution du verre

Les différentes nomenclatures adoptées pour le suivi de la dissolution du verre et l'optimisation du rapport Si/Na par ajout de composés riches en silice sont regroupées dans le **Tableau II-2**.

**Tableau II-2** : Nomenclature des résidus et des filtrats dans le cas de la dissolution du verre.

Suivi de la dissolution	$\begin{matrix} A & X & T \\ G & C & t \end{matrix}$	
Dissolutions successives	<b>Expérience I et II</b>	$A F_{n C}^{70}$ : filtrat de la n <sup>ième</sup> réaction $A R_{n C}^{70}$ : résidu de la n <sup>ième</sup> réaction $A R_n F_{n-1}^{70}$ : résidu de la n <sup>ième</sup> réaction issu du filtrat $F_n$ $A F_n R_{n-1}^{70}$ : Filtrat de la n <sup>ième</sup> réaction issu du résidu $R_n$
	<b>Expérience III</b>	$\begin{matrix} A \\ 250-800 \end{matrix} S B_c^{e/70}$ e : masse de verre ajoutée à chaque étape. $\begin{matrix} A \\ 250-800 \end{matrix} S B_{c/V}^{e/70}$ V : volume de la solution NaOH ajouté $\begin{matrix} A \\ 250-800 \end{matrix} S B_{c/N}^{e/70}$ N : masse de NaOH solide ajouté
Ajout de composés riche en silice	$\begin{matrix} A & X & d T \\ G & C & t \end{matrix} ; F.S_a D_b$	

X : code de l'échantillon

G : la granulométrie ( $\mu\text{m}$ )

A : l'agitation

C : concentration molaire de base initiale (mol/l)

T : la température de la réaction en degré celsius.

t : le temps (jours)

F : filtrat

R : résidu

F.S: fumée de silice

D: diatomite

a : masse F.S/masse du verre

b : masse D./masse du verre

d : masse de SB/5

Les exemples suivants sont donnés pour chaque type de nomenclature :

${}_{100-250}SB_1^{70}$  : résidu issu de la dissolution du verre SB de granulométrie 100-250  $\mu\text{m}$ , à 70°C, dans une solution basique de concentration 1M pendant 14 jours.

${}^A R_{1\ 2M}^{70}$  : résidu issu de la première réaction du verre dans une solution de NaOH 2M sous agitation à 70°C.

${}_{250-800}{}^A SB_2^{70}; F.S_{0,4} D_0$  : résidu de 5 g de SB à la granulométrie de 250-800 $\mu\text{m}$  + 2 g de fumée de silice soumis à une solution de NaOH 2M à 70°C pendant 1 jour sous agitation.

## II.4.2 Cas des matériaux consolidés

La nomenclature retenue dans le cas des matériaux consolidés est :

$$G_x s_y S_z$$

Où G désigne le gel utilisé, s la silice et S le sable. Les indices x, y et z représentent respectivement les fractions massiques du gel, de la silice et du sable.

A titre d'exemple,  $G_{50}S_{25}$  contient 50, 25 et 25 % en masse de gel, de silice et de sable respectivement.

Toutes les nomenclatures sont données en **annexe I**.

## **II.5 Références bibliographiques**

- [1] **M.T. Tognonvi**, Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, thèse n°51 - 2009, 146 p., 2009.
- [2] **W. Smykatz-Kloss**, Differential thermal analysis. New York : Springer-Verlag, 1974
- [3] **J.A. Dean**, Analytical chemistry handbook. New York: McGraw-Hill, 1995.
- [4] **R. Dupain, R. Lanchon, J.-C. Saint-Arroman**, Granulats, sols, ciments et bétons. Edition Casteilla, Paris, 2004.

## CHAPITRE III :

### MISE EN SOLUTION DU VERRE



<b>III MISE EN SOLUTION DU VERRE .....</b>	<b>35</b>
<b>III.1 Propriétés physicochimiques des échantillons bruts .....</b>	<b>35</b>
III.1.1 Analyse chimique élémentaire .....	35
III.1.2 Analyse thermique des échantillons bruts .....	36
<b>III.2 Dissolution du verre.....</b>	<b>37</b>
III.2.1 Paramètres étudiés lors de la dissolution du verre .....	37
III.2.1.1 Rôle des paramètres.....	37
III.2.1.2 Bilan .....	44
III.2.2 Caractérisation des produits obtenus au cours de la dissolution .....	46
III.2.2.1 Filtrats.....	47
III.2.2.2 Résidus .....	50
III.2.3 Conclusion partielle.....	54
<b>III.3 Optimisation de la dissolution du verre et du rapport Si/Na de la solution.....</b>	<b>55</b>
III.3.1 Rôle de la concentration en Si.....	55
III.3.2 Influence du temps de réaction.....	57
III.3.2.1 Evolution de la perte de masse .....	57
III.3.2.2 Evolution du nombre de moles de Si et de Na dans les filtrats, les résidus et bilan matière de la réaction $R_nF_n$ .....	58
III.3.2.3 Microstructure des résidus du verre .....	60
III.3.3 Augmentation de la dissolution.....	62
III.3.4 Ajouts d'additifs : fumée de silice et diatomite.....	63
<b>III.4 Dissolution du verre massif.....</b>	<b>65</b>
III.4.1 Suivi de la dissolution par gravimétrie du résidu .....	66
III.4.2 Dosage du silicium et du sodium des filtrats par ICP et image MEB du verre massif après lavage.....	67
<b>III.5 Conclusions.....</b>	<b>69</b>
<b>III.6 Références bibliographiques.....</b>	<b>70</b>

## III Mise en solution du verre

Ce chapitre présente les propriétés physicochimiques des matières premières, les paramètres influençant la dissolution du verre ainsi que la caractérisation des filtrats et résidus. Les moyens mis en jeu pour accroître le rendement de dissolution du verre ainsi que le rapport Si/Na du milieu réactionnel seront abordés dans les dernières parties de ce chapitre.

### III.1 Propriétés physicochimiques des échantillons bruts

#### III.1.1 Analyse chimique élémentaire

Afin de déterminer la composition chimique des différents échantillons de verre qui font l'objet de cette étude, des analyses chimiques élémentaires ont été réalisées. Les différents résultats en pourcentage molaire des oxydes équivalents sont présentés dans le **Tableau III-1** et les pourcentages massiques sont donnés en **annexe 2**. Les résultats montrent que les différents verres SB, SM et VC sont majoritairement composés de silice  $\text{SiO}_2$  (72-74%), d'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$  (13-15%) et d'oxyde de calcium  $\text{CaO}$  (7-10%). Ces verres appartiennent donc à la grande famille des verres sodocalciques. Les verres SB et SM présentent des compositions chimiques similaires alors que le verre VC a une composition en oxydes d'alcalino-terreux ( $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ ) différente.

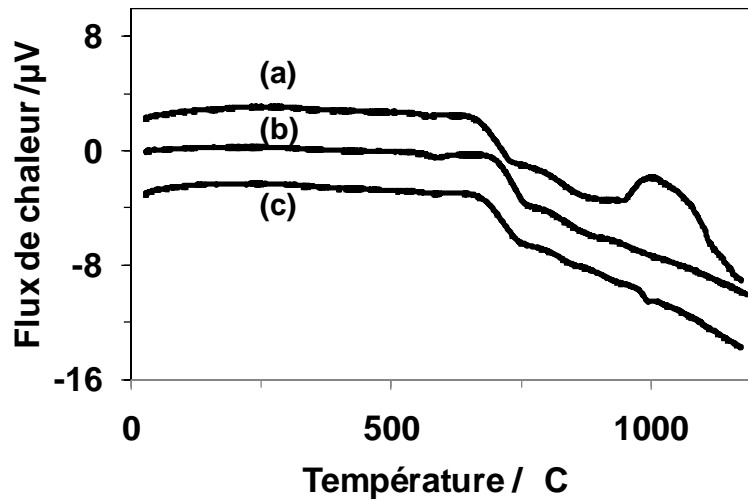
**Tableau III-1** : Pourcentages molaires ( $\pm 0,1$ ) des oxydes équivalents des éléments présents dans les différents échantillons de verre brut et valeurs des rapports cations/silice.

Oxydes \ Verres	<b>SB</b>	<b>SM</b>	<b>VC</b>
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	0,96	0,67	0,71
<b><math>\text{CaO}</math></b>	9,88	10,07	7,62
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	0,09	0,04	0,05
<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	0,36	0,17	0,2
<b><math>\text{MgO}</math></b>	1,26	1,92	5,78
<b><math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	13,51	14,15	14,32
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	73,73	72,86	71,23
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	0,21	0,12	0,09
<b><math>(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 \cdot 10^{-2}</math></b>	19	20	20
<b><math>(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 \cdot 10^{-2}</math></b>	16	17	19

Les rapports molaires de  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$  et  $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$  sont de même ordre de grandeur pour SB et SM et restent plus élevés pour le verre VC. Par ailleurs, l'ajout d'alcalin dans une composition verrière donnée contribue à la diminution de sa durabilité chimique alors que l'addition d'alcalino-terreux accroît sa résistance chimique [1][2]. Ceci pourrait avoir pour conséquence un léger effet antagoniste dû à l'augmentation de ces éléments dans les échantillons SB, SM, VC respectivement.

### III.1.2 Analyse thermique des échantillons bruts

Les analyses thermiques différentielles des verres ont été réalisées afin de déterminer leur température de transition vitreuse. La **Figure III-1** donne les variations du flux de chaleur en fonction de la température des échantillons SB, SM et VC qui sont similaires et caractéristiques d'un verre. Les températures de transition vitreuse des échantillons SB, SM et VC sont respectivement de 680, 658 et 650°C. Le phénomène exothermique observé dans le cas de l'échantillon VC autour de 1000°C est dû au phénomène de cristallisation.



**Figure III-1:** Thermogrammes d'analyse thermique différentielle des échantillons bruts : VC (a), SB (b) et SM (c).

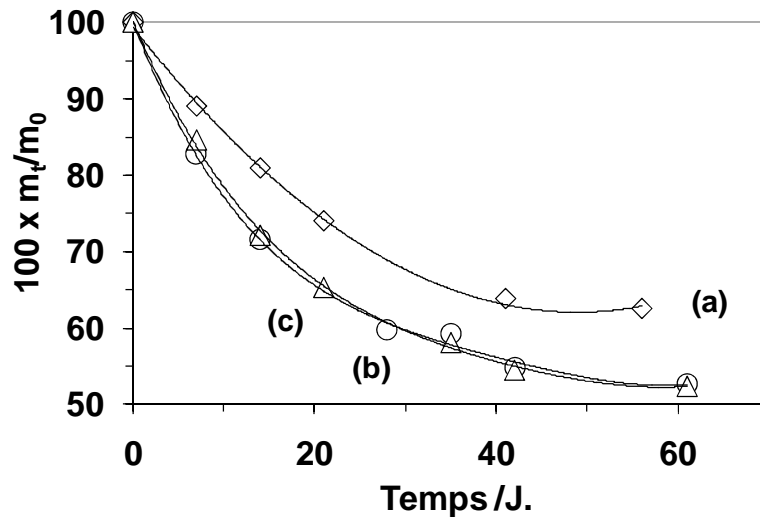
## III.2 Dissolution du verre

### III.2.1 Paramètres étudiés lors de la dissolution du verre

#### III.2.1.1 Rôle des paramètres

##### a. Rôle de la composition du verre

Dans le but de déterminer l'effet de la composition du verre sur sa dissolution, une masse de 2g de chaque échantillon de verre brut (granulométrie de 250-800  $\mu\text{m}$ ) a été mise dans une solution de NaOH 1M à la température de 70°C. La **Figure III-2** montre l'évolution de la masse de verre restante en fonction du temps. Une même loi de dissolution peut être observée ; une première étape rapide suivie d'une étape lente au-delà de 40 jours. Une différence de dissolution peut être notée pour le verre SB par rapport aux deux autres verres, suggérant une plus forte durabilité. Ces résultats semblent montrer que le verre SB est moins soluble que les verres SM et VC. La durabilité du verre peut être aussi défini par le rapport NBO/T (atomes d'oxygène non-pontant par tétraèdre) qui doit être faible et par l'énergie d'hydratation du verre [3]. Des calculs réalisés à partir de la composition reportés en **annexe 3**, sont en parfaite adéquation avec les données de la littérature.

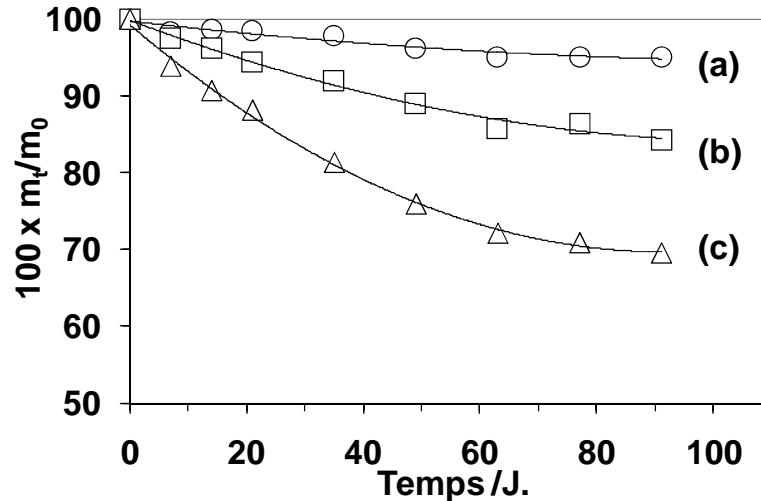


**Figure III-2:** Valeurs des pertes de masses relatives ( $m_t/m_0$ ) en fonction du temps pour les échantillons : 250-800SB<sub>1</sub><sup>70</sup> (a), 250-800SM<sub>1</sub><sup>70</sup> (b) et 250-800VC<sub>1</sub><sup>70</sup> (c).

*Pour des raisons de disponibilité, seul l'échantillon SB sera utilisé pour la suite de cette étude.*

### b. Influence de la granulométrie

L'effet de la granulométrie ( $_{800}\text{SB}$ ,  $_{250-800}\text{SB}$  et  $_{100-250}\text{SB}$ ) sur la dégradation de l'échantillon SB a été étudié dans une solution de NaOH 1M à la température de 50°C (Figure III-3).



**Figure III-3:** Valeurs des pertes de masses relatives ( $m_t/m_0$ ) en fonction du temps pour différentes granulométries. ( $T^\circ\text{C} = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaOH}] = 1\text{M}$ ).  $_{800}\text{SB}$  (a),  $_{250-800}\text{SB}$  (b) et  $_{100-250}\text{SB}$  (c).

Pour un temps donné, les valeurs des pertes de masses varient en fonction de la granulométrie. En effet, la dissolution est d'autant plus importante que la taille des grains de verre est faible et la surface spécifique est grande. Pour une granulométrie comprise entre 100 et 250  $\mu\text{m}$ , le taux de dissolution est d'environ deux fois supérieur à celui de la granulométrie comprise entre 250 et 800  $\mu\text{m}$  et six fois supérieur à celui de  $_{800}\text{SB}$ . De même, l'échantillon  $_{250-800}\text{SB}$  présente un taux de dissolution environ trois fois supérieur à celui de l'échantillon  $_{800}\text{SB}$  pour un même temps.

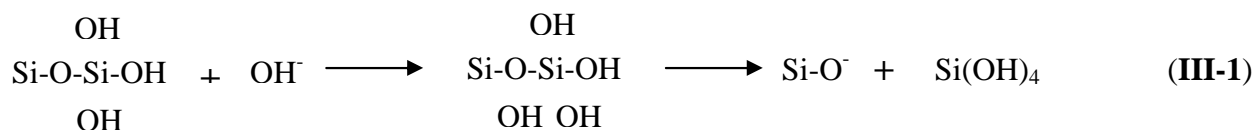
Il a été montré que la durabilité chimique du verre était fortement influencée par le rapport S/V de la surface réactive (surface spécifique) du verre sur le volume de la solution attaquante [2]. Lorsque ce rapport est grand, le taux de dissolution est élevé. Le **Tableau III-2** donne les valeurs des surfaces réactives pour l'échantillon SB ainsi que les rapports S/V en fonction de la granulométrie. Les résultats sont en accord avec ceux de la littérature [2] ; en effet, lorsque le rapport S/V augmente, la fraction massique de SB dissoute augmente. Ce phénomène est dû à la surface réactive optimisée pour de faibles granulométries.

**Tableau III-2 :** Valeurs des surfaces spécifiques développées par 2 g de verre et des rapports S/V de l'échantillon SB en fonction de la granulométrie pour un volume de solution NaOH 1M égal à 30 ml.

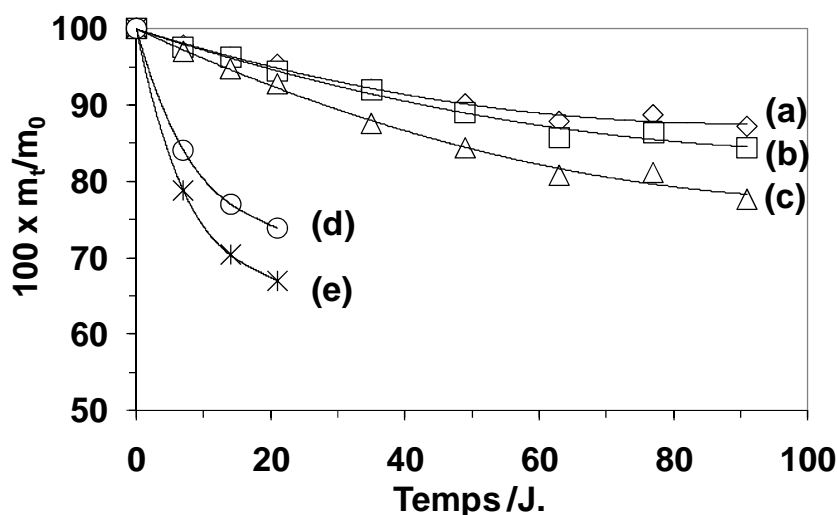
granulométrie de SB	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	S/V (m <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	Fraction de SB dissout à 90 jours (%)
100-250	0,126	8,4	30,4
250-800	0,059	3,9	15,6
> 800	0,045	3	4,8

### c. Influence de la concentration et de la nature de la solution alcaline

Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration et de la nature de la solution alcaline utilisée sur la dégradation du verre, une masse de 2 g de <sub>100-250</sub>SB est introduite dans une solution de NaOH ou de KOH à différentes concentrations (**Figure III-4**). Les concentrations utilisées pour l'étude sont de 0,5, 1 et de 5 M, donnant ainsi des rapports molaires de OH<sup>-</sup>, apporté par mole de silicium du verre initial, de 0,6, 1,2 et 6,1 respectivement. La dissolution du verre augmente avec la concentration de la base puisque lorsque la concentration de NaOH passe de 0,5 à 1 M et de 0,5 à 5 M, le taux de dissolution est multiplié par 1,1 et 1,6 respectivement pour un temps donné. Bunker [4] a montré que les sites tétraédriques communs à tous les verres de silicates sont susceptibles de subir des attaques nucléophiles par OH<sup>-</sup> pour former tout d'abord un intermédiaire réactif de coordinance V qui peut se décomposer ensuite par rupture des liaisons Si-O-Si (équation **III-1**).



Selon l'équation **III-1** une quantité plus importante en ions hydroxyde de la solution attaquante augmentera la formation de l'intermédiaire et ceci conduira à une rupture plus importante des liaisons Si-O-Si.

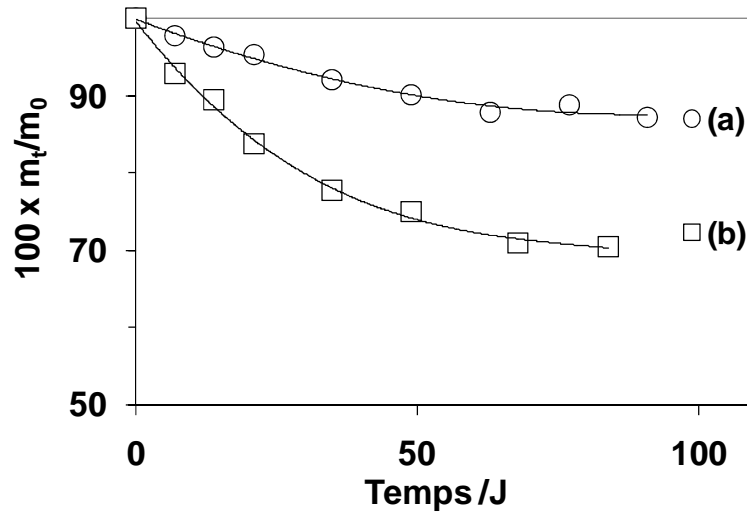


**Figure III-4:** Valeurs des pertes de masses relatives ( $m_t/m_0$ ) de  $_{250-800}\text{SB}$  à  $50^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations de NaOH : 0,5M (a), 1M (b) et 5M (c) et de  $_{100-250}\text{SB}$  selon la nature de la base utilisée : KOH 1 M (d) et NaOH 1 M (e) en fonction du temps.

Par ailleurs, l'utilisation de NaOH comme base d'attaque entraîne une meilleure dissolution du verre par rapport à la base KOH pour des concentrations identiques (**Figure III-4**). En effet, l'attaque du verre  $_{100-250}\text{SB}$  dans une solution de NaOH 1M conduit au bout de 21 jours de réaction à une perte de masse d'environ 33% tandis qu'avec une solution de KOH à la même concentration, la perte de masse est d'environ 26%. Les rayons ioniques de  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont respectivement de 95 et de 133 pm selon Pauling [5]. Ce résultat suggère donc que la dissolution du verre n'est pas seulement due à l'apport des ions hydroxydes [4] mais aussi au cation alcalin qui contribue à la dégradation du verre. Plus sa taille est faible, plus le cation est mobile et diffusera mieux de la surface vers le cœur du verre. Il pourrait ainsi contribuer à polariser les liaisons Si-O-Si entraînant leur rupture.

#### d. Influence de la température

L'effet de la température (50 et  $70^\circ\text{C}$ ) sur la dissolution du verre a été aussi étudié (**Figure III-4**).



**Figure III-5:** Valeurs des pertes de masses relatives ( $m_t/m_0$ ) de  $250-800SB_1^{50}$  (a) et  $250-800SB_1^{70}$  (b) en fonction du temps.

Pour une augmentation de  $20^\circ\text{C}$ , le taux de dissolution du verre est multiplié par trois révélant que la dissolution du verre est thermiquement activée. Ce résultat est en accord avec la littérature [2][6]. Dans les cas idéaux, la relation entre la vitesse de corrosion et la température obéit à la loi d'Arrhenius [6] selon l'équation III-2 :

$$\log Q = \frac{C}{T} \quad \text{III-2}$$

Où :

$Q$  ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) est la vitesse de corrosion,  $T$  (K) la température absolue et  $C$  une constante.

En considérant une surface et un temps de réaction identique, le taux de variation de la perte de masse  $[(m_0-m_t)/m_0]$  est donné par l'équation III-3 qui permet d'accéder à l'énergie d'activation:

$$\frac{m_0 - m_t}{m_0} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{III-3}$$

Où

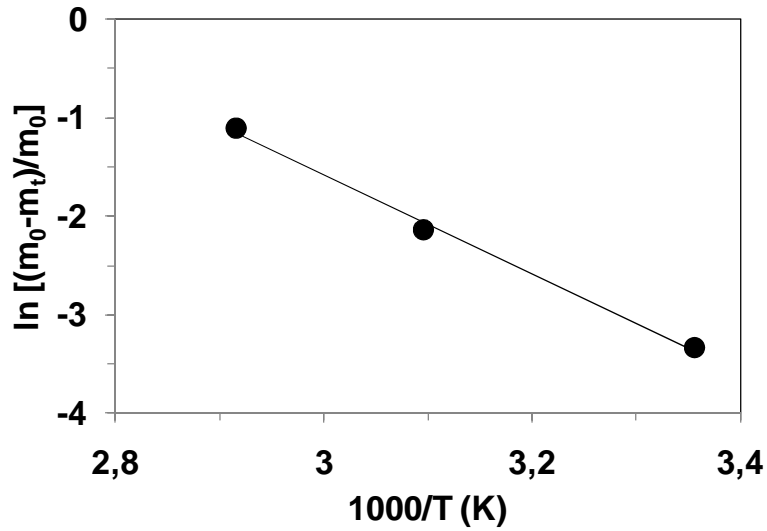
$E_a$  : Energie d'activation de la réaction ( $\text{j}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$R$  : la constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ j}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$ )

$T$  : température en kelvin

$A$  : Facteur pré-exponentiel



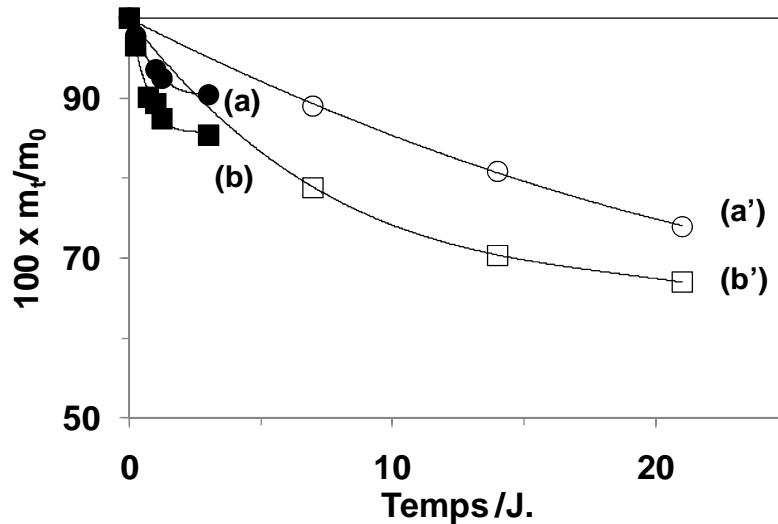


**Figure III-6:** Variation de  $\ln[(m_0 - m_t)/m_0]$  pour l'échantillon  $100-250SB_1$  en fonction de  $1000/T$ .

La valeur de l'énergie d'activation ( $41,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) (**annexe 4**) est plus faible que celles données par Cooper [7] qui annonce, pour un intervalle de 10 à 250°C, une valeur de l'énergie d'activation de 78,5 KJ/mol. Cet écart peut provenir de la nature du verre et de la granulométrie utilisée.

#### e. Influence de l'agitation

Afin de mettre en évidence le rôle d'une énergie mécanique sur la dissolution du verre, des manipulations, sous agitation, ont été réalisées pour différentes granulométries ( $100-250^A SB_1^{70}$  et  $250-800^A SB_1^{70}$ ) et les résultats sont représentés à la **Figure III-7**.

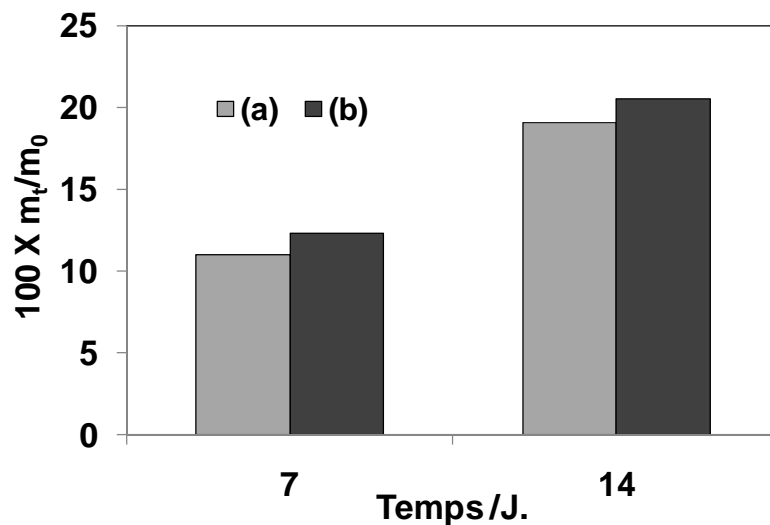


**Figure III-7:** Valeurs des pertes de masses relatives ( $m_t/m_0$ ) de SB indiquant l'effet de l'agitation :  $250-800SB_1^{70}$  (a),  $100-250SB_1^{70}$  (a'),  $250-800^A SB_1^{70}$  (b), et  $100-250^A SB_1^{70}$  (b').

La perte de masse au cours de la dissolution du verre SB est plus importante dans le cas où le mélange réactionnel a été soumis à l'agitation ( ${}_{250-800}^A\text{SB}_1^{70}$  et  ${}_{100-250}^A\text{SB}_1^{70}$ ) et ceci entraîne des temps de réaction plus faibles. En effet, une perte de masse de 6,5% de  ${}_{250-800}\text{SB}_1^{70}$  est obtenue en un jour sous agitation alors que quatre jours sont nécessaires dans des conditions statiques. Cela correspond à un gain de temps par agitation entraînant ainsi une meilleure attaque du verre. Ceci peut être expliqué par une augmentation de la diffusion des espèces ou par une destruction de la formation d'une couche de gel [2].

#### f. Influence du rapport m/V

L'étude du rapport m/V correspondant au rapport de la masse de verre utilisée sur le volume de la solution alcaline a été effectuée dans le but de voir s'il y avait une saturation de la solution basique pour une même granulométrie de verre. Pour étudier l'influence de ce rapport sur la perte de masse du verre SB, il est ajouté une masse de 2g de  ${}_{250-800}\text{SB}$  à deux solutions de NaOH 1M de volume 30 ml et 15 ml. Les rapports m/V correspondant sont donc respectivement de 0,067 et 0,133 et correspondent à un rapport de S/V de 3,9 et 7,8  $\text{m}^2/\text{dm}^3$  respectivement. Les pertes de masse à 7 et 14 jours sont reportées à la **Figure III-8**.



**Figure III-8:** Evolution de la perte de masse relative ( $\Delta m/m_0$ ) de  ${}_{250-800}\text{SB}_1^{70}$  à différents temps de réaction en fonction du rapport :  $m/V = 0,067$  (a) et  $m/V = 0,133$  (b).

Les valeurs de perte de masse augmentent très faiblement lorsque le rapport m/V augmente quel que soit le temps de réaction, révélant que la solution basique initiale n'a pas atteint un état de saturation. En effet, la concentration maximale en silicium de ces différentes

solutions de 0,51 mol/l reste faible par rapport à la saturation de la silice (2,4 mol/l) à pH = 13,85 [8].

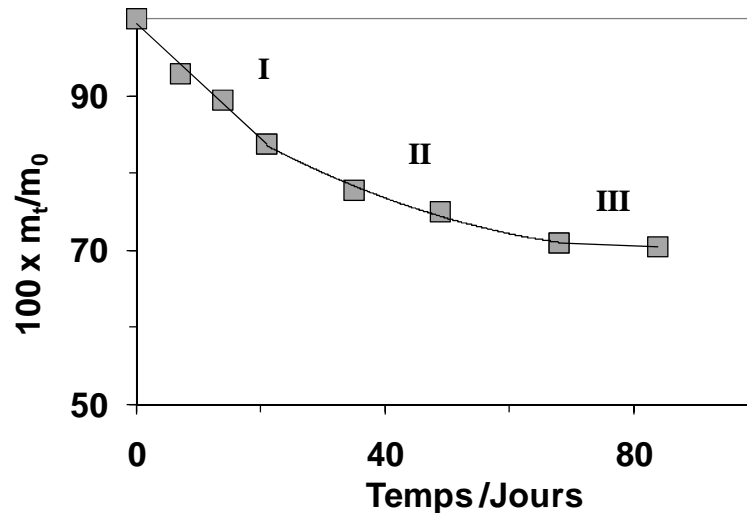
### III.2.1.2 Bilan

Les échantillons bruts de verre SB, SM et VC appartiennent à la famille des verres sodocalciques et présentent des durabilités chimiques décroissantes selon cet ordre SB > SM ~ VC en relation avec leur composition chimique.

Pour un même échantillon de verre mis en contact avec une solution alcaline, il a pu être mis en évidence que la dissolution du verre est favorisée :

- lorsque la granulométrie diminue, c'est-à-dire que le rapport S/V (surface spécifique réactive sur le volume de la solution attaquante) augmente,
- par l'augmentation de la concentration de la solution alcaline favorisant la dissolution de part une formation importante des intermédiaires de silicium.
- par la diminution de la taille du cation alcalin qui favorise la diffusion.
- par l'augmentation de la température de la solution de 20°C favorisant l'étape cinétique [6].
- par la présence d'une agitation mécanique permettant d'augmenter la cinétique de réaction pour des durées de dissolution plus courts.

L'allure des courbes de pertes de masse peut être schématiquement décomposée en 3 phases ou étapes (figure III-9), de durées variables, définies par une modification de vitesse de dissolution (changement pente) sur lesquelles les paramètres analysés ci-dessus, i. e , pH, S/V, taille du cation alcalin, T et agitation du bain peuvent agir et permettre d'optimiser le rendement de la dissolution.

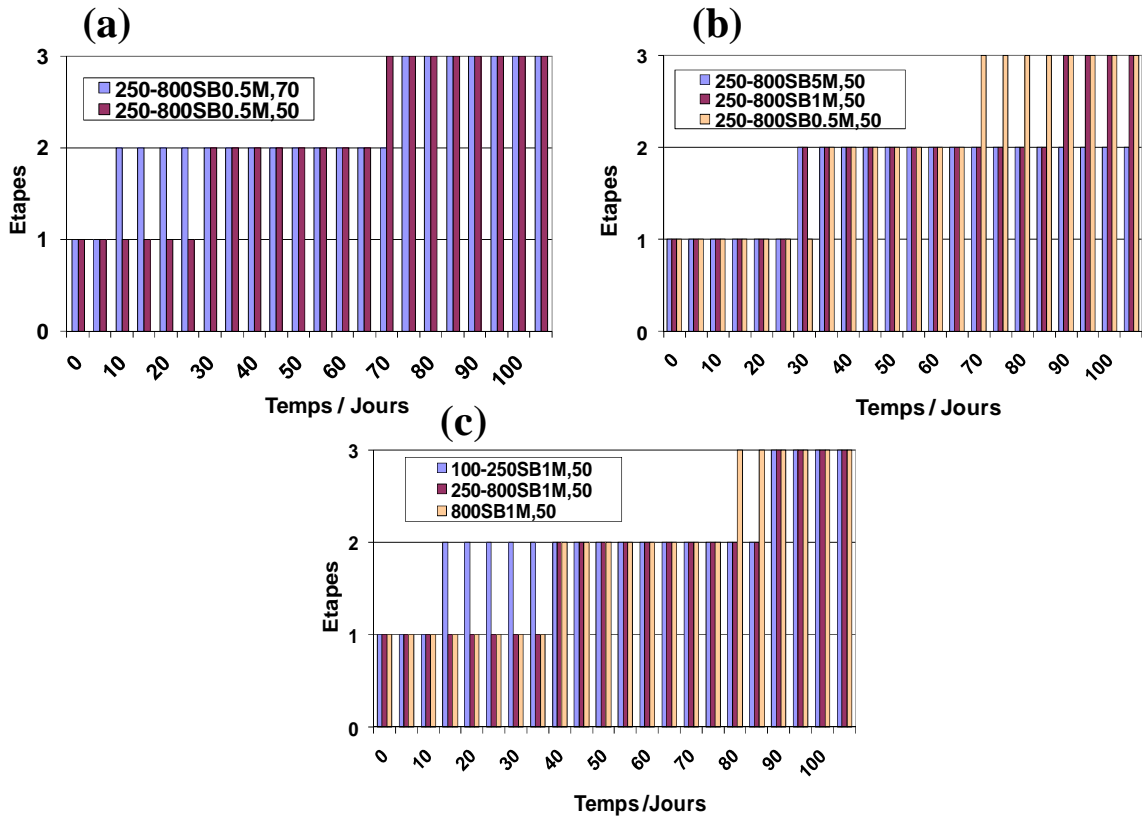


**Figure III-9:** Evolution de la perte de masse de  $_{250-800}SB_1^{70}$  indiquant les trois phases de la dégradation du verre.

L'**étape I** au cours de laquelle la courbe de perte de masse est quasi linéaire indique une rapide dissolution du verre qui au bout de temps variable, selon le paramètre sélectionné commence à ralentir. A ce stade de dissolution, certains chemins de diffusion peuvent être inhibés. L'**étape II**, marque une diminution progressive de la dissolution jusqu'au passage de l'**étape III**. A partir de ces remarques, il aurait fallu arrêter la dissolution du verre à l'étape I, mais notre premier objectif étant d'obtenir un rapport Si/Na élevé, le choix de l'étape II a été retenu. De ce fait, l'étape II est déterminante pour le rendement de dissolution du verre, plus elle est étendue, plus la quantité de verre dissoute sera importante. La **Figure III-10** présente la variation sous forme d'histogrammes des 3 étapes de la dissolution du verre SB en fonction des paramètres température (a), concentration (b) et granulométrie (c). Afin de dégager les meilleurs paramètres de dissolution, celui qui présente le palier le plus long à l'étape II sera retenu.

Par conséquent, les histogrammes révèlent que l'étape II est la plus importante pour une dissolution à 70°C. La concentration a été choisie à 1M ou 2M de façon à minimiser l'apport du cation sodium puisque l'objectif final est d'avoir, à la fin, une solution alcaline de water glass ayant une valeur de rapport Si/Na proche de 1,5. Dans le cas de la granulométrie, le phénomène est favorable pour 100-250  $\mu\text{m}$  mais cela impose un broyage fin nécessitant un apport mécanique énergétique supplémentaire et il a semblé que la taille intermédiaire pouvait être un bon compromis.

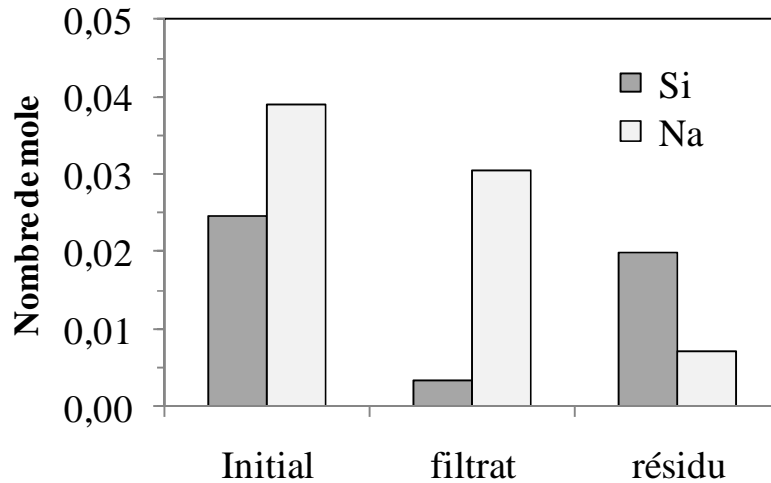
Pour ces raisons, les prochaines expériences seront réalisées à une température de 70°C avec une concentration de 1 ou 2 M et une granulométrie de 250-800µm.



**Figure III-10:** Histogrammes des évolutions de la durée des trois étapes dissolution du verre SB en milieu basique en fonction de la température (a), la concentration (b) et la granulométrie (c).

### III.2.2 Caractérisation des produits obtenus au cours de la dissolution

Après réaction chimique entre le verre et la solution basique de NaOH, le résidu de verre et le filtrat sont séparés et les différents éléments sont dosés par ICP comme décrit au paragraphe II.3.1 du chapitre II. Le bilan global de la quantité de matière avant et après l'attaque basique du verre a été réalisé pour l'échantillon  $_{250-800}SB_1^{70}$  (**Figure III-11**). Comme il peut être observé, la concentration de sodium est beaucoup plus importante dans le filtrat que celle du silicium ce qui est cohérent avec les analyses du résidu qui présente plus de silicium que de sodium.



**Figure III-11** : Concentrations (nombre de moles) de silicium et de sodium du verre avant et après dissolution ainsi que du filtrat recueillis pour l'échantillon  $_{250-800}SB_1^{70}$ .

### III.2.2.1 Filtrats

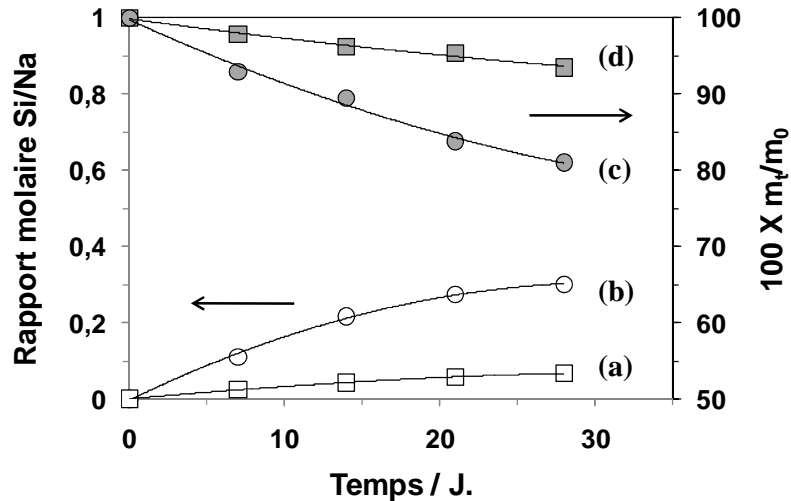
La valeur du rapport Si/Na est un paramètre important pour l'utilisation en substitution de solutions de silicates commerciales et sa variation va être étudiée dans cette partie.

#### a. Rôle des paramètres tels que la température et la granulométrie

Compte tenu des résultats précédents, ayant mis en évidence le rôle des différents paramètres sur la dissolution du verre, seulement les effets de la température et de la granulométrie seront présentés dans cette partie.

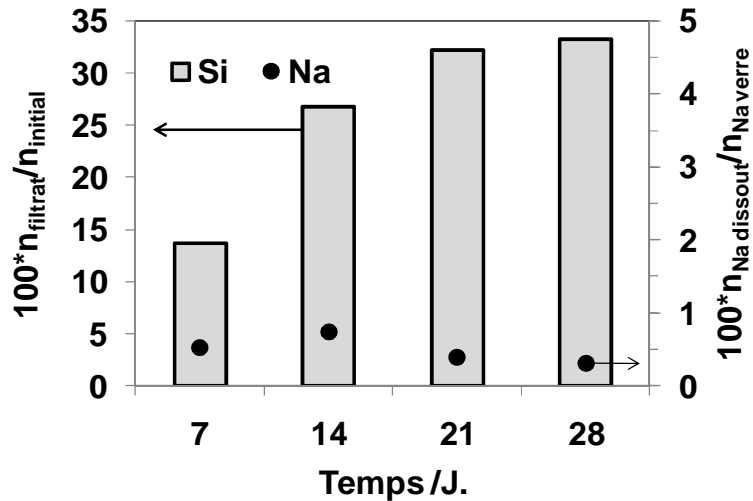
##### i) Effet de la température

La **Figure III-12** représente la variation rapport molaire Si/Na total (Na solution + Na verre) en fonction du temps comparée à celles des pertes de masse. Ces variations identiques montrent que la quantité de matière passant en solution est quantifiable à partir de la perte de masse. Cependant, il faut noter que les valeurs de Si/Na sont beaucoup plus faibles en comparaison de celles des solutions commerciales qui ont un rapport de 1,7, par exemple [9]. Ce rapport ne permet pas de savoir si la dissolution du verre se fait de façon congruente ou non.



**Figure III-12:** Evolution du rapport molaire de Si/Na dans les filtrats et perte de masse en fonction du temps respectivement à différentes températures de  $_{250-800}SB_1^{50}$  (a) et  $_{250-800}SB_1^{70}$  (b),  $_{250-800}SB_1^{70}$  (c) et  $_{250-800}SB_1^{50}$  (d).

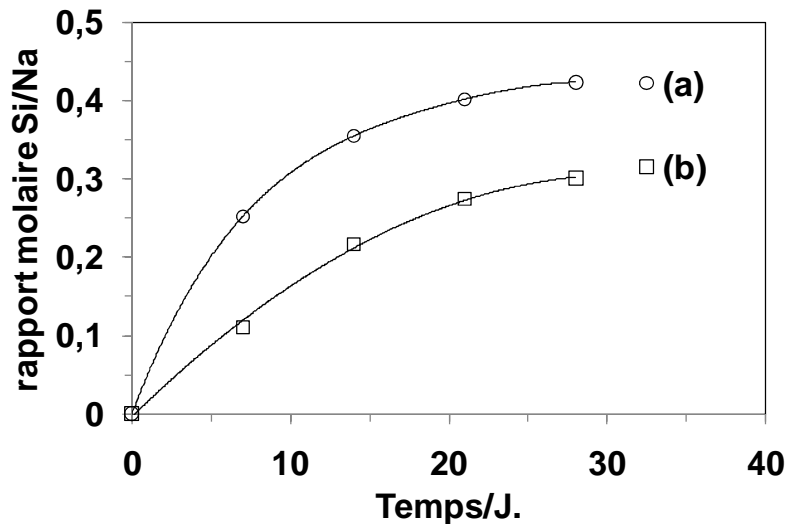
Pour cela, il a été représenté à la **Figure III-13** les valeurs des rapports  $n_{Si_{sol}}/n_{Si_{verre}}$  et  $n_{Na_{sol}}/n_{Na_{verre}}$  en fonction du temps. Le dernier rapport ne prend pas en compte la teneur en sodium provenant de la solution de NaOH. Les variations révèlent que la dissolution du verre n'est pas congruente puisque les rapports n'évoluent pas de façon constante avec le temps. Ceci peut être dû à la présence de chemins de diffusion différents pour les espèces silicatées et le cation  $Na^+$  qui ne sont plus favorisés lorsque le temps de réaction augmente ; inhibant ainsi la migration des deux espèces dues aux différentes répulsions dans le milieu et par conséquent la dissolution du verre. En outre, la quantité de sodium en solution est faible de part les mécanismes d'interdiffusion de cette espèce en milieu basique [2].



**Figure III-13** : Evolution des fractions molaires de silicium et du sodium dissoutes pour  $_{250-800}SB_1^{70}$  en fonction du temps.

**ii) effet de la granulométrie**

Les rapports molaires de Si/Na ont été également suivis pour la dissolution d'échantillons  $_{250-800}SB_1^{70}$  et  $_{100-250}SB_1^{70}$  présentant deux granulométries différentes (**Figure III-14**). La valeur du rapport Si/Na augmente en solution et tend à se stabiliser pour des temps de réaction long. Ces résultats sont identiques à ceux de l'effet de la température et seront détaillés au paragraphe III.4.1.



**Figure III-14** : Evolution du rapport molaire de Si/Na dans les filtrats en fonction du temps pour deux échantillons de granulométrie différentes:  $_{100-250}SB_1^{70}$  (a) et  $_{250-800}SB_1^{70}$  (b)



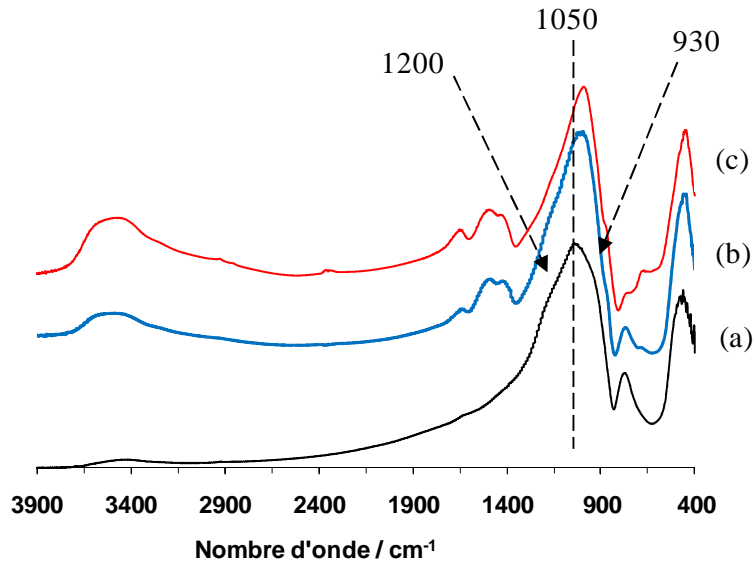
*Les mêmes conclusions que précédemment peuvent être émises à savoir une dissolution du verre non congruente quel que soit le paramètre étudié.*

### III.2.2.2 Résidus

Afin de comprendre les différents mécanismes de dissolution, il est nécessaire d'identifier les caractéristiques physico chimiques des résidus de verre.

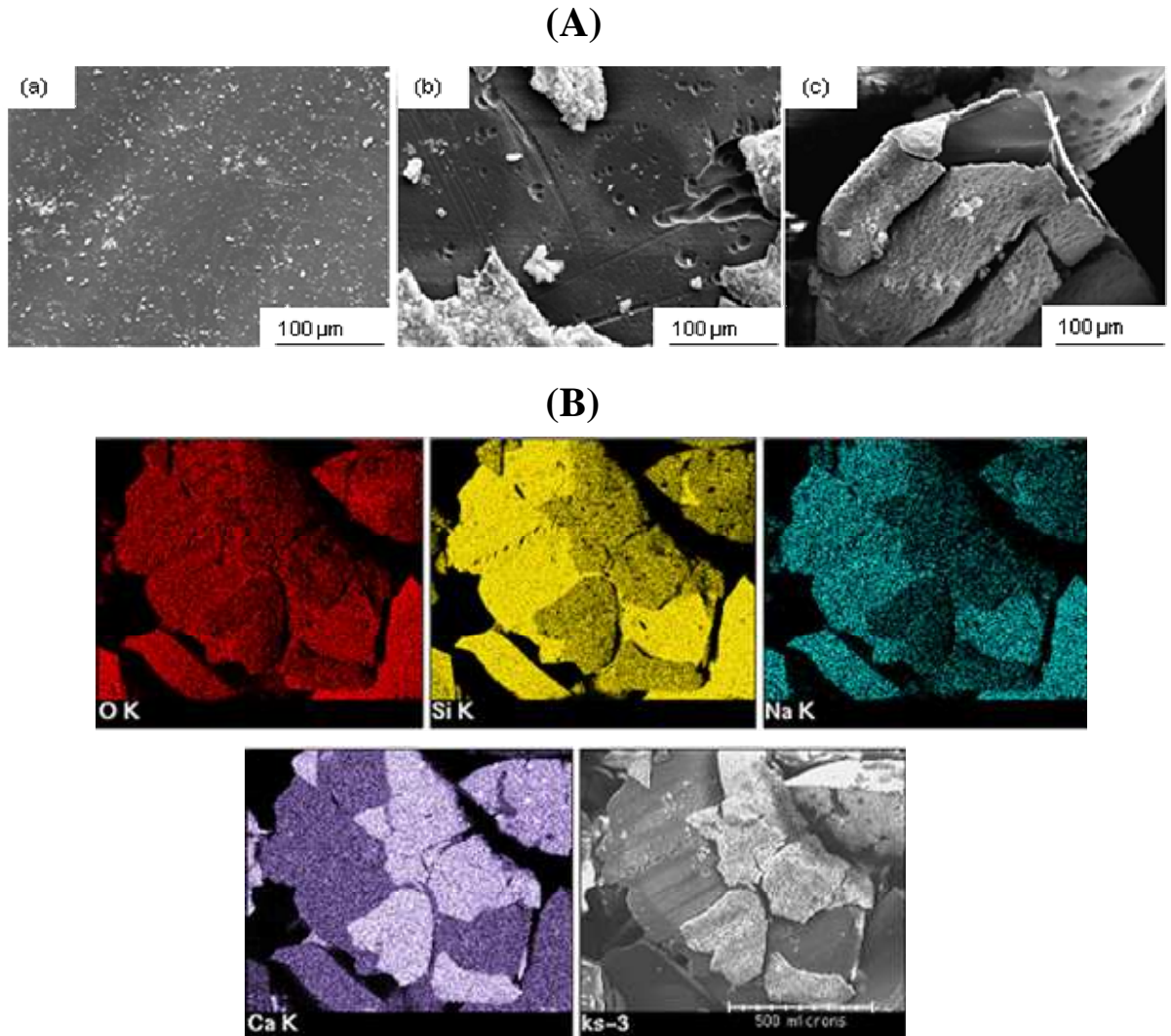
#### a) Caractérisations physico-chimiques

A titre d'exemple, les spectres infrarouges du verre SB brut et des résidus des expériences  $_{100-250}\text{SB}_1^{70}_7$  et  $_{100-250}\text{SB}_1^{70}_{28}$  sont représentés à la **Figure III-15**. Les attributions des bandes ont été faites à partir des données de la littérature [10,11,12,13] récapitulées en **annexe 5**. Le spectre infrarouge du verre brut présente des bandes de vibration situées à 3500, 770, 463  $\text{cm}^{-1}$  et une large bande centrée autour 1050  $\text{cm}^{-1}$  relatives, respectivement, à l'eau physisorbée, aux vibrations d'élongation symétrique Si-O-Si, aux vibrations de déformation O-Si-O et aux vibrations d'élongation asymétrique Si-O-Si [11]. Les échantillons  $_{100-250}\text{SB}_1^{70}_7$  et  $_{100-250}\text{SB}_1^{70}_{28}$  présentent les mêmes bandes de vibrations. En plus des bandes présentes dans les verres, de nouvelles bandes apparaissent à 1494, 1423 et 684  $\text{cm}^{-1}$  attribuables à la présence de carbonates et une bande à 1620  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la déformation de la molécule d'eau. Les bandes à 1200, 1050 et 930  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si pour les entités  $Q^4$ ,  $Q^3$  et  $Q^2$  [14][15]. La réaction de dissolution s'accompagne d'une modification des contributions des différents  $Q^n$ . Il semblerait que la dissolution entraîne la diminution des contributions des  $Q^4$  au profit de celles des  $Q^3$  et  $Q^2$  en accord avec une dépolymérisation du réseau silicatée comme le montre le déplacement de la bande autour de 1050  $\text{cm}^{-1}$  vers les nombres d'onde les plus faibles.



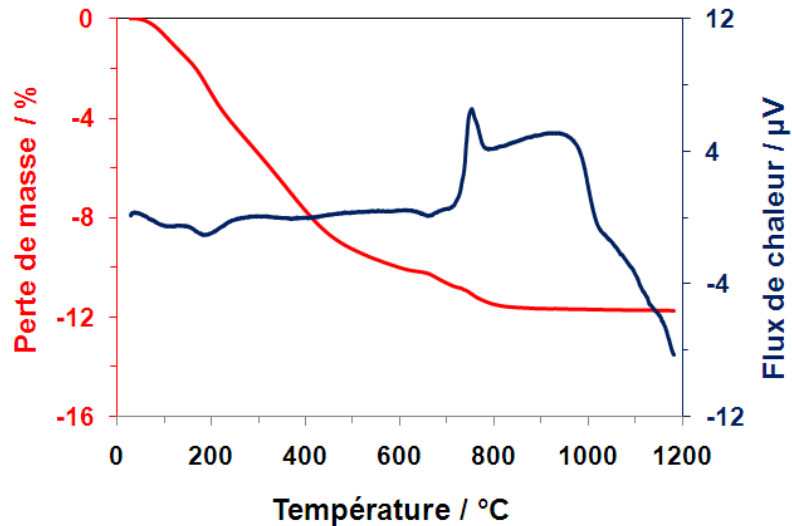
**Figure III-15 :** Spectres IR-TF du verre SB brut (a) et des résidus  $100-250\text{SB}_1^{70}_7$  (b) et  $100-250\text{SB}_1^{70}_{28}$  (c).

Les photographies MEB de l'échantillon de verre avant et après attaque basique sont reportées à la **Figure III-16 (A)**. La comparaison met en évidence la formation d'espèces à la surface après le lavage à l'eau osmosée du résidu. La cartographie X (**Figure III-16 (B)**) permet d'avoir une estimation qualitative de la composition à base des éléments silicium, calcium, sodium et oxygène. Compte tenu de la difficulté de lavage de ces échantillons de faible granulométrie et de la reproductibilité du lavage, les investigations complémentaires sur ces espèces n'ont pas été poursuivies.



**Figure III-16 :** (A) Image MEB de la surface du verre avant et après l'attaque de NaOH [SB brute (a),  $800\text{SB}_{0,5}^{50}_{49}$  (b) et  $250\text{-}800\text{SB}_{0,5}^{50}_{49}$  (c)] et (B) cartographie X de l'échantillon  $250\text{-}800\text{SB}_{0,5}^{50}_{49}$  (Ca = 3,69 eV, Si = 1,74 eV, Na = 1,04 eV).

L'analyse thermique (**Figure III-17**) d'un résidu de verre  $100\text{-}250\text{SB}_1^{70}_{28}$  montre à la fois la présence de pics endothermiques et exothermiques. Les pics endothermiques associés aux pertes de masse sont caractéristiques des pertes d'eau physisorbée ou de composés faiblement liés comme des hydrogénocarbonates d'alcalins ou alcalino-terreux. Le pic exothermique accompagnant une perte de masse peut être attribué à une décomposition des espèces carbonatées précédentes. Ces résultats sont en accord avec les résultats de spectroscopie infrarouge (**Figure III-15**). Le second pic exothermique est certainement dû à une réorganisation structurale au sein du verre.



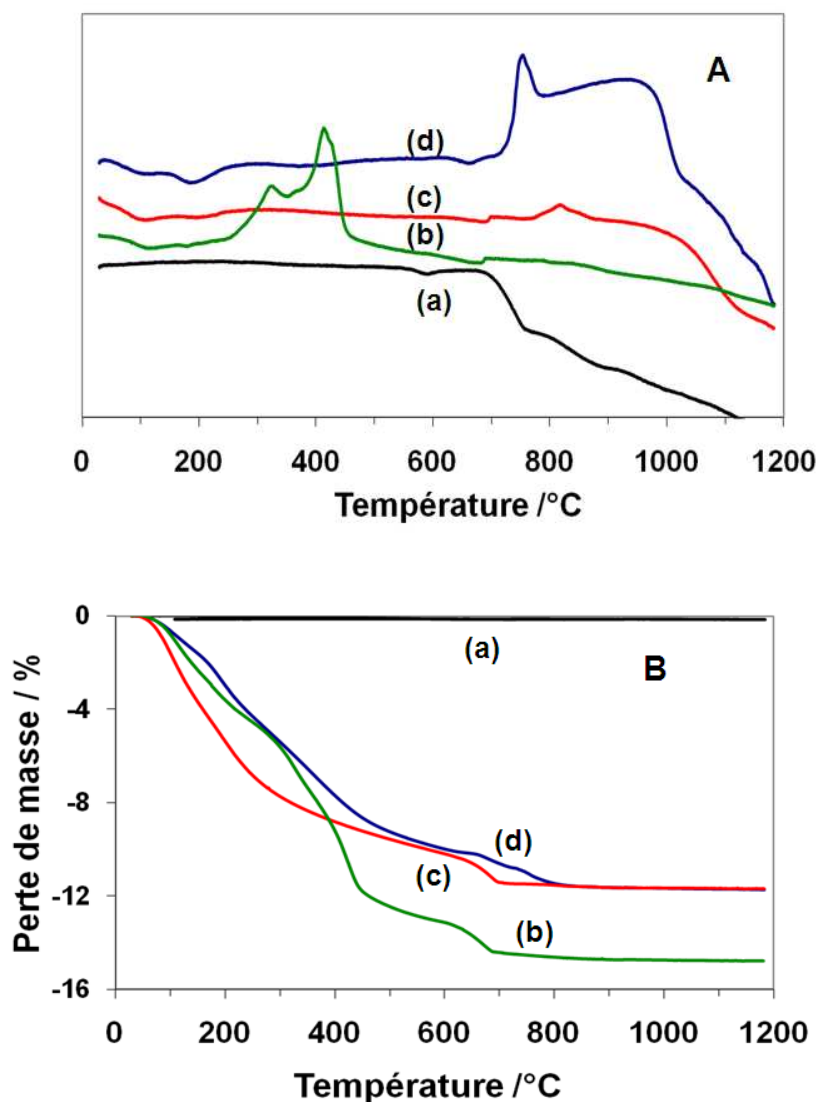
**Figure III-17:** Courbes d'analyse thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle de l'échantillon  $100-250SB_1^{70/28}$ .

#### b) Influence du lavage sur le résidu

Afin de mettre en évidence la nature basique de ces espèces, le résidu de cet échantillon a subi différents lavages à savoir

- (i) un lavage par l'eau osmosée
- (ii) un lavage par ultrasons et
- (iii) un lavage par l'acide acétique 1M.

Les différents produits issus de ces différents lavages sont séchés à l'étuve à 110°C pendant 24 heures et les analyses thermiques (ATD et ATG) sont données à la **Figure III 18** (A et B). Le lavage par ultrasons a pour effet d'atténuer la présence des espèces carbonatées de surface qui doivent se décomposer progressivement de façon mécanique en fonction de la température, puisque la même perte de masse est observée. Il en est de même pour le lavage à l'acide acétique qui neutralise ces espèces de type basique par réaction acido-basique, mais son utilisation entraîne la formation d'acétate dans un domaine de température inférieure à 500°C.



**Figure III-18 :** Courbes d'analyse thermique différentielle (A) et d'analyse thermogravimétrique (B) du verre brut (a), du résidu  $_{100-250}SB_1^{70}_{28}$  soumis à un lavage à l'eau (d), à l'eau plus ultrasons (c) et à l'acide acétique (b).

### III.2.3 Conclusion partielle

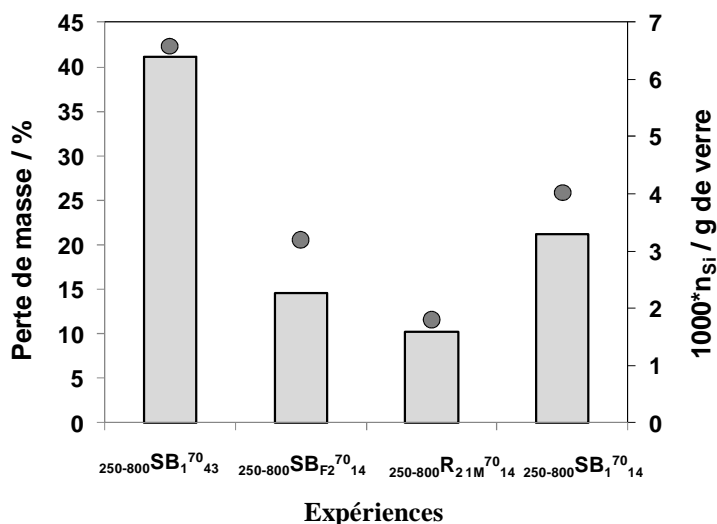
L'évolution de la perte de masse peut être un moyen de suivre la dissolution du verre. Celle-ci, pour différents échantillons de verre, se fait de manière non congruente par formation d'espèces de nature carbonatées à la surface du verre s'apparentant à une surface de type III décrite au chapitre I. Ceci inhibe la mobilité des espèces silicatées en solution ayant pour conséquence la composition d'une solution de water glass de faible rapport Si/Na. Connaissant d'une part les paramètres pertinents de la dissolution et d'autre part la faible valeur du rapport Si/Na, une dissolution successive du verre, sous agitation à des temps courts

et un enrichissement de la solution alcaline par ajout de composés à base de silice ont été réalisés. Ces deux phases vont être développées dans la partie suivante en tenant compte des limites de solubilité de la silice.

### III.3 Optimisation de la dissolution du verre et du rapport Si/Na de la solution.

#### III.3.1 Rôle de la concentration en Si

En vue d'enrichir la solution alcaline en silicate de sodium, une étude sur la possibilité d'utiliser la solution de filtrat comme solution réactive pour dissoudre soit du verre brut ou le résidu de verre ont été réalisées. Ces expériences (§chapitre II paragraphe II.2.1.2.a et § nomenclatures données au tableau II de l'**annexe 1**) sont réalisées à la température de 70°C avec la granulométrie de 250-800  $\mu\text{m}$ . Elles consistent à utiliser le filtrat et le résidu d'une expérience de 43 jours ( ${}_{250-800}\text{SB}_1{}^{70}{}_{43}$ ) et les mettre respectivement en présence d'une nouvelle solution ( ${}_{250-800}\text{R}_{21\text{M}}{}^{70}{}_{14}$ ) ou d'un verre brute ( ${}_{250-800}\text{SB}_{\text{F2}}{}^{70}{}_{14}$ ) pendant 14 jours en préservant le rapport de  $m/V = 0,06$ . A titre de comparaison, les résultats de l'expérience à 14 jours sont donnés. Les différentes pertes de masse ainsi que les nombres de moles dosés en solution sont reportés sur la **Figure III-19**.

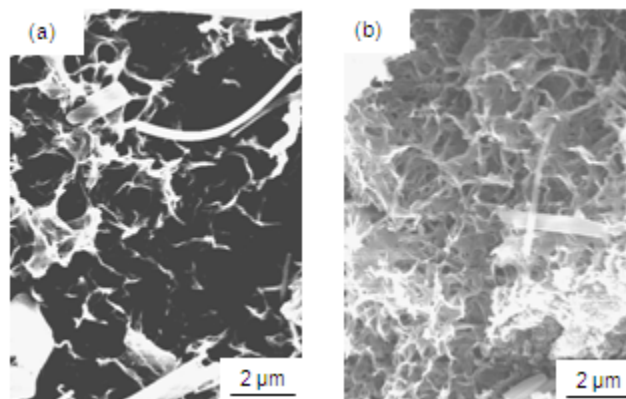


**Figure III-19** : Comparaison des pertes de masse pour les échantillons  ${}_{250-800}\text{SB}_1{}^{70}{}_{43}$ , de  ${}_{250-800}\text{SB}_{\text{F2}}{}^{70}{}_{14}$ ,  ${}_{250-800}\text{R}_{21\text{M}}{}^{70}{}_{14}$  et de  ${}_{250-800}\text{SB}_1{}^{70}{}_{14}$  et des nombres de mole du silicium en solution par gramme de verre SB introduit.

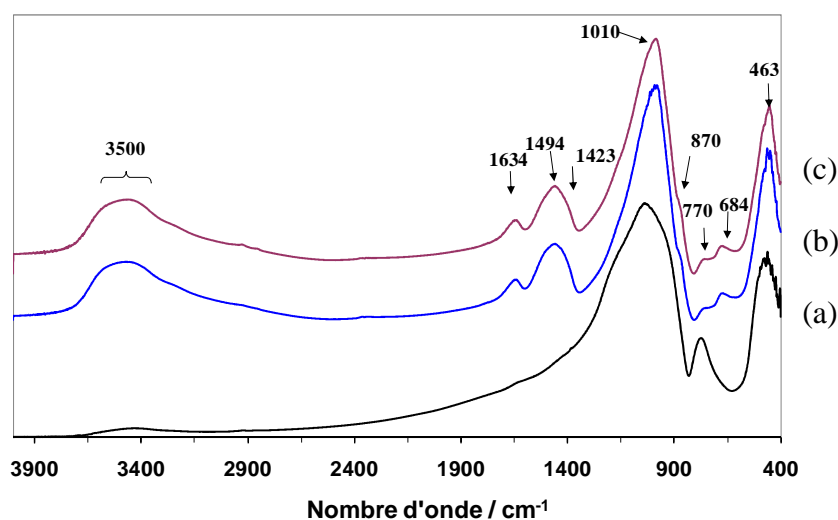
La valeur de la perte de masse des échantillons  ${}_{250-800}\text{SB}_1^{70}{}_{14}$  est toujours supérieure aux pertes de masse des échantillons  ${}_{250-800}\text{SB}_{\text{F2}}^{70}{}_{14}$  et  ${}_{250-800}\text{R}_2\text{1M}^{70}{}_{14}$ . Cela montre une diminution de la réactivité à la fois du résidu de verre en présence d'une nouvelle solution et de la solution contenant déjà des espèces silicatées. La diminution de dissolution du résidu peut être expliquée par l'apparition des espèces de surface qui freineraient l'attaque alcaline c'est-à-dire que les chemins de diffusion accessibles pour les ions  $\text{OH}^-$  seraient en voie de disparition. Dans le second cas, la concentration en espèces silicatées calculée est de 0,5 mol/l. Cette valeur est inférieure à celle d'une solution commerciale et est très faible par rapport à la saturation de la silice (2,4 mol/l) à  $\text{pH} = 13,85$  [8]. Compte tenu de ces valeurs, la solution n'est pas saturée, et la dissolution du verre est ralentie par les espèces silicatées.

Les résidus correspondant ont été caractérisés par infrarouge et par microscopie électronique à balayage afin de caractériser les conséquences de l'attaque du verre. Seuls les résultats des échantillons de granulométrie 250-800 sont présentés, les autres relatifs aux granulométries différentes sont répertoriés à l'**annexe 6**.

La **Figure III-20** présente les micrographies des résidus de verre  ${}_{250-800}\text{SB}_{\text{F2}}^{70}{}_{14}$  (a) et  ${}_{250-800}\text{R}_2\text{1M}^{70}{}_{14}$  (b). Les photos montrent que la surface du verre attaquée présente un caractère spongieux dépendant du temps de contact dans la solution basique. Les spectres des échantillons sont similaires et présentent quelques différences par rapport au spectre du verre brut (**Figure III-21**). En effet, les bandes caractéristiques des Si-OH sont plus accentuées signifiant des teneurs en groupement silanol et en eau liée plus importantes. De plus, il y a apparition de bandes dans le domaine  $1500-1200\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques d'espèces carbonatées comme observées précédemment.



**Figure III-20** : Images MEB de l'échantillon :  ${}_{250-800}\text{SB}_{\text{F2}}^{70}{}_{14}$  (a) et  ${}_{250-800}\text{R}_2\text{1M}^{70}{}_{14}$  (b)



**Figure III-21** : Spectres IR-TF de SB brut (a)  ${}_{250-800}\text{SB}_{\text{F}_2}{}^{70}{}_{14}$  (b)  ${}_{250-800}\text{R}_2\text{1M}{}^{70}{}_{14}$  (c).

*La dissolution du verre est freinée d'une part, par la présence d'espèces silicatées modifiant les forces ioniques de la solution et d'autre part, par la formation d'espèces carbonatées à la surface du verre. Pour des temps courts (14 jours), l'aspect de la surface du verre est spongieux et sa porosité dépend de la granulométrie.*

### III.3.2 Influence du temps de réaction

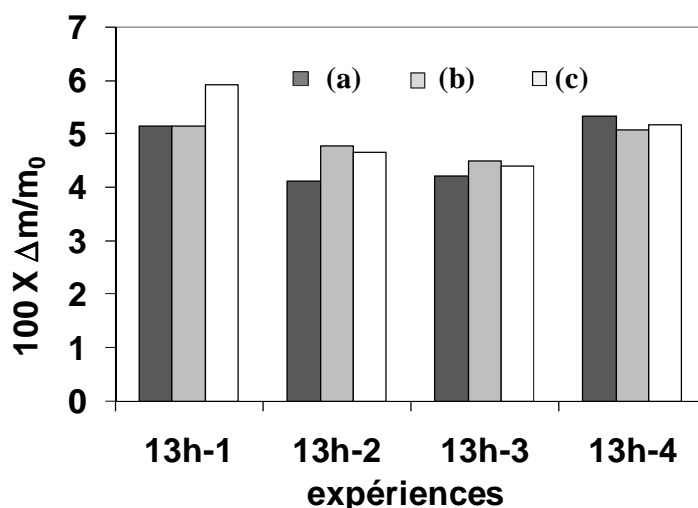
Dans le but de s'affranchir de la formation de ces espèces à la surface du verre, au cours de sa dissolution en milieu basique, une série de réactions successives sous agitation a été entreprise, pour des temps de réaction très brefs réitérés, en utilisant les résidus ou les filtrats et les deux combinés. Le mode opératoire a été décrit au paragraphe II.2.1.2.a du chapitre II et les nomenclatures adoptées sont présentées au **Tableau 2** de l'**annexe 1**.

#### III.3.2.1 Evolution de la perte de masse

Les pertes de masse des résidus  ${}^{\text{A}}\text{R}_n{}_{2\text{M}}{}^{70}$ ,  ${}^{\text{A}}\text{SB}_{\text{Fn}}{}^{70}$  et  ${}^{\text{A}}\text{R}_n\text{F}_n{}^{70}$ , à chaque étape de 13 heures de réaction (expérience I), sont représentées à la **Figure III-22**. Une valeur de 5% de perte de masse, pour une valeur de pH = 13,9, est constatée et ce, quel que soit l'échantillon. Dans ces conditions expérimentales (agitation et temps court), le même taux d'attaque est obtenu pour un résidu en présence d'une base, pour du verre en présence d'une solution



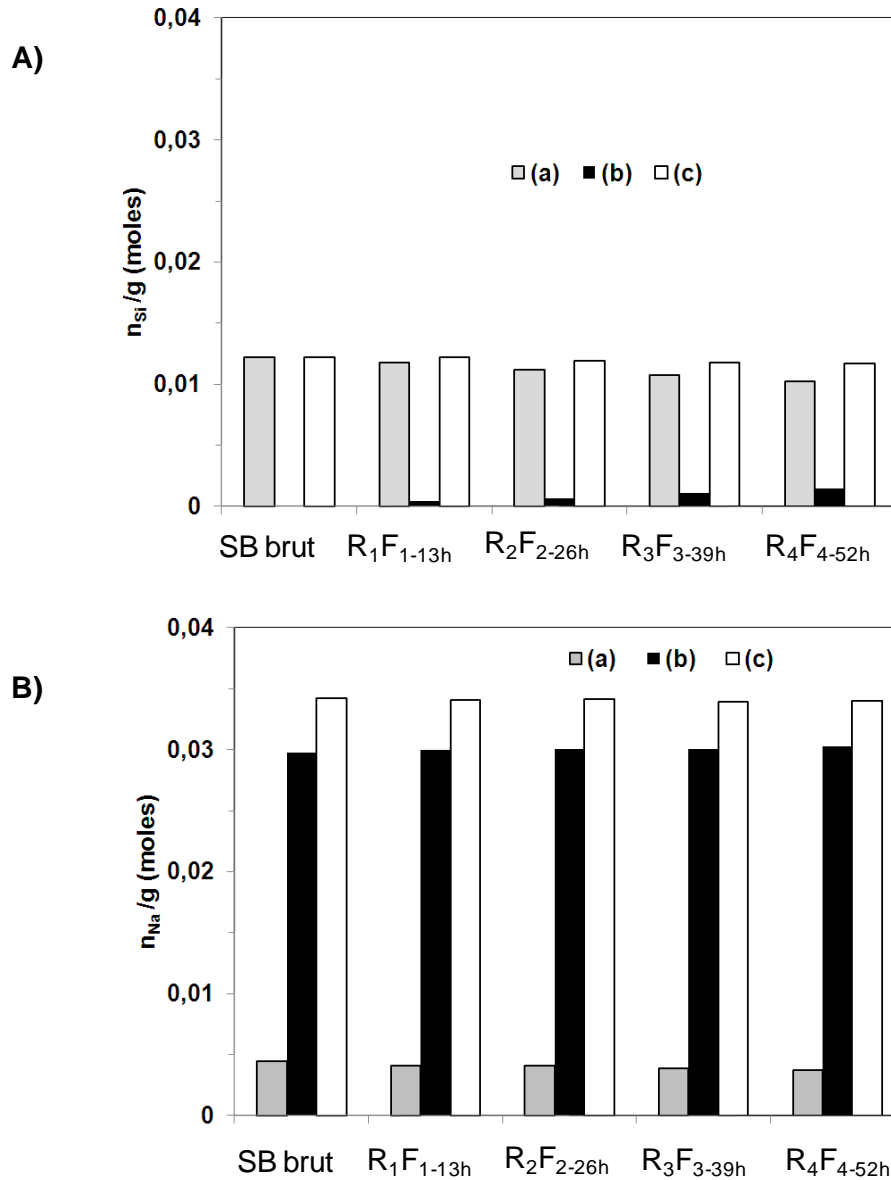
contenant des espèces silicatées et pour le résidu en présence de son filtrat signifiant la présence du même mécanisme de dissolution. Ceci met en évidence que la combinaison d'une durée brève en présence d'une agitation peut être utilisée pour dissoudre soit un résidu de verre ou utiliser une solution contenant déjà des espèces silicatées. C'est-à-dire que les conditions de saturation de solution ne sont pas atteintes et qu'il y n'a pas d'espèces à la surface du verre qui limitent la dissolution.



**Figure III-22** : Evolution de la perte de masse de  $^{70}\text{R}_{n2M}$  (a),  $^{70}\text{SB}_{Fn}$  (b) et  $^{70}\text{R}_n\text{F}_n$  (c) en fonction du temps de réaction.

### III.3.2.2 Evolution du nombre de moles de Si et de Na dans les filtrats, les résidus et bilan matière de la réaction $\text{R}_n\text{F}_n$ .

Au cours de la dissolution successive, les quantités de moles de Si et Na (résidu, filtrat) par gramme de verre introduit sont reportées à la **Figure III-23** comparées aux valeurs du verre brut. Dans le cas du sodium (histogramme B), la quantité totale présentée et le cumul des quantités initiale (concentration NaOH) et passant en solution en raison de la faible quantité dissoute par gramme de verre (0,0069 mole de Na), Les résultats montrent que la quantité de silicium augmente légèrement en fonction du temps de réaction. Celle-ci doit également s'accompagner de la perte de sodium mais cela est difficilement quantifiable. Au vue de ces données, il semblerait que la dissolution du verre se fasse de façon congruente et que le résidu et la solution filtrante soient très réactives conjointement, il n'y a pas alors de blocage pour les chemins de diffusion. Dans ces conditions, la quantité de verre dissoute atteinte est d'environ 18%.

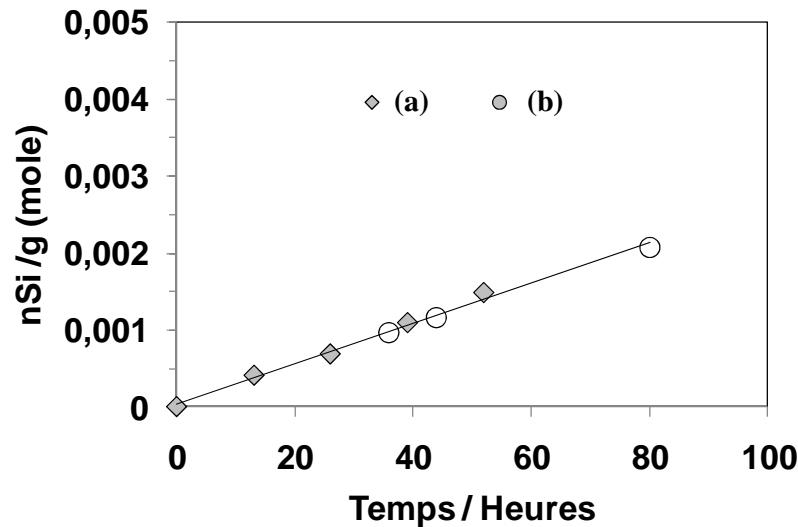


**Figure III-23 :** Evolution du nombre de moles de : Si (histogramme A) et de Na (histogramme B) respectivement dans les résidus (a), les filtrats (b) et bilan matière (c) au cours de la dissolution successive.

Afin de valider cette dissolution successive d'autres manipulations (Voir annexe) ont été réalisées, mais avec des temps supérieurs de prélèvement (expérience II). Les différentes valeurs du nombre de mole de silicium par gramme de verre introduit sont regroupées à la **Figure III 24**. Les différentes manipulations permettent d'établir une corrélation entre la quantité de silicium passée en solution par gramme de verre et le temps de prélèvement (équation **III-4**).

$$n_{Si} = 3.10^{-5}t + 4.10^{-5} \quad \text{(III-4)}$$

où  $t$  est le temps en jour.



**Figure III-24** : Evolution du nombre de moles de Si par gramme de verre introduit au cours de la dissolution successive : expérience I (a) et expérience II (b).

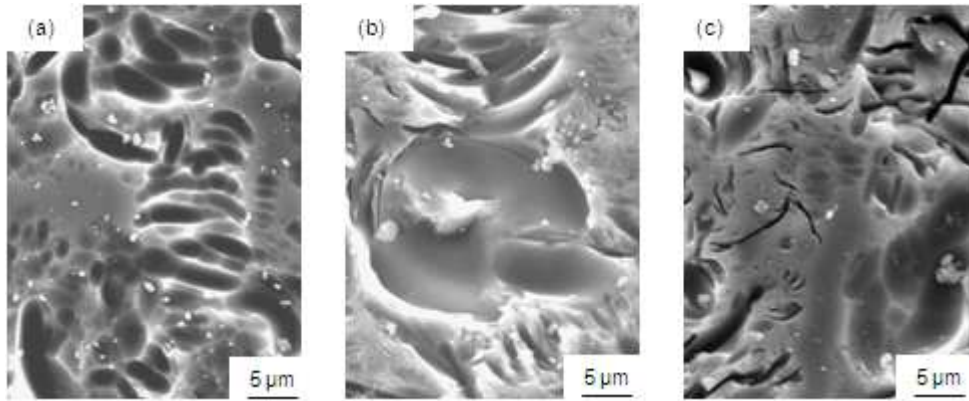
Une manipulation basée sur les mêmes critères a été réalisée pour une masse de SB supérieure. Les valeurs du rapport Si/Na assez proches (**Tableau III-3**) montrent la possibilité d'étendre ces expériences à des grandes quantités de verre.

**Tableau III-3**: Valeurs du rapport Si/Na pour deux masses de SB différentes utilisées pour RnFn.

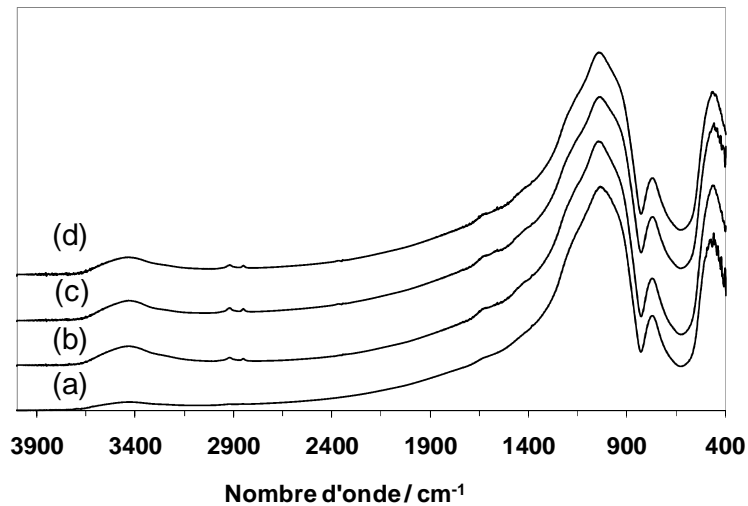
masse de SB (g)	Rapport Si/Na			
	R <sub>1</sub> F <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	R <sub>4</sub> F <sub>4</sub>
5	0,014	0,023	0,036	0,049
15	0,010	0,022	0,026	0,044

### III.3.2.3 Microstructure des résidus du verre

Les photos MEB de la surface des échantillons (**Figure III-25**) mettent en évidence une altération irrégulière en accord avec la littérature [16]. L'absence de composé à la surface du verre traduit l'existence d'un échange très rapide entre le verre et la solution altérante des espèces silicatées sans précipitation. Les spectres infrarouge reportés à la **Figure III-26** sont en parfaite adéquation avec ces remarques, puisque l'intensité des bandes dues aux espèces carbonatées est très faible.



**Figure III-25 :** Images MEB des échantillons :  $250-800^A R_{4\ 2M}^{70}$  (a),  $250-800^A SB_{F3}^{70}$  (b) et  $250-800^A R_{4F3}^{70}$  (c)

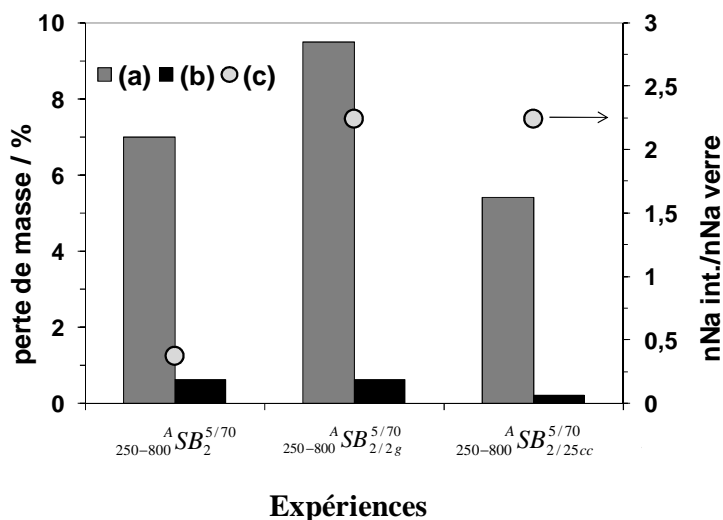


**Figure III-26 :** Spectres IR-TF, SB brut (a),  $250-800^A R_{4\ 2M}^{70}$  (b) et  $250-800^A SB_{F3}^{70}$  (c) et de  $250-800^A R_{4F3}^{70}$  (d).

*L'utilisation conjointe d'un temps très bref de réaction (13 heures) et d'une agitation permet à la température de 70°C, d'obtenir une dissolution du verre de l'ordre de 5%. Il est également possible de continuer cette dissolution congruente jusqu'à des temps de 80 heures sans l'apparition d'espèces de surface. Cependant, le facteur limite est la faible valeur du rapport Si/Na.*

### III.3.3 Augmentation de la dissolution

A partir des différentes manipulations ayant montré la possibilité de dissoudre rapidement du verre, il a été choisi de rajouter une masse de verre et de renforcer la concentration en NaOH au bout de 9 heures de dissolution. Le protocole a été décrit au paragraphe II.2.1.2.a du chapitre II. Toutefois, ces conditions modifient les rapports m/V qui sont reportés sur la **Figure III-27** ainsi que les pertes de masse et le rapport  $n_{\text{Na int.}}/n_{\text{Na verre}}$ .



**Figure III-27:** Valeurs des pertes de masse relative (a), des rapports m/V (b) et  $n_{\text{Na int.}}/n_{\text{Na verre}}$  (c) en fonction des différentes expériences,  ${}_{250-800}^A \text{SB}_2^{5/70}$ ,  ${}_{250-800}^A \text{SB}_{2/2g}^{5/70}$  et  ${}_{250-800}^A \text{SB}_{2/25cc}^{5/70}$ .

L'ajout d'une quantité de verre après 9 heures de réaction ( ${}_{250-800}^A \text{SB}_2^{5/70}$ ) entraîne une légère augmentation de perte de masse (7%) par rapport à la manipulation sans rajout qui donne une valeur de 5% (Figure III-22). Si la réaction avait été facilitée, la valeur attendue aurait du être de 10%, or ce n'est pas le cas observé. Ceci suggère qu'il peut y avoir un déficit d'attaque par un manque de quantité de base nécessaire à l'attaque des différentes liaisons. Ceci est à rapprocher des manipulations en relation avec la concentration en solution basique (paragraphe III.2.1.1 c). En revanche, l'ajout d'une masse de NaOH sans eau ( ${}_{250-800}^A \text{SB}_{2/2g}^{5/70}$ ), c'est à dire un activateur de la dissolution, entraîne une augmentation et une valeur de 10% est presque obtenue. Cette expérience confirme l'hypothèse précédente, c'est à dire que l'attaque alcaline est favorisée par l'augmentation de NaOH pour un rapport m/V constant. L'expérience suivante ( ${}_{250-800}^A \text{SB}_{2/25cc}^{5/70}$ ) consistant à ajouter la même quantité de soude mais en solution n'entraîne pas le résultat escompté et met en évidence le rôle joué par le rapport

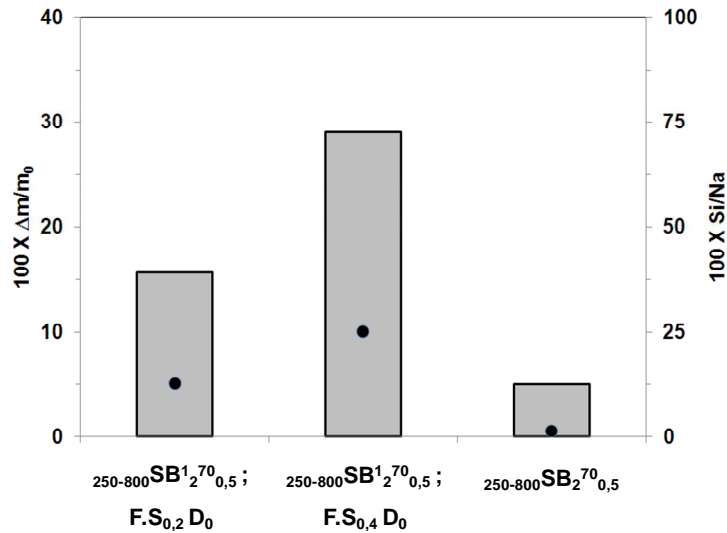
m/V. En effet, dans ce cas, la valeur du rapport m/V est plus faible et le milieu réactif est plus dilué ne favorisant pas une dissolution importante du verre.

*Ces expériences montrent qu'il est encore possible d'accroître la dissolution d'un verre par ajout de base NaOH sans eau.*

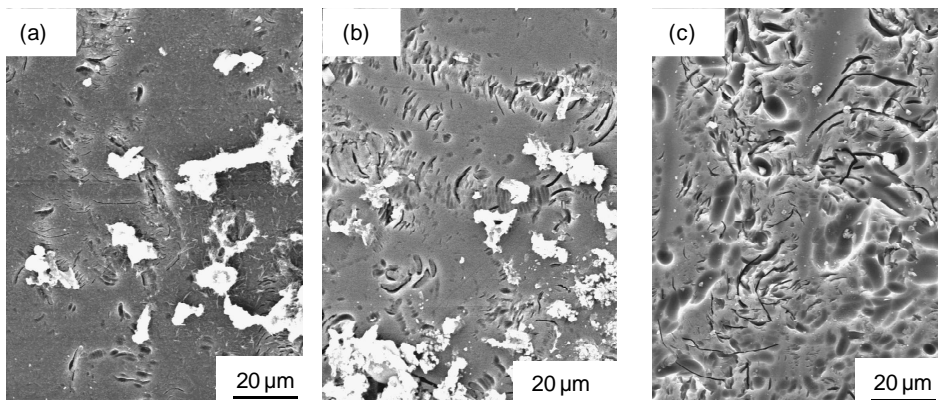
### III.3.4 Ajouts d'additifs : fumée de silice et diatomite

Les résultats précédents ont montré que les valeurs du rapport Si/Na ( $\sim 0,05$ ) des solutions obtenues est toujours largement faible par rapport à une solution de silicate de sodium commerciale (1,7). Ce faible rapport est dû à la fois à la forte concentration de soude utilisée et à la faible dissolution du verre. Pour compenser cet excès de sodium et augmenter le rapport Si/Na de la solution, il est possible d'utiliser des ajouts riches en silicium plus solubles en milieu alcalin tels que de les fumées de silice et de diatomite.

Différentes quantités de fumée de silice (1 ou 2g) ont été ajoutées à un mélange contenant une masse de 5g de  $_{250-800}\text{SB}$  et un volume de 75 ml de NaOH 2M sous agitation à 70°C pendant 13 heures (le protocole expérimental est présenté au paragraphe II.2.1.2.a et la nomenclature adoptée au tableau 3 de l'**annexe 1**). Les valeurs des pertes de masse de l'ensemble granulaire (verre + fumée de silice) et des rapports molaires de Si/Na déterminées sont reportées à la **Figure III-28**. A titre de comparaison, les données relatives à l'échantillon  $_{250-800}\text{SB}_2^{70}_{0,5}$  ont été ajoutées. Les résultats montrent que l'ajout de fumée de silice augmente la perte de masse globale du mélange granulaire ainsi que le rapport molaire de Si/Na. En effet, l'ajout de fumée de silice entraîne une augmentation respectivement de 17 et 30% pour un et deux grammes d'ajout. Cette brusque augmentation est en partie due à la dissolution de la fumée de silice. Effectivement, un calcul (**annexe 7**) basé à la fois sur la dissolution de 85% de la fumée de silice et d'une perte de 5% du verre donne une valeur de 18,33% (1g de FS). Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale. Il semble donc que les deux systèmes se comportent de façon indépendante lors de la dissolution. De plus, la valeur du rapport molaire Si/Na passe de 0,014, 0,14 et à 0,25 respectivement pour zéro, un et deux grammes d'ajout pour une quantité initiale de cinq grammes de verre. Il est donc possible d'augmenter le rapport Si/Na. Les images MEB des mélanges verre et fumée de silice dans différentes proportions montrent un dépôt résiduel qui pourrait être attribué à de la fumée de silice sur le verre corrodé (**Figure III-29**). L'étude de ces dissolutions dissociées devra être poursuivie pour identifier les espèces en solution.



**Figure III-28** : Valeurs de la perte de masse et du rapport Si/Na pour différentes quantité de fumée de silice ajoutées.



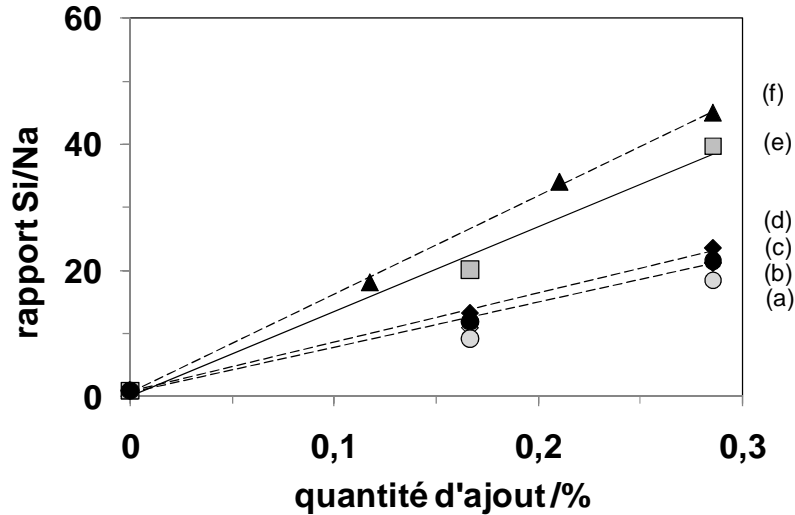
**Figure III-29** : Image MEB du résidu du mélange verre et fumée de silice : 250-800SB<sub>2</sub><sup>70</sup><sub>0,5</sub> ; F.S<sub>0,2</sub> D<sub>0</sub> (a), 250-800SB<sub>2</sub><sup>70</sup><sub>0,5</sub> ; F.S<sub>0,4</sub> D<sub>0</sub> (b), 250-800SB<sub>2</sub><sup>70</sup><sub>0,5</sub> (c).

Le même type de comportement est observé pour l'ajout de diatomite et de mélanges mixtes, il y a une dissolution dissociée du verre et de la diatomite. Les résultats sont donnés à l'annexe 7.

Un bilan de ces différentes données à la fois pour un mélange simple ou mixte concernant le taux d'ajout et la valeur du rapport Si/Na est reporté à la **Figure III-30**. Cette représentation montre qu'il est possible d'augmenter la valeur du rapport Si/Na en utilisant un mélange mixte de fumée de silice et de diatomite. Un calcul correspondant au mélange mixte a permis d'établir la relation donnée à l'équation **III-5** en fonction du taux d'ajout mixte X.

$$n_{\text{Si}}/n_{\text{Na}} = 134,07 * X + 0,0571. \quad \text{(III-5)}$$

Les valeurs du rapport Si/Na sont plus faibles lors de l'ajout de la diatomite peut être dues à sa teneur en silice plus faible par rapport à celle de la fumée de silice (**annexe 7**). Les valeurs expérimentales plus faibles que celles calculées pour un mélange mixte traduiraient une interaction entre les différentes espèces silicatées.



**Figure III-30** : Valeur du rapport de Si/Na en solution en fonction de la quantité d'ajout : diatomite (expérimentale et théorique) (a et c), fumée de silice (expérimentale et théorique) (b et d), mélange mixte expérimental (e) et mélanges mixtes calculés (f)

*L'ajout d'additifs riches en silice permet d'accroître considérablement le rapport Si/Na qui peut doubler pour un ajout qui passe de 16 à 28% en masse ; la dissolution de ces composés et du verre se faisant de façon indépendante.*

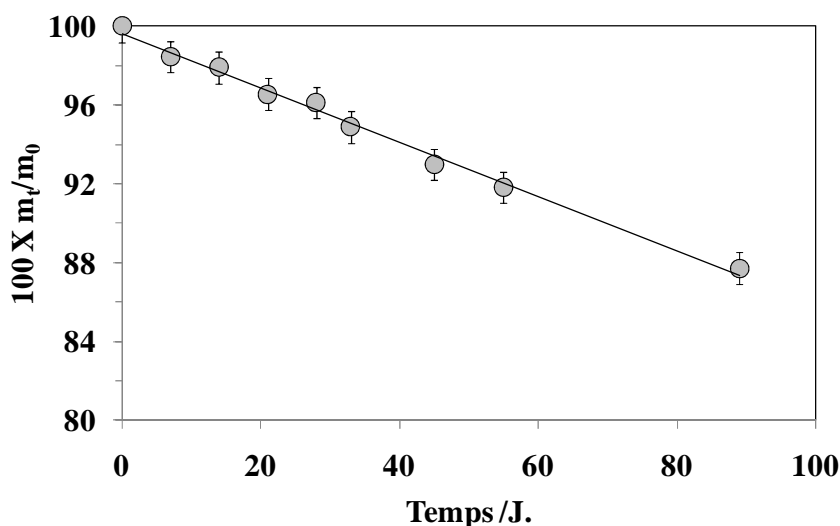
### III.4 Dissolution du verre massif

Dans le but d'élargir les mécanismes de dissolution du verre et de mettre en évidence un mécanisme réactionnel, un travail a été réalisé sur du verre massif. Une masse de 1g du verre SB a été mis en contact avec un volume de 15 ml d'une solution de NaOH 2M à la température de 70°C en condition statique. L'échantillon de verre est séparé du filtrat à un intervalle de temps donné. Le résidu massif est rincé avec une solution d'acide acétique 1M en vue d'enlever la pellicule qui se forme à la surface pour une observation au MEB et le filtrat est dosé chimiquement.



### III.4.1 Suivi de la dissolution par gravimétrie du résidu

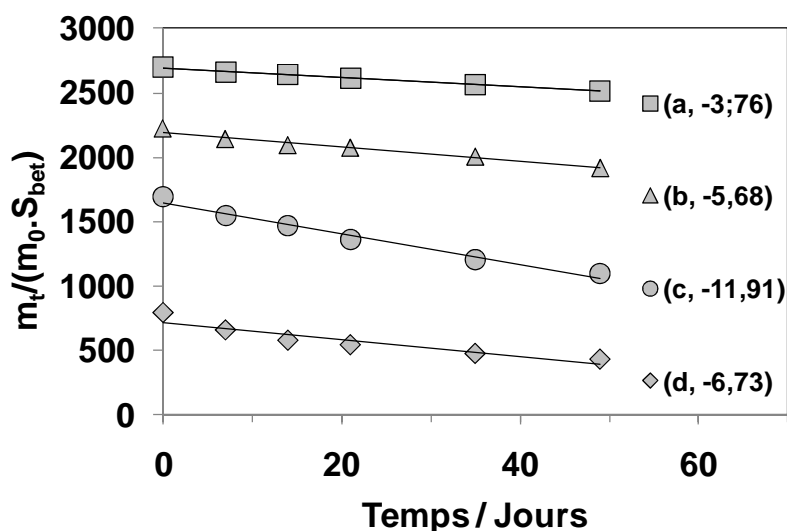
La perte de masse de l'échantillon sous forme massive a été suivie en fonction du temps après lavage du résidu à l'acide acétique 1M et est représentée à la **Figure III-31**. La diminution de la perte de masse du résidu de verre décroissant linéairement en fonction du temps révèle que la dissolution du verre massif n'est pas freinée par la formation de composé à la surface du verre. Dans ces conditions expérimentales, où des faibles quantités de verre sont dissoutes, il est difficile de savoir si il y a formations d'espèces carbonatées, mais il semble que les réactions à la surface du verre soient toujours possibles.



**Figure III-31** : Evolution de la perte de masse de SB massif après lavage du résidu avec de l'acide acétique 1M en fonction du temps dans une solution de NaOH 2M.

Dans le but de comparer l'influence de la granulométrie par rapport à la surface d'échange du verre en solution, les différentes pertes de masse rapportées à la surface d'échange du verre en fonction du temps sont reportées à la **Figure III-32**. Les pentes relatives à ces variations peuvent être associées aux vitesses de dissolution du verre par la surface réactive. Les valeurs de ces vitesses augmentent du verre massif jusqu'à la granulométrie de 250-800 $\mu$  et sont caractéristiques de l'effet connu de la réactivité plus importante de petites particules avec des surfaces spécifiques plus grandes. Néanmoins, cet effet n'est plus validé pour la plus faible granulométrie où la vitesse d'échange semble être ralentie. Ceci pourrait s'expliquer par la formation d'espèces carbonatées à la surface des grains initiée par la rupture des ponts Si-O-Si due au broyage. Dans ces conditions, le

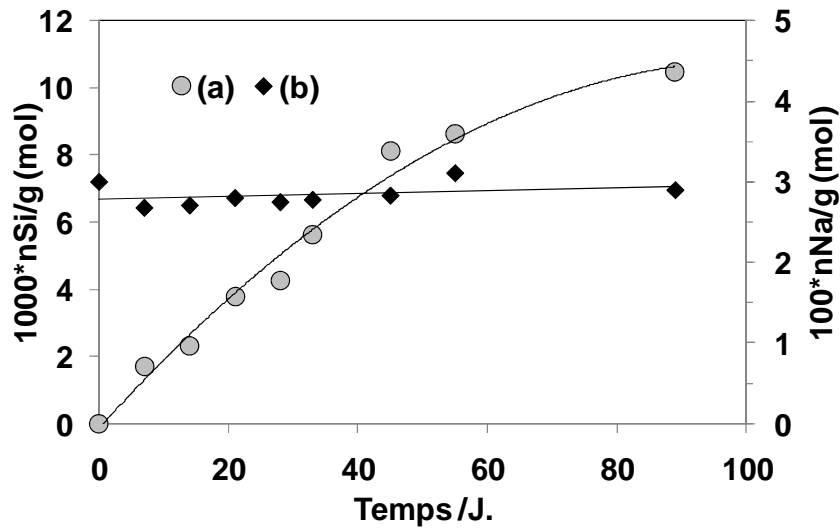
déplacement des espèces dans la zone d'échange à la surface du verre est freiné, mais le mécanisme d'attaque persiste toujours puisque la quantité d'espèces passant en solution reste malgré tout la plus importante.



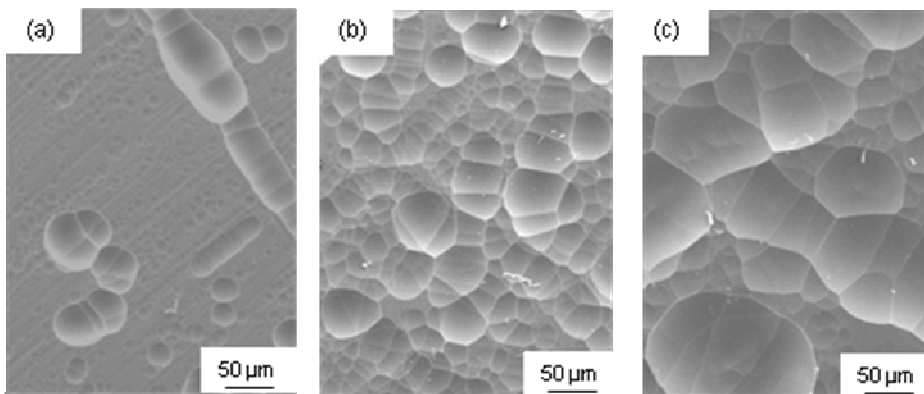
**Figure III-32** : Evolution de la perte de masse relative rapportée à la surface d'échange du verre ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) en fonction du temps : SB massif (a), 800SB (b), 250-800SB (c), 100-250SB (d) ; les données entre parenthèses correspondent à la pente de la droite calculée.

### III.4.2 Dosage du silicium et du sodium des filtrats par ICP et image MEB du verre massif après lavage

Les quantités de sodium et de silicium dans le filtrat sont données à la **figure III-33**. Les conclusions précédentes se retrouvent, à savoir, la faible quantité de sodium passant en solution, puisque la valeur donnée correspond à la quantité de sodium introduite. La quantité de silicium augmente avec le temps et tend à se stabiliser. Les images MEB de la **Figure III-34** montrent des surfaces de verre dépourvues de nouvelles espèces. La taille et le nombre des cratères observés augmentent en fonction du temps de réaction. Une idée d'amélioration de la dissolution serait de redissoudre le résidu de verre massif après son lavage à l'acide acétique.



**Figure III-33** : Evolution de la quantité de Si (a) et de Na (b) dans le filtrat issu de l'attaque du verre massif par une solution de NaOH 2M en fonction du temps : m/V = 0,067



**Figure III-34** : Images MEB de la surface du verre massif SB soumis à l'attaque d'une solution de NaOH 2M à différents temps de réaction : 33 jours (a), 55 jours (b), 89 jours (c).

*Ces résultats montrent que la dissolution du verre, lorsqu'il n'y a pas de formation d'espèces chimiques à la surface, est linéaire avec le temps et est similaire à une attaque acide [17].*

### III.5 Conclusions

Ce chapitre a été consacré à la dissolution d'une matrice vitreuse en présence d'une solution basique afin d'obtenir une solution de water glass de valeur de rapport Si/Na la plus élevée. Différents paramètres tels que la température, la granulométrie, le rôle de la surface d'échange par volume de solution, la concentration basique, l'agitation ont été analysés en fonction du temps.

Les premiers résultats tenant compte de ces différents critères en conditions statiques ont mis en évidence que la dissolution est favorisée globalement par :

- **une diminution de la granulométrie**
- **une augmentation de la concentration de la solution alcaline**
- **une petite taille du cation alcalin de la base utilisée**
- **une augmentation de la température**
- **une agitation mécanique continue au cours de la dissolution**

Cette dissolution peut être interprétée selon trois régimes successifs conduisant dans un premier temps à une dissolution congruente. Puis celle-ci est progressivement limitée par l'apparition d'espèces à la surface du verre qui bloquent la diffusion des ions du verre vers la solution. En dernier lieu, il y a un affaiblissement de l'attaque du verre. A partir de ces données, des conditions favorables telles **qu'une température de 70°C, une granulométrie de 250-800 µm et une concentration de NaOH de 2M ont été validées**. Cependant, la valeur du rapport Si/Na (< 0,5) reste trop faible et doit être améliorée.

Afin d'accroître cette valeur, des tests mettant en jeu des réactions successives, pendant des temps très brefs (13h ; sous agitation) ont été réalisées en utilisant à la fois le résidu et le filtrat. Celles-ci se sont avérées concluantes, puisque la dissolution du verre est congruente sans formation de d'espèces inhibitrices à la diffusion des espèces silicatées en solution. De plus, les quantités de verre peuvent être réutilisées après attaque et le filtrat est lui aussi actif pour une durée de 80 heures, mais de moindre façon, par rapport à une solution fraîche de soude. Le point négatif reste encore la faible valeur du rapport Si/Na, conséquence en grande partie de l'apport de la quantité de Na par la soude. Des expériences mettant en jeu des ajouts de composants à base de silice (fumée de silice et diatomite) pour accroître cette

valeur ont montré **qu'une quantité de 25% d'additifs permettait d'accroître le rapport de 50% ce qui est très encourageant.**

Enfin, il a été mis en évidence qu'il est possible d'obtenir la dissolution du verre à l'état massif pour des temps plus longs.

### **III.6 Références bibliographiques**

- [1] **J. Barton et C. Guillemet**, LE VERRE, science et technologie, EDP sciences, juin 2005.
- [2] **A. Paul**, "Chemistry of Glasses". Ed. Chapman and Hall, New York, (1982).
- [3] **C.M. Jantzen, M.J. Plodinec**, Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability. J. Non-Cryst. Solids, 67, 1984, p. 207-223.
- [4] **B. C Bunker, D. R. Tallant, T.J. Headley, G.L. Turner and R.J. Kirkpatrick**, The structure of leached sodium borosilicate glass, Phys. Chem. Glasses, 29, 1988, p.106.
- [5] **M. Bernard, F. Busnot**, Usuel de chimie générale et minérale, Dunod, 1996, paris.
- [6] **G.W MacLellan, E.B. Shand**, Glass engineering handbook, Mc Graw-Hill, New york, 1984.
- [7] **G. I. Cooper et G. A. Cox**, The aqueous corrosion of potash-lime-silica glass in the range 10 – 250°C, Applied Geochemistry, 11, 1996, p. 511-521.
- [8] **L. S. Struble**, Influence of cement pore solution on A.S.R, Thèse de Doctorat de l'Université de Purdue, 1987.
- [9] **M.T. Tognonvi**, Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, thèse n°51 - 2009, 146 p., 2009.
- [10] **R.F. Bartholomew, B.L. Butler, H.L. Hoover and C.K. Wu**, Infrared spectra of water containing glasses. J. Am. Ceram., Soc. 63, 1980, p. 481.
- [11] **I. Pajares, S. Martinez-Ramirez, M.T. Blanco-Varela**, Cement and Concrete composites 25, 2003, p. 861.
- [12] **T. Fuss, A. Mogus-Milankovic, C.S. Ray, C. E. Lesher, R. Youngman, D.E. Day**. Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure. J. Non-Cryst. Solids 352, 2006, p.4101.
- [13] **W. K. W. Lee and J. S. J. Van Deventer**, Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicate, Langmuir, 19, 2003, p.8726.

- [14] **S.A. MacDonald, C.R. Schardt, D.J. Masiello, J.H. Simmons**, Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 275, 2000, p. 72-82.
- [15] **I. Garcia Lodeiro, D.E. Macphee, A. Fernandez-Jimenez**, Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis, *Cement and Concrete Research*, 39, 2009, p. 147-153.
- [16] **G. W McLellan, E. B Shand**, *Glass Engineering Handbook*, Mc Graw-Hill, New York, 1984.
- [17] **L. L. Hench**, *J. Non-Cryst. Solids*, 25, 1977, p.343-369.

**CHAPITRE IV :**

**ELABORATION DE MATÉRIAUX**

**CONSOLIDÉS À PARTIR D'UNE**

**SOLUTION COMMERCIALE DE**

**SILICATE DE SODIUM**

<b>IV ELABORATION DE MATERIAUX CONSOLIDES A PARTIR D'UNE SOLUTION COMMERCIALE DE SILICATE DE SODIUM .....</b>	<b>73</b>
<b>IV.1 Domaine d'existence des matériaux .....</b>	<b>73</b>
<b>IV.2 Suivi dans le temps de la consolidation.....</b>	<b>74</b>
IV.2.1 Perte de masse des échantillons .....	74
IV.2.1.1 Mélanges binaires .....	74
IV.2.1.2 Mélanges ternaires .....	76
a Influence de la quantité de gel utilisé : $r = 0,5$ .....	76
b Influence du rapport $r$ à isoteneur en gel.....	78
IV.2.2 Etude macroscopique du retrait.....	80
IV.2.2.1 Les différents modes de retraits .....	80
IV.2.2.1 Les différents domaines de retraits .....	80
IV.2.3 Evolution structurale par spectroscopie infrarouge.....	83
IV.2.3.1 Solution de silicate de sodium .....	83
IV.2.3.2 Suivi de la consolidation des mélanges binaires .....	86
IV.2.3.3 Suivi de la consolidation d'un mélange ternaire .....	88
<b>IV.3 Microstructure et propriétés mécaniques des matériaux consolidés .....</b>	<b>91</b>
IV.3.1 Microstructure des matériaux.....	91
IV.3.2 Résistance à la compression des matériaux .....	92
<b>IV.4 Conclusion .....</b>	<b>93</b>
<b>IV.5 Références bibliographiques.....</b>	<b>94</b>



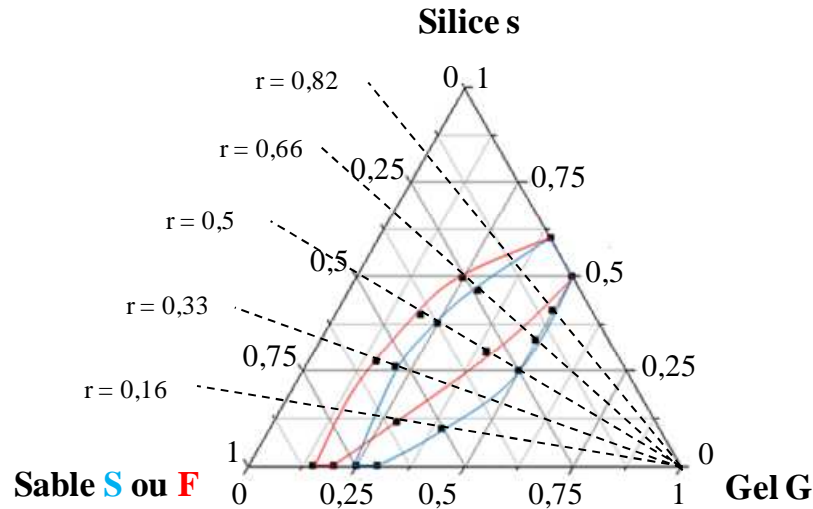
## IV Elaboration de matériaux consolidés à partir d'une solution commerciale de silicate de sodium

Cette partie est consacrée à la faisabilité de matériaux à partir d'une solution de silicate de sodium et de silice de différentes granulométrie et morphologie. Les résultats devraient permettre d'appréhender les mécanismes de dissolution sur une matrice siliceuse cristallisée en milieu modérément basique.

### IV.1 Domaine d'existence des matériaux

Des matériaux consolidés ont été élaborés à partir de la gélification d'une solution de silicate de sodium ( $[\text{Si}] = 7 \text{ mol/l}$  et  $\text{pH} = 11,56$ ) avec de la silice ( $D_{50} = 10 \mu\text{m}$ ) et/ou de deux sables de différentes granulométries S et F respectivement de diamètre moyen 90 et 560  $\mu\text{m}$ , selon le protocole définit au paragraphe II.2.2.1 du chapitre II. Les matériaux sont nommés  $G_xS_yS_z$  où G, s et S désignent le gel, la silice et le sable respectivement ; les indices x, y et z indiquant respectivement les fractions massiques de ces éléments (voir nomenclature au paragraphe II.4.2 du chapitre II). Les différents domaines ayant pu être délimités sont reportés à la **Figure IV-1**. En présence d'une importante quantité de gel ou d'une faible quantité de gel un mélange hétérogène gel-granulat est obtenu, conduisant à la non faisabilité des matériaux. Dans le premier cas, il y a décantation des granulats et dans le dernier cas, le liquide n'est pas suffisant pour imprégner les granulats. L'existence des matériaux consolidés dans les binaires gel-sable [5% (25-30% de gel)] et gel-silice [10% (40-50%)] sont différents. Il est plus facile de préparer des gels en présence de silice de granulométrie plus petite. En effet, lorsque la taille du granulat diminue, le mélange gel-granulat présente une viscosité suffisante pour que les particules soient dispersées dans la solution.

Dans le ternaire gel-silice-sable, le domaine délimité à partir du sable S est plus étendu que celui délimité avec le sable F. Plus la taille du granulat augmente, plus le domaine d'existence des matériaux diminue. Par ailleurs, un déplacement du domaine d'existence des matériaux délimité par le sable F vers les compositions à faible quantité de gel est observé. Cela implique que lorsque la granulométrie augmente, la quantité de gel nécessaire pour des mélanges homogènes diminue.



**Figure IV-1:** Domaine d'existence des matériaux consolidés dans le système ternaire gel-silice-sable (% massique) : silice s ( $D_{50} = 10 \mu\text{m}$ ), Sable S ( $D_{50} = 90 \mu\text{m}$ ) et Sable F ( $D_{50} = 560 \mu\text{m}$ ),  $r = y/(y+z)$ .

## IV.2 Suivi dans le temps de la consolidation

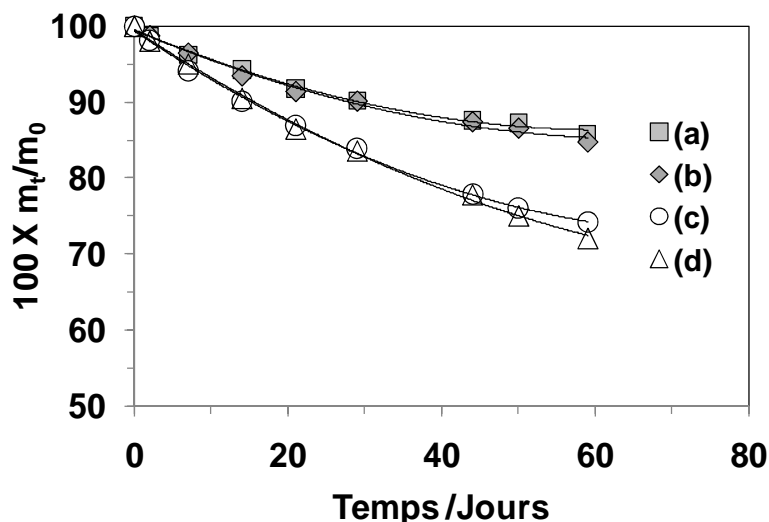
Les différents mélanges gel, silice et sable sont coulés dans des petits pots en plastique de forme cylindrique ( $H = 50,31 \text{ mm}$  et  $\phi = 33,45 \text{ mm}$ ) pesés et stockés dans un bocal hermétiquement fermé ( $T = 23^\circ\text{C}$  et hygrométrie = 11,3%).

### IV.2.1 Perte de masse des échantillons

A un temps  $t$  donné, les pots sont retirés du bocal et pesés afin de déterminer la perte de masse au cours du temps correspondant à la quantité d'eau extraite du matériau. Le rapport  $r = y/(y+z)$  correspond au rapport massique de la silice contenue dans le matériau sur la masse granulaire totale du système.

#### IV.2.1.1 Mélanges binaires

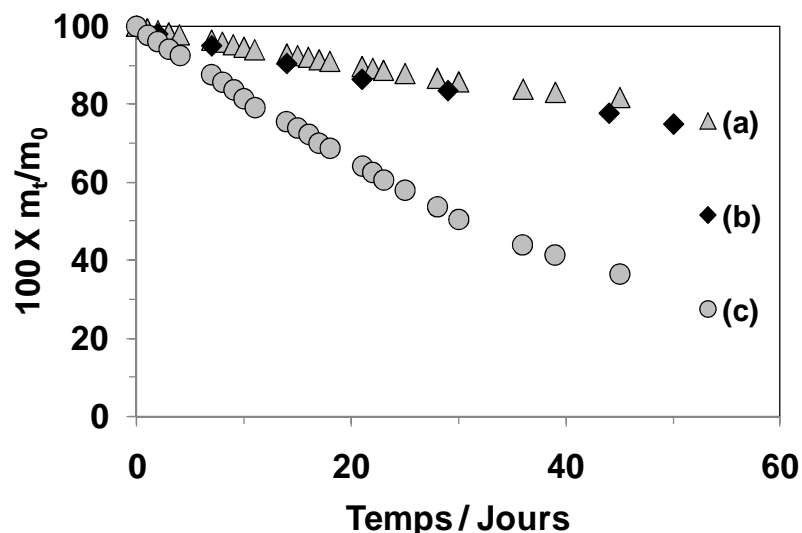
Les pertes de masse des matériaux consolidés dans les binaires gel-silice et gel-sable ont été suivies en fonction du temps (**Figure IV-2**). Une comparaison à isoteneurs en gel n'est pas possible de part des domaines disjoints (**Figure IV-1**).



**Figure IV-2** : Evolution de la perte de masse dans le cas des binaires : G<sub>25</sub>S<sub>75</sub> (a), G<sub>30</sub>S<sub>70</sub> (b), G<sub>40</sub>S<sub>60</sub> (c), G<sub>50</sub>S<sub>50</sub> (d).

Pour un granulats donné, les courbes de perte de masse sont similaires. Ces résultats suggèrent que l'évolution de la perte d'eau au cours du séchage est quasi identique quelle que soit la composition en gel du binaire. Une légère différence de cette perte de masse est observée entre les courbes a, b et c, d liée à la variation de quantité de gel utilisée pour former le matériau.

En supposant que dans le mélange binaire gel-silice (G<sub>50</sub>S<sub>50</sub>), la perte de masse observée proviendrait uniquement du gel de part les réactions de condensation des espèces silicatées, seule celle du gel a été déterminée en ramenant à 50% sa contribution correspondant à la perte de masse hypothétique (**Figure IV-3**). Si le mélange se comporte de façon indépendante, les pertes de masse calculée et expérimentale (G<sub>50</sub>S<sub>50</sub>) doivent coïncider. Le léger écart entre les deux courbes laisse peut être présager l'existence d'une réaction chimique entre le gel et la silice favorisant le départ de l'eau.

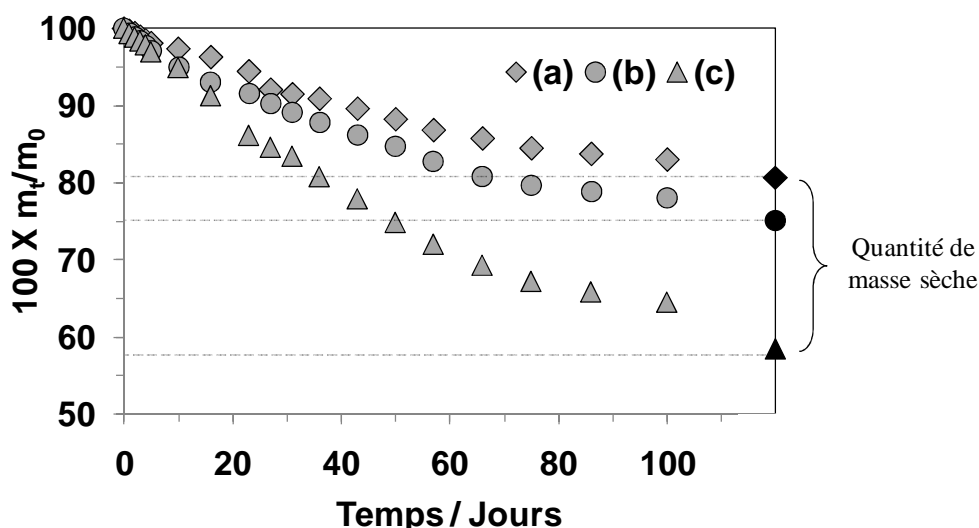


**Figure IV-3** : Evolution de la perte de masse du mélange hypothétique (a), de G<sub>50</sub>S<sub>50</sub> (b) et du gel seul (c).

#### IV.2.1.2 Mélanges ternaires

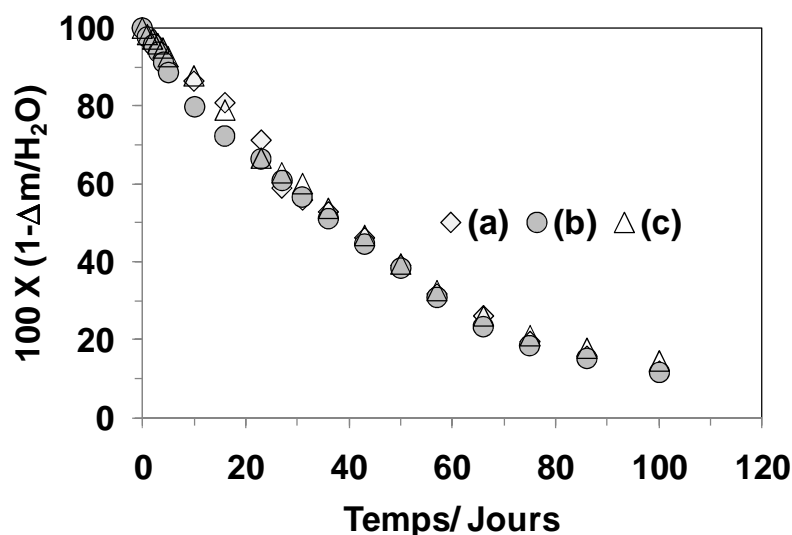
##### a Influence de la quantité de gel utilisé : r = 0,5

Des quantités variables de gel ont été utilisées pour confectionner les matériaux consolidés. Des fractions massiques de 25, 30 et 50% de gel ont été utilisées pour un rapport unique de  $r = 0,5$ . L'évolution de la masse des échantillons en fonction du temps et la quantité des masses sèches correspondantes (si toute la quantité d'eau introduite est évacuée) sont représentées à la **Figure IV-4**. Quel que soit l'échantillon, la masse diminue en fonction du temps tendant vers une valeur asymptotique correspondant à la quantité de masse sèche. Cette quantité est de 80,7, 75,1 et 58,5% ce qui correspond à des quantités d'eau initialement introduite de 19,3, 24,9 et 41,5% pour les échantillons G<sub>25</sub>, G<sub>30</sub> et G<sub>50</sub> respectivement. Jusqu'à 10 jours, la masse restante est la même, quelle que soit la quantité de gel utilisée, correspondant au départ prématuré d'une partie de l'eau du mélange [1].



**Figure IV-4** : Evolution de la perte de masse en fonction de la quantité de gel :  $G_{25}$  (a),  $G_{30}$  (b) et  $G_{50}$  (c) pour un rapport  $r = 0,5$

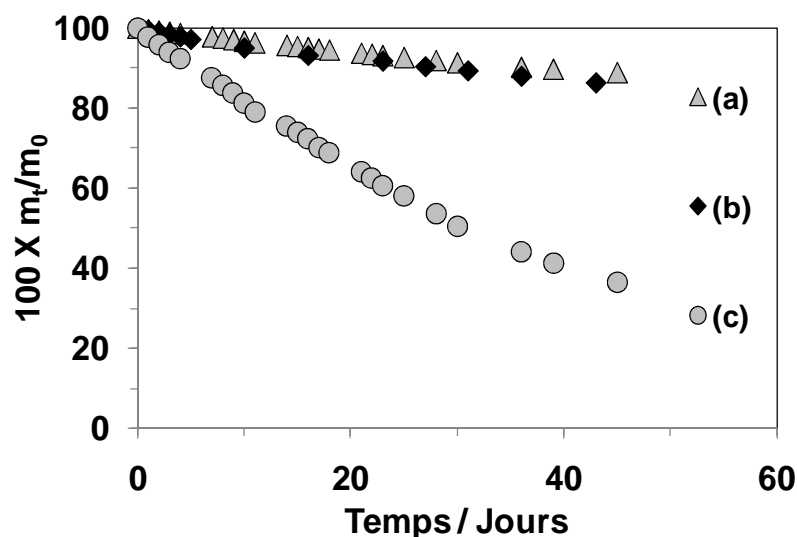
Les différences de comportement en fonction du temps de séchage dépendent généralement de la quantité d'eau présente dans le matériau. En effet, lorsque les pertes de masse de ces échantillons sont ramenées à la quantité d'eau initialement introduite, le même comportement est observé (**Figure IV-5**). Ceci suggère que les mécanismes de cinétique de séchage sont identiques quelle que soit la quantité de gel utilisée.



**Figure IV-5** : Evolution de la perte de masse ramenée à la quantité d'eau initialement introduite pour les matériaux consolidés :  $G_{25}$  (a),  $G_{30}$  (b) et  $G_{50}$  (c) pour un rapport  $r = 0,5$ .

De même que pour le binaire gel-silice, la perte de masse du mélange hypothétique du ternaire gel-silice-sable ( $G_{30}S_{35}S_{35}$ ) a été déterminée et les résultats sont représentés à la

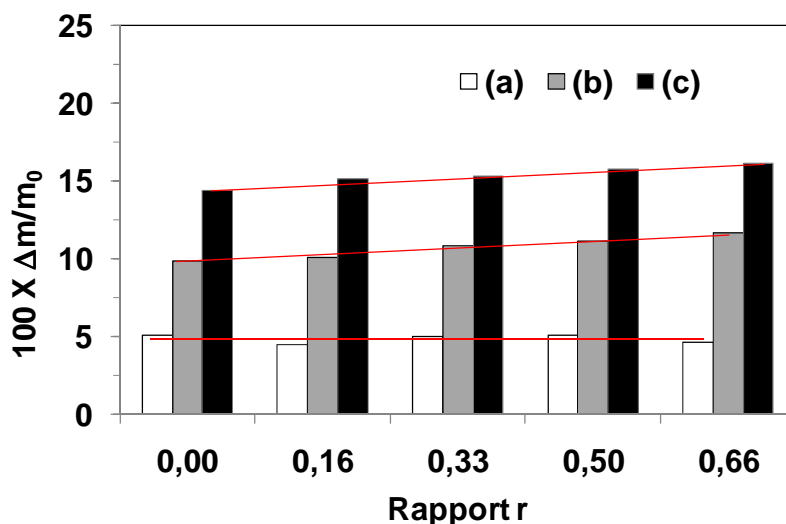
**Figure IV-6.** La perte de masse hypothétique reste légèrement inférieure à celle déterminée expérimentalement. Ces résultats sont en accord avec ceux précédemment observés dans le cas des binaires, suggérant une réaction possible entre le gel et le mélange granulaire.



**Figure IV-6 :** Evolution de la perte de masse du mélange hypothétique (a), de  $G_{30}S_{35}S_{35}$  (b) et du gel seul (c).

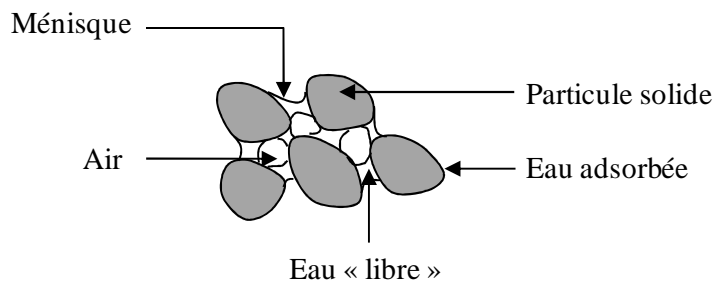
### b Influence du rapport r à isoteneur en gel

L'évolution de la perte de masse des différents échantillons en fonction de la valeur du rapport r à des temps variables de séchage est représentée à la **Figure IV-7**. La perte de masse est quasi constante quel que soit le rapport r jusqu'à 10 jours de séchage. Elle correspond au départ prématuré d'une partie de l'eau du mélange comme précédemment observé [1]. Au bout de 30 et 50 jours, une légère augmentation de la perte de masse en fonction de ce rapport est observée (~ 2% lorsque r passe de 0 à 0,66). Il semble donc que la vitesse de séchage du matériau augmente avec la teneur en silice du mélange.



**Figure IV-7** : Evolution de la perte de masse des matériaux consolidés contenant 30% de gel en fonction du rapport r à 10 jours (a), 30 jours (b) et 50 jours (c).

Ce phénomène peut être dû à une meilleure réactivité des espèces silicatées qui peuvent créer des ponts Si-O-Si favorisant la condensation et l'élimination d'eau. De plus, la présence de particules fines favorise les tensions superficielles (effort de traction) au sein des ménisques capillaires favorisant l'évacuation de l'eau [1] (**Figure IV-8**).



**Figure IV-8** : Exemple de particules reliées entre elles par des ménisques capillaires [1].

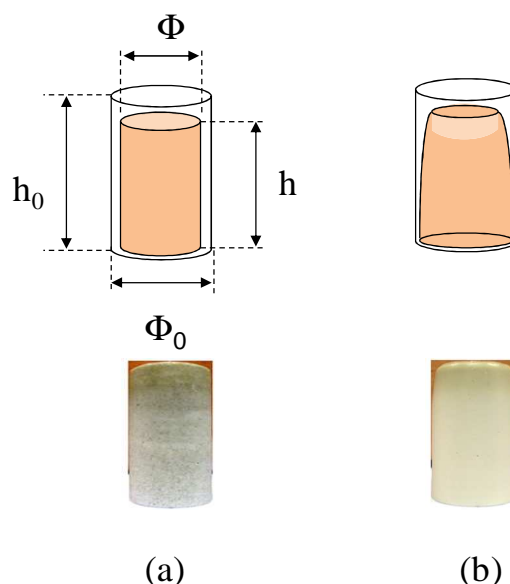
*Les composés binaires présentent des pertes de masse quasi identiques quelle que soit la composition du gel. Dans le cas des matériaux consolidés ternaires, les pertes de masse sont liées à la quantité d'eau introduite, influençant le séchage d'un matériau pour un temps donné et les échantillons de même rapport r possèdent une cinétique de séchage identique.*

## IV.2.2 Etude macroscopique du retrait

Le retrait c'est la diminution des dimensions du matériau par rapport à l'état initial. Il peut être expliqué par la présence de forces de tractions (capillaires ou autres) qui se développent par formation de ménisques lorsque l'eau contenue dans les capillaires est évacuée.

### IV.2.2.1 Les différents modes de retraits

Les matériaux synthétisés présentent soit un retrait isotrope soit un retrait anisotrope (**Figure IV-9**). Dans le premier cas, le retrait isotrope pourrait être relié à un mécanisme de synérèse lors de l'évaporation de l'eau. Lors du retrait anisotrope, le matériau final présente une forme dont la section de la base est plus importante que le sommet, suggérant la probable précipitation d'une phase.



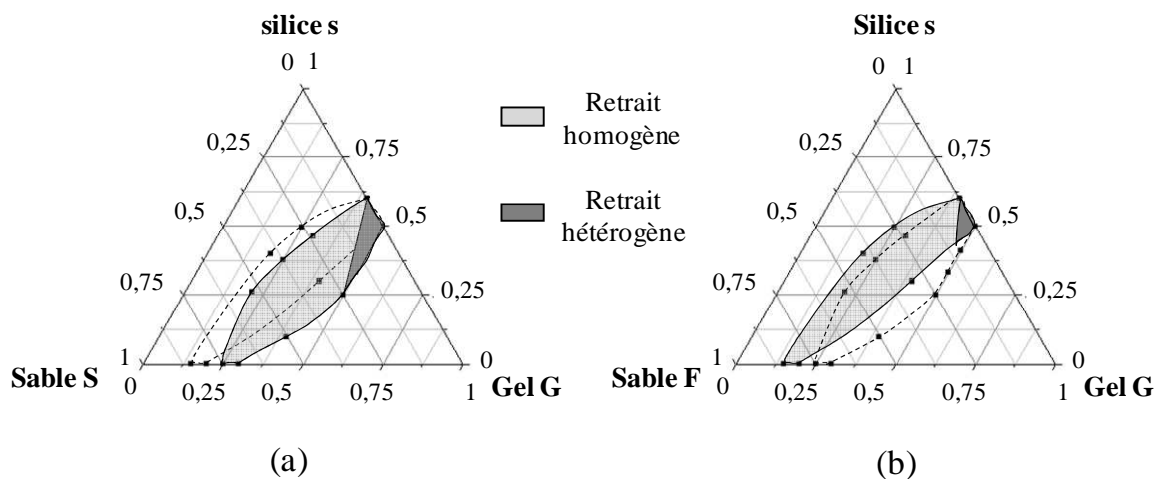
**Figure IV-9** : Les différents modes de retraits observés au cours de la consolidation : retrait isotrope (a) et retrait anisotrope (b) avec des exemples de photographie correspondante.

### IV.2.2.1 Les différents domaines de retraits

Les différents domaines présentant les deux modes de retrait sont représentés dans les diagrammes ternaires de la **Figure IV-10** en fonction de la granulométrie du sable utilisé. Le domaine des matériaux présentant un retrait hétérogène est plus important pour ceux qui contiennent du sable S que pour ceux constitués avec du sable F, de plus forte granulométrie. Dépendant donc de la taille des particules, la différence entre ces deux domaines, s'explique

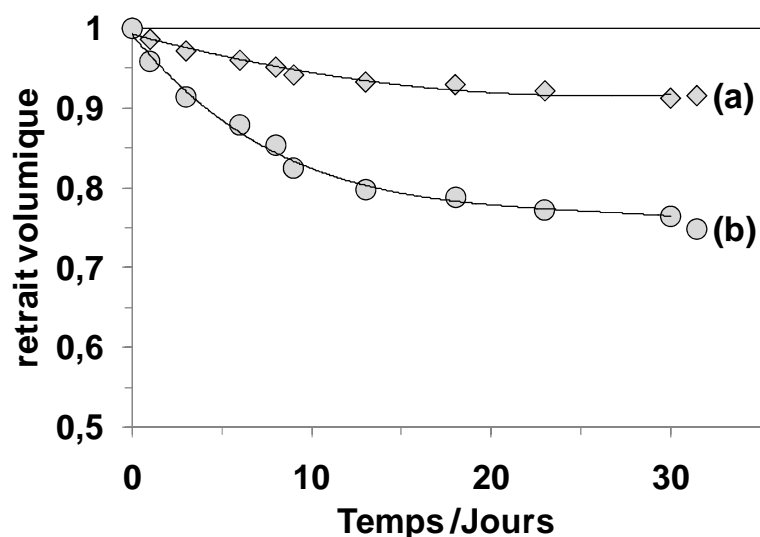


par l'existence d'une phase formée précipitant dans les matériaux en présence de sable S de faible granulométrie entraînant un retrait anisotrope. Cette précipitation peut être liée à l'existence des phases observées par M Tognonvi [6] lors de la synthèse des différents gels.



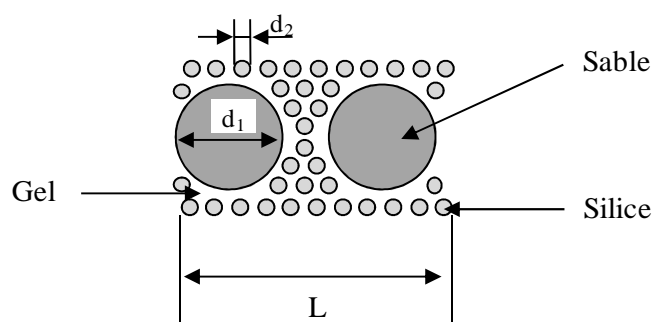
**Figure IV-10** : Domaine d'existence des matériaux consolidés dans le système ternaire Gel-silice-sable présentant les différents modes de retrait : sable S ( $D_{50} = 90 \mu\text{m}$ ) (a) et sable F ( $D_{50} = 560 \mu\text{m}$ ) (b).

Seuls les matériaux présentant des formes finales homogènes (retrait homogène) seront présentés (exemple :  $G_{30}S_{35}S_{35}$  et  $G_{30}S_{35}F_{35}$ ; **Figure IV-11**). Le retrait augmente en fonction du temps et tend à se stabiliser pour des temps longs. Lorsque le sable utilisé est de forte granulométrie, le retrait devient moins important. Il peut même diminuer pour des granulats de taille très importante.



**Figure IV-11** : Variation du retrait volumique en fonction du temps pour deux types de sables  $G_{30}S_{35}F_{35}$  (a) et  $G_{30}S_{35}S_{35}$  (b).

Il a été montré que les dimensions des granulats sont déterminantes dans la limitation du retrait [1]. Plus le granulat est gros, et mieux il limite les effets du retrait comme le montre le modèle schématisé à la **Figure IV-12**. En effet, si  $d_1$  et  $d_2$  sont les dimensions respectives du sable et de la silice composant le squelette granulaire du matériau, la présence de deux grains de sable sur la distance  $L$  (**Figure IV-12**) fait que le retrait affectera en réalité que la distance  $L-2d_1$ , au lieu de la somme des retraits affectant les liaisons entre tous les petits grains de silice rencontrés sur la distance  $L$ . Il s'en suit que plus la taille du sable est faible, plus le nombre de grain de sable sur la distance  $L$  sera élevé et augmentera le retrait. Il faut cependant faire attention, ceci ne sera valide que si il n'y a pas de réaction chimique entraînant une consommation de matière.



**Figure IV-12** : Modèle schématisant l'influence de la taille des granulats sur le retrait [1].

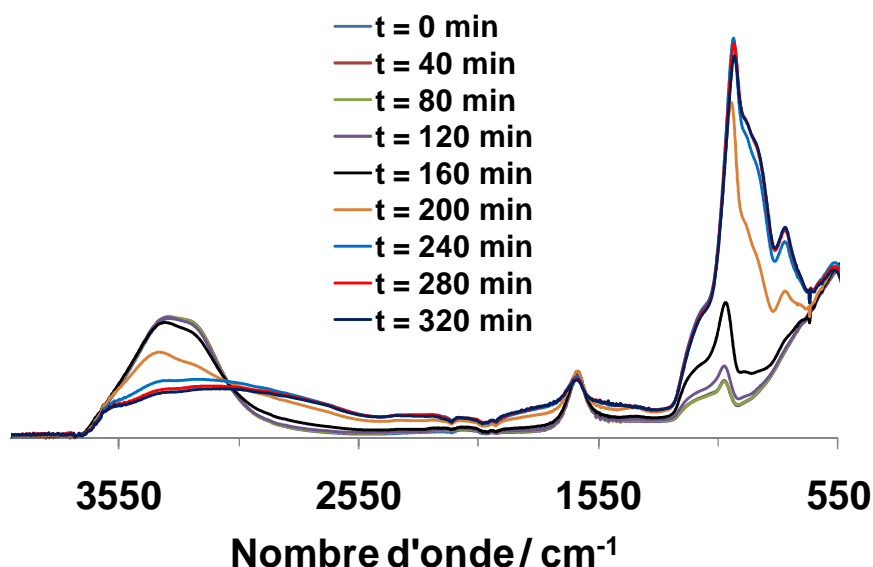
*Le retrait isotrope est favorisé par l'utilisation d'une faible quantité de gel et des granulats de tailles élevée.*

### **IV.2.3 Evolution structurale par spectroscopie infrarouge**

Afin de mettre en évidence les différents mécanismes qui ont lieu au cours de la consolidation des différents matériaux, des études par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur différentes compositions du ternaire gel-silice-sable.

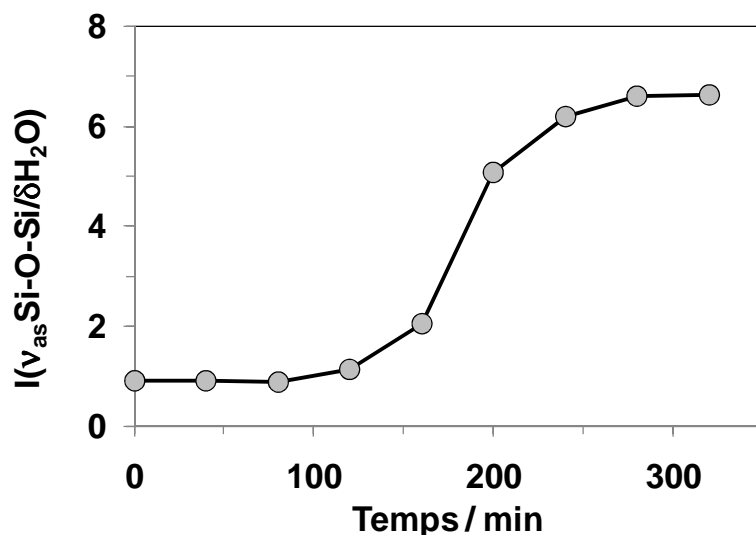
#### **IV.2.3.1 Solution de silicate de sodium**

La consolidation des mélanges granulaires étant obtenue par gélification d'une solution de silicate de sodium acidifiée, une étude in situ a été pratiquée par spectroscopie infrarouge lors de la préparation de ce composé. Une goutte de solution de silicate de sodium acidifiée est déposée sur le diamant du spectromètre et les spectres sont enregistrés toutes les 10 minutes (**Figure IV-13**). Le spectre infrarouge de la solution initiale présente des bandes de vibrations autour de 3400, 1634 et 1025  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées respectivement aux bandes des groupements O-H, SiO-H,  $\delta\text{H}_2\text{O}$  et aux liaisons Si-O-Si ( $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ ) [2, 3]. La large bande dans l'intervalle de 1200-980  $\text{cm}^{-1}$  est constituée des contributions des entités  $\text{Q}^4$ ,  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^2$  respectivement [4, 5]. Le phénomène de gélification se traduit par l'augmentation de l'intensité des bandes de vibrations  $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$  et par une diminution de celles des vibrations  $\nu\text{OH}$  et  $\delta\text{H}_2\text{O}$  dues aux réactions de polycondensation. En contre partie, de nouvelles bandes apparaissent à 940  $\text{cm}^{-1}$  et 770  $\text{cm}^{-1}$  au bout de 160 min de réaction, attribuées respectivement aux bandes de vibrations des liaisons Si-O-Na et celles d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si [4].



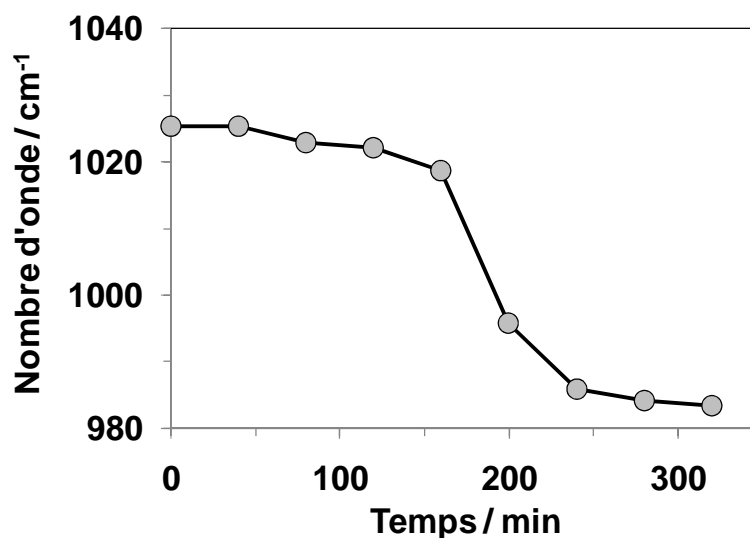
**Figure IV-13** : Spectres infrarouges obtenus lors du suivi in situ de la gélification du silicate de sodium acidifié.

La réaction de polycondensation mise en jeu au cours de cette gélification peut être quantifiée en mesurant le rapport des intensités de la bande de vibrations d'élongation asymétrique Si-O-Si à  $1025\text{ cm}^{-1}$  sur celle de la déformation de l'eau à  $1634\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps (**Figure IV-14**). Cette variation peut être décomposée en trois étapes, (i) la première quasi constante jusqu'à 120 min, (ii) la seconde phase croissante de 120 à 240 min et (iii) enfin au-delà de 240 min, une troisième phase stationnaire. La première phase est caractéristique du phénomène de la transition sol-gel ( $t_g = 55\text{ min}$ ) et le début de la synérèse estimé à environ 40 min après la formation du gel [6]. Au cours de cette étape, l'eau du mélange réactionnel n'est pas libre et participe à la construction du réseau du gel ou est emprisonnée. Au bout de 100 min, le phénomène de synérèse s'amorce par une augmentation de l'intensité de la bande d'élongation asymétrique Si-O-Si et une diminution de celle de l'eau par son expulsion du réseau du gel formé, qui au contact de l'air ambiant s'évapore par séchage comme le montre la **Figure IV-13**. Ce double phénomène a pour conséquence d'accroître le rapport des intensités de ces deux bandes et correspond au saut observé. Au-delà de 240 min, la fin du séchage est atteinte dans les conditions de l'expérience.



**Figure IV-14** : Evolution du rapport des intensités  $v_{as}Si-O-Si/\delta H_2O$  au cours de la gélification de la solution de silicate de sodium acidifié.

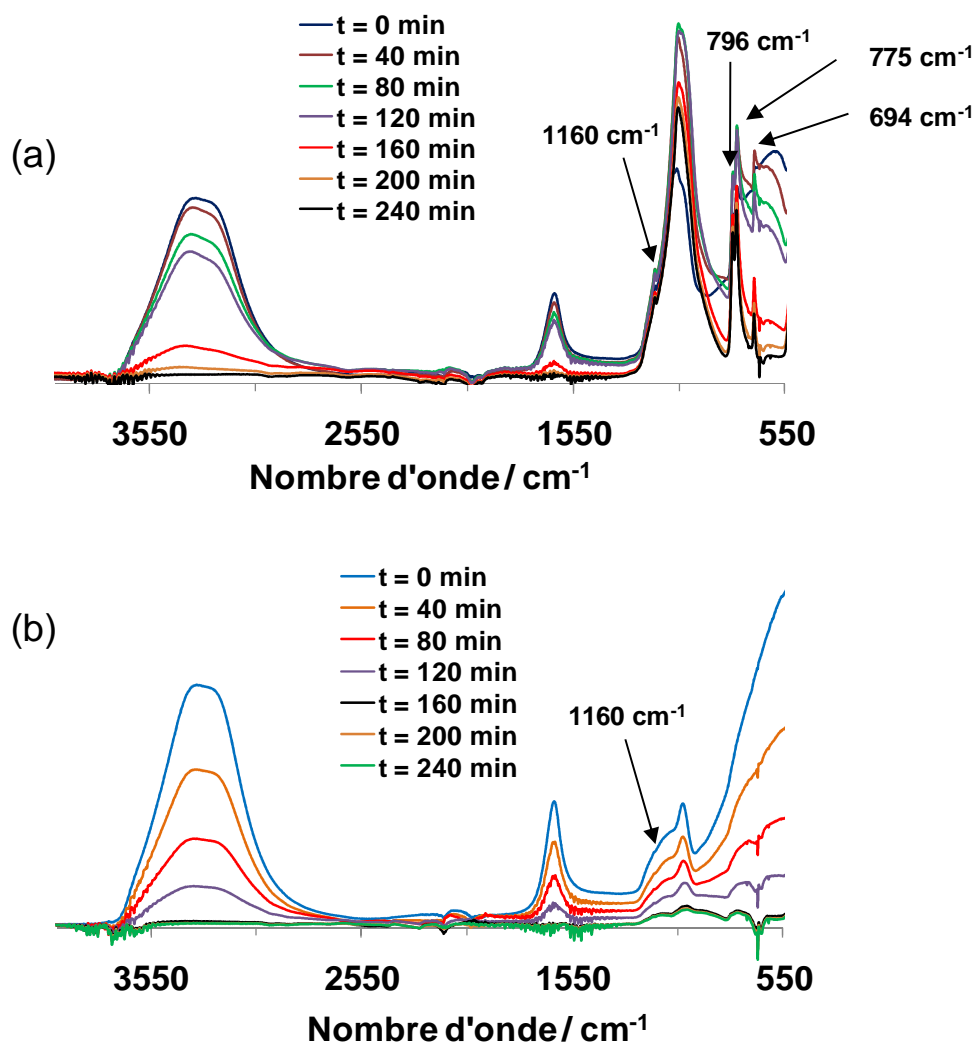
La variation de la position de la bande de vibration d'élongation asymétrique Si-O-Si à  $1025\text{ cm}^{-1}$  ( **Figure IV-15**), caractéristique de la contribution des entités  $Q^2$  en fonction du temps, traduit également les différentes réactions de condensation se déroulant au cours de la consolidation du gel. En effet, le déplacement de  $1025$  à  $983\text{ cm}^{-1}$  correspond à la formation de liaisons plus ioniques dans la structure du gel par incorporation de cations  $Na^+$  [7].



**Figure IV-15** : Variation du nombre d'onde de la bande de vibrations d'élongation asymétrique ( $v_{as}Si-O-Si$ ) de la solution de silicate acidifiée au cours de la gélification en fonction du temps.

### IV.2.3.2 Suivi de la consolidation des mélanges binaires

Afin de mettre en évidence les interactions gel-granulat en fonction de la taille des granulats utilisés, des analyses en temps réels par absorption infrarouge ont été réalisées sur les mélanges binaires gel-silice et gel-sable (**Figure IV-16**).



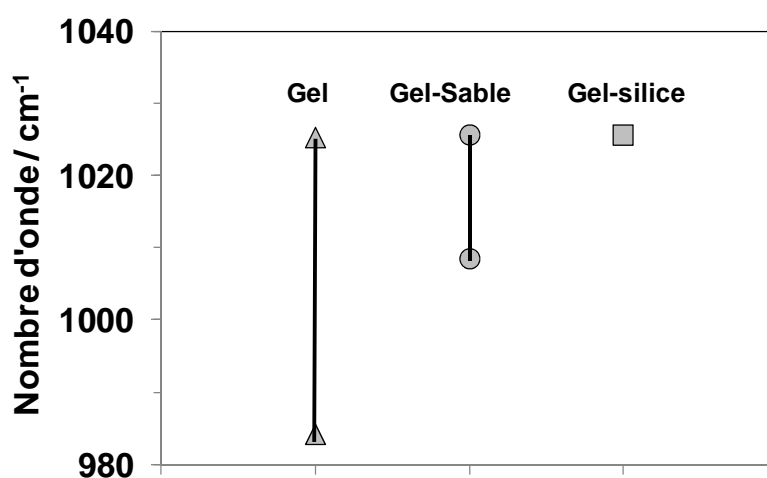
**Figure IV-16** : Spectres infrarouge in situ des mélanges binaires gel-silice G<sub>40</sub>S<sub>60</sub> (a) et gel-sable G<sub>30</sub>S<sub>70</sub> (b).

De façon générale, les mêmes bandes de vibrations observées dans le cas du gel se retrouvent sur ces différents spectres, à savoir, celles correspondant à l'eau et aux liaisons Si-O-Si ou Si-O-Na. Quelque soit l'échantillon, le spectre est composé de la contribution du gel et du granulat. Les spectres du matériau binaire gel-silice, présente visiblement les différentes bandes caractéristiques du quartz (1160, 796, 775 et 694  $\text{cm}^{-1}$ ) [8]. Dans le cas du matériau à base de gel-sable, une seule bande de faible intensité à 1160  $\text{cm}^{-1}$  est détectable

pour les différents spectres. En effet, celles-ci semblent être masquées par celles du gel qui sont prédominantes. Il faut se rappeler que, dans les conditions expérimentales de mesure, une goutte de mélange de 0.5 ml contenant le granulat est déposé sur le diamant du spectromètre et par conséquent, certaines réactions peuvent être privilégiées par rapport à d'autres.

La **Figure IV-17** représente l'intervalle du déplacement de la bande  $\nu_{as}Si-O-Si$  ( $1025\text{ cm}^{-1}$ ) dans les différents systèmes : gel, gel-sable, gel-silice. Comme vu précédemment, cette variation est caractéristique des réactions de polycondensation conduisant à un état stable du réseau solide. Lors de l'introduction des différents granulats, l'intensité du déplacement devient quasi nulle lorsque la taille du granulat diminue. Ce phénomène peut être expliqué :

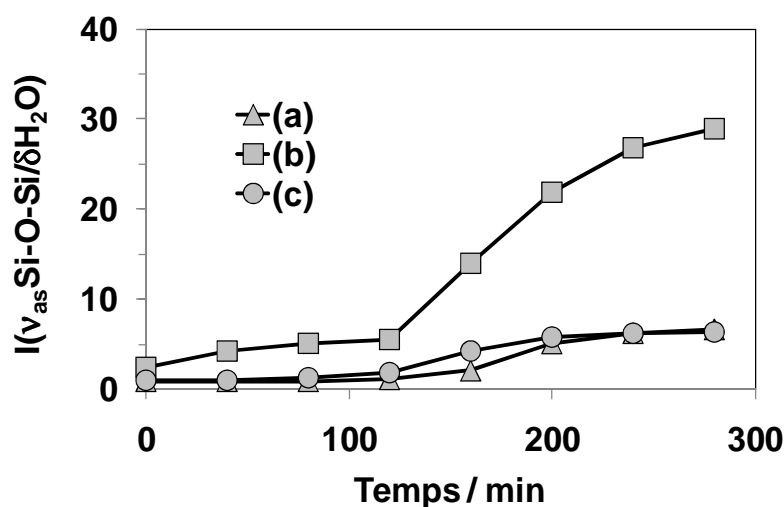
- soit par la présence d'espèces silicatées qui se forment dès la mise en contact de la solution avec la silice et qui nécessitent du temps pour que les réactions de polycondensation interviennent sachant qu'il y a une présence de fins granulats
- soit par la présence du granulat qui provoque une polycondensation hétérogène formant un réseau solide constitué de faibles îlots polycondensés dispersés.



**Figure IV-17** : Représentation de l'intervalle de déplacement de la bande d'absorption du mode  $\nu_{as}Si-O-Si$  ( $1025\text{ cm}^{-1}$ ) dans les trois composés considérés durant les réactions de polycondensation.

Le rapport des intensités  $\nu_{as}Si-O-Si/\delta H_2O$  (**Figure IV-18**) montre que le mélange binaire gel-sable présente le même comportement que le gel. Ceci met en évidence que l'évolution du système gel-sable est dominé par le phénomène de gélification du gel. Le

processus de séchage est quasi identique dans les deux cas. En revanche, dans le cas du binaire gel-silice, l'augmentation du rapport d'intensité est le reflet d'une plus grande quantité d'eau à éliminer. L'introduction de la silice génère des espèces silicatées qui accélèrent le séchage par création de liaisons entre les granulats modifiés en surface et le réseau du gel. Dans ce cas, les réactions de polycondensation sont importantes et la consolidation est possible par l'élimination de l'eau retenue entre les granulats. Ces résultats sont en accord avec ceux observés dans le cas de l'évolution de la perte de masse en fonction de la teneur en silice (cf **Figure IV-7**).

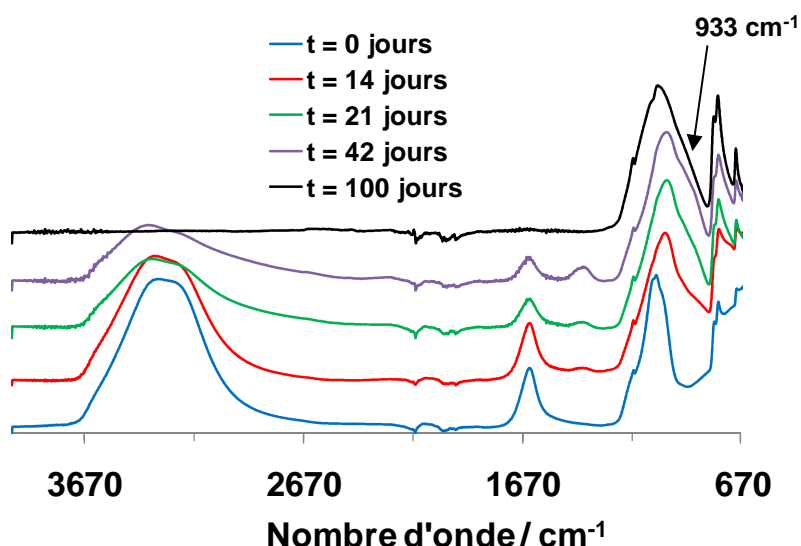


**Figure IV-18** : Variation du rapport des intensités des bandes  $v_{as} Si-O-Si/\delta H_2O$  au cours de la gélification de la solution de silicate de sodium acidifiée (a), du binaire gel-silice  $G_{40}S_{60}$  (b) et du binaire gel-sable  $G_{30}S_{70}$  (c).

#### IV.2.3.3 Suivi de la consolidation d'un mélange ternaire

La consolidation du mélange ternaire  $G_{30}S_{35}S_{35}$  dont le séchage a été opéré en atmosphère contrôlée ( $T = 20^\circ C$  et hygrométrie = 11%) a été suivie par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus pour des temps de consolidation successifs sont reportés à la **Figure IV-19**.





**Figure IV-19** : Spectres infrarouge de l'échantillon  $G_{30}S_{35}S_{35}$  au cours de la consolidation en fonction du temps.

L'acquisition des spectres est faite à partir de matériaux déjà consolidés c'est-à-dire qu'un morceau est déposé sur le diamant du spectromètre. Les spectres obtenus présentent la même évolution que celle réalisée in situ, mais les temps de consolidation sont différents. Ce phénomène peut être expliqué par l'échantillonnage ; en effet, dans un cas c'est une consolidation in situ en petite quantité et dans l'autre cas c'est l'échantillon déjà consolidé qui est analysé. Cependant, il peut être noté une diminution d'intensité des bandes due aux groupements Si-OH et à l'eau ( $3400$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) traduisant l'élimination de l'eau au cours de la consolidation. De plus, ces matériaux à caractère basique se carbonatent en surface comme le montre le massif centré autour de  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Celui-ci disparaît lorsqu'il n'y a plus d'espèces hydroxyles en surface, c'est-à-dire quand la consolidation est finie (vers 100 jours). Les bandes relatives au sable sont également visibles respectivement à  $1160$ ,  $796$ ,  $775$  et  $694\text{ cm}^{-1}$  [8]. Ces informations révèlent que le spectre de l'échantillon est caractéristique de la contribution des trois composants à savoir, le gel, la silice et le sable.

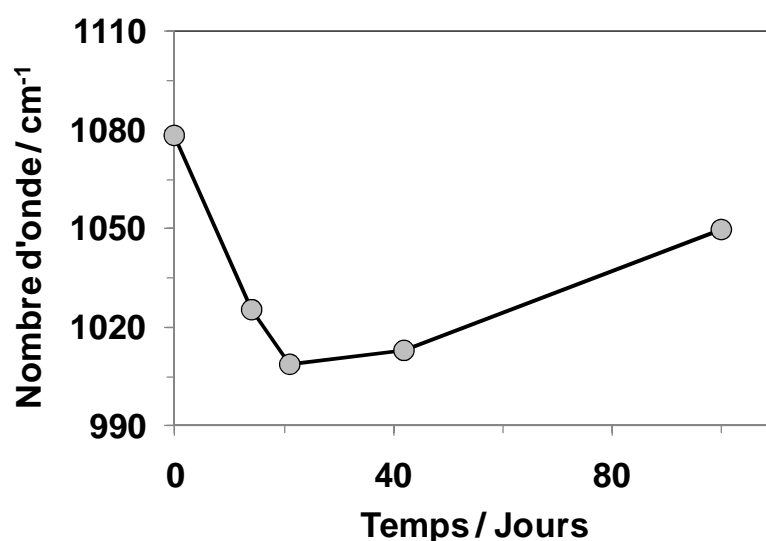
Les bandes de vibration centrées autour de  $1078\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la moyenne des contributions des différentes entités  $Q^n$  et varient en fonction du temps. Le maximum d'intensité à  $1078\text{ cm}^{-1}$  a été pris comme référence pour analyser la contribution moyenne des  $Q^n$  (**Figure IV-20**). Sa diminution ( $1078$ - $1008\text{ cm}^{-1}$ ) puis sa croissance ( $1008$ - $1050\text{ cm}^{-1}$ ) implique que différents mécanismes liés au sable et à la silice interviennent simultanément. Les explications qui vont être proposées sont basées sur les interactions de la silice en milieu

basique et notamment sa dissolution [9, 10] ainsi que sur le rôle de la granulométrie du sable dont la réactivité est différente.

La consolidation du matériau se ferait en deux étapes.

La première consiste à un mouillage des grains de sable et de silice et à une réorganisation de l'empilement granulaire du système où l'élimination de l'eau par évaporation au sein des capillaires est amorcée au cours du temps.

La seconde étape, dont le début de réaction est difficilement identifiable, consiste à la dissolution de la silice en milieu basique. Lors de ce processus, des espèces  $Q^4$  et  $Q^3$  vont passées dans le mélange réactionnel et se combiner aux espèces silicatées de la solution acidifiée favorisant une dépolymérisation. Puis, les réactions de polycondensation vont devenir prédominantes expliquant le déplacement vers les nombres plus élevés caractéristique de la formation d'un réseau tridimensionnel. Ce mécanisme est à rapprocher du frittage en phase liquide conduisant au mécanisme de dissolution-reprécipitation.



**Figure IV-20** : Evolution du déplacement de la bande de vibrations d'élongation asymétrique ( $v_{as}$  Si-O-Si) du ternaire  $G_{30}S_{35}S_{35}$  pendant la consolidation.

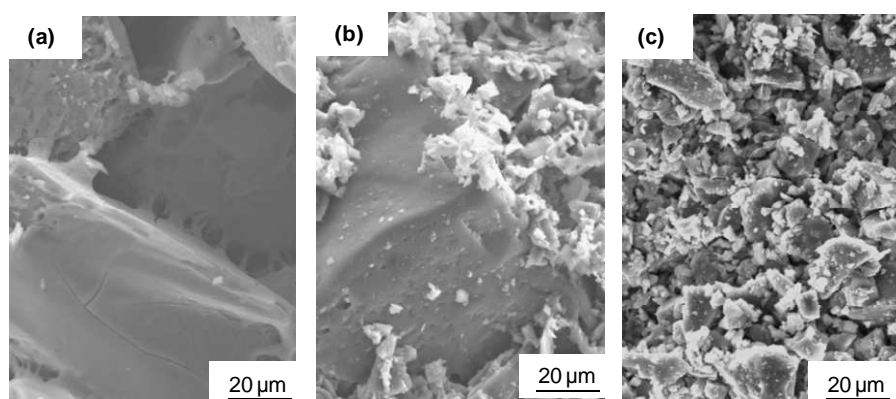
*La gélification et le séchage du silicate de sodium acidifié s'accompagnent de l'incorporation des cations  $Na^+$  dans la structure du gel. L'ajout de granulat à cette solution contribue à perturber la gélification et ceci de façon d'autant plus importante que la taille du granulat est élevée.*

*L'observation de la consolidation des matériaux par spectroscopie infrarouge peut être interprétée comme la phase d'élimination d'eau due aux réactions de polycondensation pour des granulats de faibles tailles et à un séchage (élimination des capillaires) pour des tailles plus élevées. Les mesures ponctuelles par spectroscopie infrarouge des matériaux consolidés séchés en atmosphère contrôlée, mettent en évidence un mécanisme de dissolution / reprécipitation de la silice.*

## IV.3 Microstructure et propriétés mécaniques des matériaux consolidés

### IV.3.1 Microstructure des matériaux

Des analyses par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur trois échantillons (**Figure IV-23**).



**Figure IV-21** : Images MEB des échantillons  $G_{30}S_{70}$  (a),  $G_{30}S_{35}S_{35}$  (b) et  $G_{40}S_{60}$  (c).

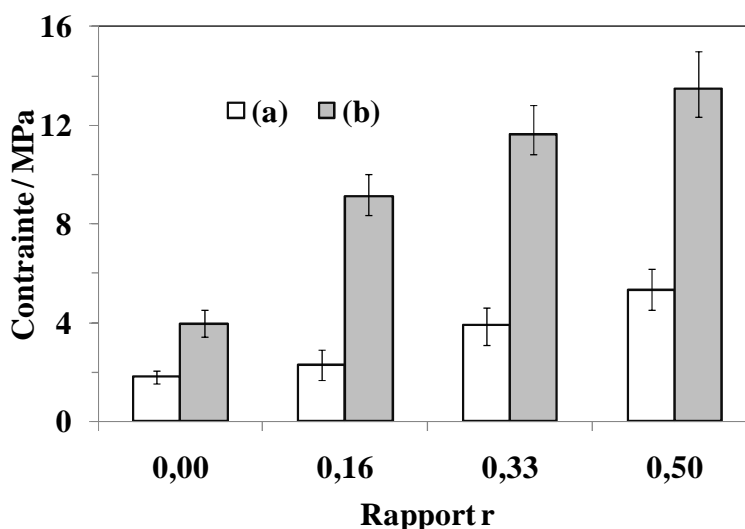
En présence de sable ( $G_{30}S_{70}$ ), il y a la formation isolée de quelques ponts silicatés, ceux-ci assurant une faible cohésion du matériau comme évoqué précédemment, un simple séchage par capillarité est à l'origine de cette tenue. La microstructure du  $G_{40}S_{60}$  est complètement différente, les grains de silice sont enrobés par le réseau silicaté du gel suggérant une réaction entre les deux composants et donnant lieu à un matériau plus dense. L'échantillon  $G_{30}S_{35}S_{35}$  présente une microstructure mixte entre le gel/sable et le gel/silice. Le phénomène de dissolution-reprécipitation évoqué est visible sur la photo, puisque les grains de silice précipités comblent les espaces disponibles entre les gros grains.

### IV.3.2 Résistance à la compression des matériaux

Dans le but de déterminer les propriétés mécaniques des échantillons après 100 jours de séchage, leur résistance à la compression a été déterminée en fonction de la quantité de gel utilisée et de silice exprimé par rapport à  $r = y/(y+z)$  (**Figure IV-22**).

Pour les échantillons  $G_{30}$ , la résistance à la compression dépend étroitement de la teneur en silice puisqu'elle augmente de 4 MPa à 13 MPa lorsque la fraction massique de silice passe de 0 à 35%. Ces résultats confirment les hypothèses précédentes, à savoir, que les matériaux contenant plus de silice où le phénomène de dissolution re-précipitation intervient, sont plus compacts et ont par conséquent des meilleures propriétés mécaniques.

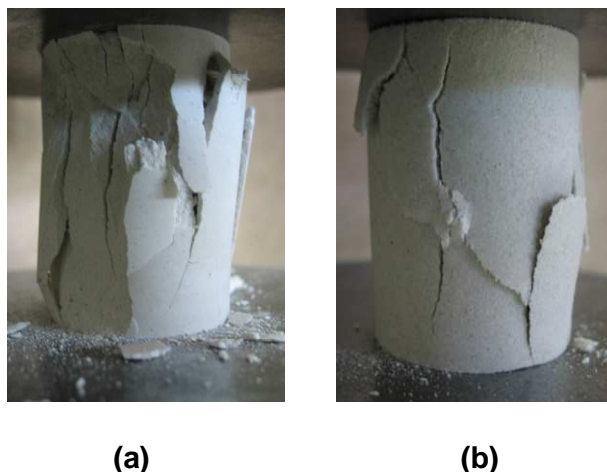
De plus, lorsque la quantité de gel utilisée augmente de 25 à 30% en masse, la résistance à la compression du matériau est multipliée par 2,5. Dans ce cas, les matériaux riches en gel contiennent plus d'espèces silicatées favorisant les ponts entre les granulats assurant ainsi une meilleure cohésion et consolidation donc des meilleures propriétés mécaniques.



**Figure IV-22** : Variation de la contrainte déterminée en compression en fonction du rapport r pour les échantillons contenant différents taux de gel  $G_{25}$  (a) et  $G_{30}$  (b).

Les photos prises (**Figure IV-23**) au moment de la rupture pour les échantillons  $G_{30}S_{70}$  et  $G_{30}S_{35}S_{35}$  révèlent que les fissures se propagent verticalement. Cependant, une différence du mode de rupture peut être notée en fonction de la teneur en silice. En effet, la rupture de l'échantillon  $G_{30}S_{70}$  (exempt de silice fine) se fait de façon brusque montrant un effondrement

de la matrice suggérant une faible cohésion des grains. Quant à l'échantillon  $G_{30}S_{35}S_{35}$  (35% de silice fine), il présente une rupture nette avec plusieurs fissures indiquant une forte cohésion du matériau. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle, la présence de silice fine contribuait à une meilleure consolidation



**Figure IV-23** : Photographies présentant les modes de ruptures des éprouvettes en compression pour des échantillons en teneur en silice différentes :  $G_{30}S_{35}S_{35}$  (a) et  $G_{30}S_{70}$  (b).

#### IV.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier la faisabilité de matériaux à base d'une matrice siliceuse en présence d'une solution de silicate de sodium dans un milieu basique modéré. Dans un premier temps le domaine d'existence a été validé et un suivi de la consolidation des matériaux à ensuite été réalisé.

Des matériaux consolidés ont été synthétisés dans le ternaire gel-sable-silice. Le domaine d'existence de ces matériaux est assez restreint dans les deux binaires qui dépendent de la granulométrie de la matrice siliceuse. Ceci conditionne le domaine d'existence dans le ternaire dépendant de la granulométrie du sable. L'étude des pertes de masse suivies dans le temps a révélé que celles-ci étaient, en partie, dues à la quantité d'eau apportée par le gel. Il faut cependant dissocier, les matériaux contenant des renforts de faibles granulométries où la consolidation serait liée à l'élimination d'eau provenant de l'eau introduite de l'eau produite par les réactions de polycondensation. En revanche, pour des tailles de granulats élevées, il y aurait simplement l'élimination d'eau par séchage où le retrait des matériaux est plus important.

Les études de spectroscopie infrarouge, in situ, des matériaux consolidés dans les binaires gel-sable/silice ont mis en évidence que la consolidation des matériaux se faisait soit par évaporation d'eau libre dans les capillaires ou par évaporation d'eau due aux réactions de polycondensations. Dans le cas du matériau ternaire, les deux mécanismes sont prépondérants. En effet, les études ponctuelles par FTIR-ATR, notamment l'évolution des contributions des différents  $Q^n$ , traduisent la présence d'une étape de gélification liant les granulats de fortes tailles, dans un premier temps et dans un second temps, l'apparition d'espèces libérées par la dissolution de la silice se recombinaient pour participer à la formation du gel.

Les résultats des propriétés mécaniques sont en parfait accord avec les hypothèses émises à savoir qu'un matériau qui contient plus de silice et de gel aura une meilleure résistance en compression.

## IV.5 Références bibliographiques

- [1] **R. Dupain, J.-C. Saint-Arroman**, Granulats, sols, ciments et bétons, Ed. Casteilla, 2009.
- [2] **M. A. Muroya**, Correlation between the formation of silica skeleton structure and Fourier transform reflection infrared absorption spectroscopy spectra. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 157, 1999, p. 147-155.
- [3] **P. Innocenzi**, Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectromicrostructure overview. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 316, 2003, p. 309-319.
- [4] **S.A. MacDonald, C.R. Schardt, D.J. Masiello**, Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 275, 2000, p. 72-82.
- [5] **I. Garcia-Lodeiro, D.E. Macphee, A; Palomo, A; Fernandez-Jimenez**, Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis, *Cement Concrete Research*, 39, 2009, p. 147-153.
- [6] **M.T. Tognonvi**, Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, thèse n°51 - 2009, 146 p., 2009.
- [7] **J.F. Schneider, N.P. Hsparyk, D.A. Silva, P.J.M. Monteiro**, Effect of lithium nitrate on the alkali-silica reaction gel, *J. Am. Cem. Soc.*, 91, 2008, p. 3370.-3378
- [8] **M. Criado, A. Polomo, A. Fernandez-Jiménez**, *Fuel*, vol. 84, 2005, p. 2048-2054.
- [9] **R.K. Iler**, in: *The Chemistry of Silica*, edited by John Wiley and Sons, New York, 1979.
- [10] **J.H. Henderson, J.K. Syers, M.L. Jackson**, "Quartz dissolution as influenced by pH and the presence of a disturbed layer". *Israel J. Chem.*, vol. 8, 1970, p. 357.

**CHAPITRE V :**

**MODÈLE RELATIF À LA DISSOLUTION**

**D'UNE MATRICE VITREUSE SILICEUSE**

**EN MILIEU ALCALIN**

<b>V PROPOSITION DE MODELE RELATIF A LA DISSOLUTION D'UNE MATRICE SILICEUSE EN MILIEU ALCALIN.....</b>	<b>96</b>
<b>V.1 Dissolution d'une matrice vitreuse pour des valeurs de pH supérieures à 12.....</b>	<b>96</b>
V.1.1 Rappel des principaux résultats.....	96
V.1.1.1 Conditions statiques .....	96
V.1.1.2 Conditions dynamiques .....	97
V.1.2 Mécanismes proposés.....	97
V.1.2.1 Temps long.....	98
V.1.2.2 Temps brefs .....	101
<b>V.2 Interactions entre différentes matrices siliceuses amorphes et cristallines pour des valeurs de pH inférieures à 12.....</b>	<b>101</b>
V.2.1 Rappel des principaux résultats.....	101
V.2.2 Mécanismes proposés.....	102
<b>V.3 Conclusion.....</b>	<b>104</b>
<b>V.4 Références bibliographiques .....</b>	<b>104</b>



## **V Proposition de modèle relatif à la dissolution d'une matrice siliceuse en milieu alcalin**

Les différents résultats mis en évidence dans le chapitre III et IV concernant la dissolution d'une matrice vitreuse siliceuse, dans des conditions d'attaque à différentes valeurs de pH soit inférieure ou supérieure à 12, vont être résumées et un mécanisme de dissolution va être proposé.

### **V.1 Dissolution d'une matrice vitreuse pour des valeurs de pH supérieures à 12**

#### **V.1.1 Rappel des principaux résultats**

L'attaque alcaline de déchets de verre en fonction des différents paramètres (température, granulométrie, agitation....) va permettre d'établir des conditions de dissolution statiques ou dynamiques.

##### **V.1.1.1 Conditions statiques**

Les attaques de la matrice siliceuse en milieu fortement basique gouvernées par les anions hydroxydes et le cation sodium ont été validées selon les critères suivants :

- une granulométrie comprise entre 250-800  $\mu\text{m}$
- une température de travail centrée à 70°C
- un rapport masse sur volume de solution de 0,067.

Même si dans ces conditions, la dissolution du verre n'est pas congruente et la valeur du rapport molaire Si/Na non optimale, il est possible de proposer des interprétations relatives aux critères mis en évidence. Tout d'abord, l'attaque de la surface du verre va libérer des espèces qui vont passer en solution et générer des interactions avec la solution de NaOH par affinité électrostatique. En effet, l'acide libéré  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  va pouvoir se lier au cation  $\text{Na}^+$  par compensation de charge et présenter un encombrement statique avec les autres espèces libérées. Ceci sera d'autant plus vrai que le temps de réaction sera long entraînant ainsi des

chemins de diffusion pour les différentes espèces inaccessibles. Il est évident que la température apparaît comme un facteur favorable pour la mobilité des espèces tout comme une masse de verre faible par rapport à la solution initiale. Quant à la granulométrie, il faut se rappeler que plus elle est faible, meilleure est la dissolution. La dissolution du verre en milieu basique s'accompagne par des effets de carbonatation de certaines espèces en solution qui se déposent sur le résidu limitant ainsi la mobilité des espèces. Cette carbonatation est liée à la réactivité de surface et est d'autant plus importante que la taille des particules est faible.

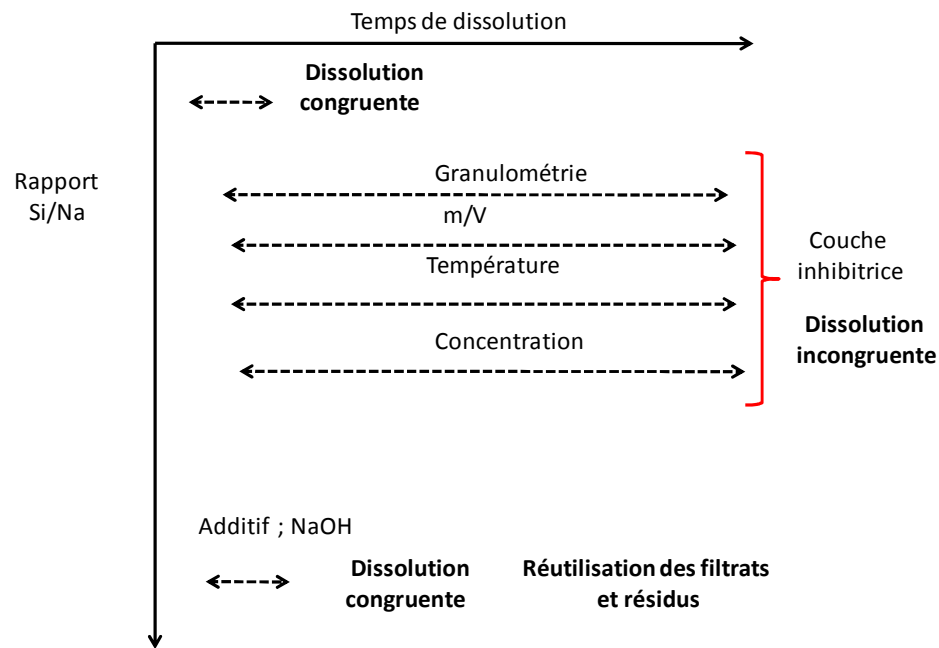
#### **V.1.1.2 Conditions dynamiques**

Dans cette partie, seules les possibilités de réaction en temps très bref et l'utilisation du filtrat ou du résidu seront présentées. Il ne sera pas abordé ici les effets des ajouts de diatomite et de fumée de silice dû à un manque de données relatives à leur dissolution.

Lors des différentes manipulations sous agitation dans un temps très bref, il a été montré que la surface du verre pouvait être fonctionnelle jusqu'à sa consommation totale. Par ailleurs, le filtrat recueilli légèrement enrichi en silicate, restait lui aussi performant pour la dissolution du verre. Dans ce type d'expérience, il semble que les espèces en solution en faible quantité soient presque identiques au cours de la première étape de dissolution du verre. Tout se passe comme s'il y avait un échange direct entre le solide non dissous ou corrodé et la solution avec une valeur de pH centrée autour de 13,5.

#### **V.1.2 Mécanismes proposés**

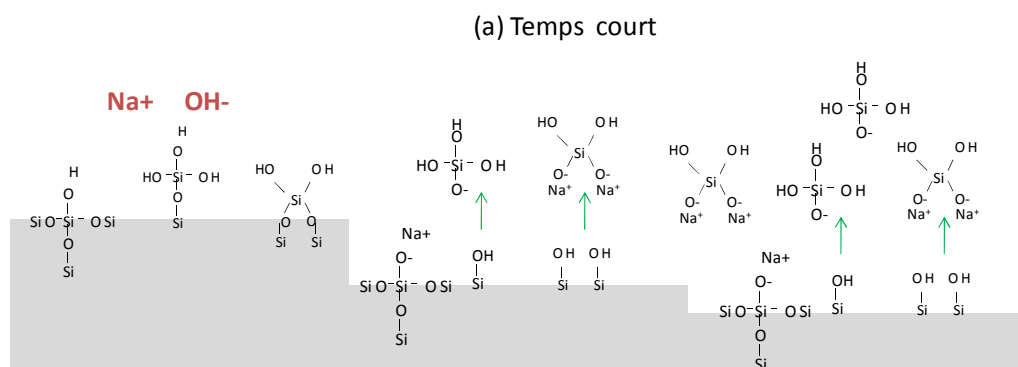
Les différents paramètres mis en exergues précédemment, relatifs à la dissolution du verre sont regroupés dans le schéma de la **Figure V-1** vont servir de base pour l'élaboration du modèle. La dissolution du verre a été réalisée selon des conditions statique et dynamique. Même si la dissolution incongruente en mode statique permet d'obtenir des valeurs de rapports molaire Si/Na intermédiaires, elle se termine par la formation d'une couche inhibitrice à la surface du verre pour des longues durées. Dans les conditions dynamiques, une dissolution plus importante peut être obtenue durant des temps brefs, mais avec des valeurs de rapport molaire Si/Na faibles. Ce rapport peut être augmenté par ajout d'additifs riches en silice. De plus, les filtrats et les résidus obtenus peuvent être réutilisés pour une dissolution ultérieure.

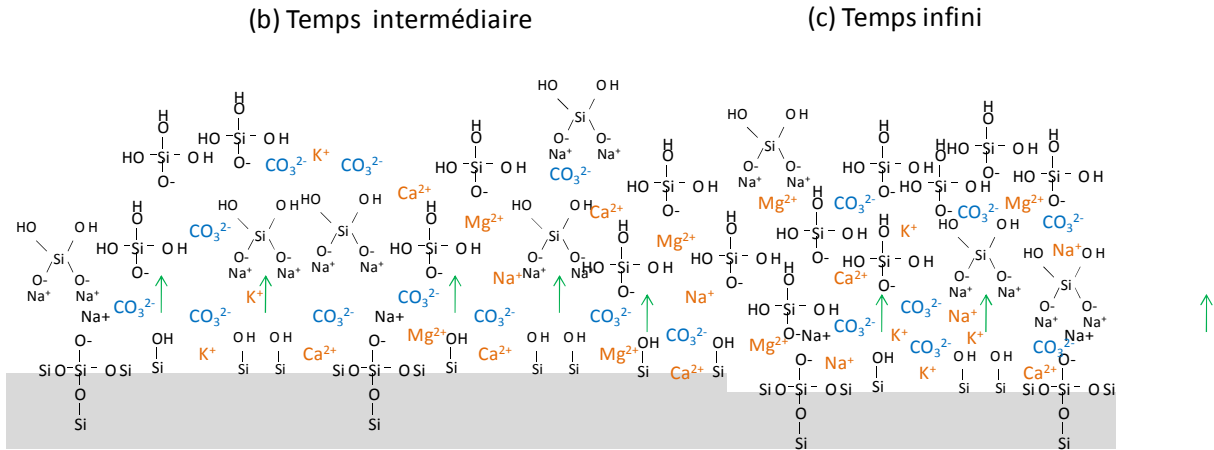


**Figure V-1:** Schéma récapitulatif de la dissolution de la matrice de verre en milieu fortement basique selon les résultats des expérimentations précédentes.

### V.1.2.1 Temps long

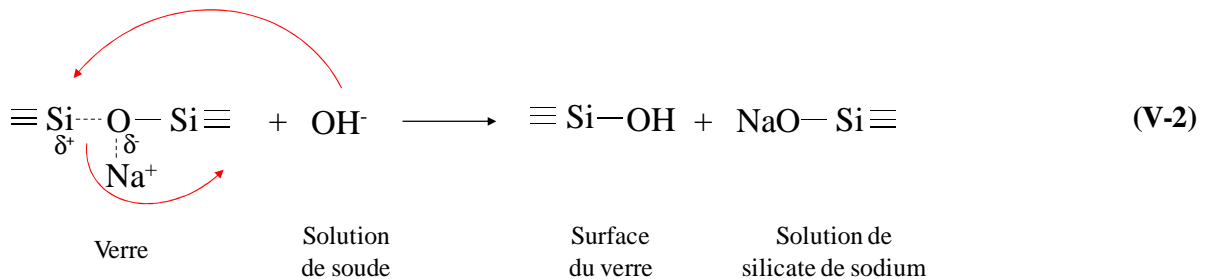
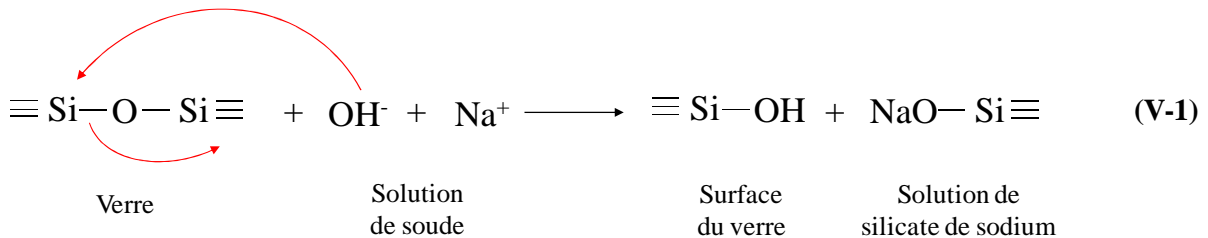
Les schémas de la **Figure V-2** représentent les différentes espèces qui peuvent passer en solution en fonction de la durée d'expériences. Au début, la surface du verre est altérée, il se forment des groupements silanols Si-OH et les espèces  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{SiO}(\text{OH})_3$  et  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$  passent en solution. Ensuite, les espèces deviennent de plus en plus nombreuses réduisant forcément leur mobilité (effet d'encombrement). De plus, il se forme des ions hydrogénocarbonate ou carbonate dû au caractère basique de la solution. Toutes ces espèces silicatées finissent par interagir entre elles inhibant leur propre mobilité, assimilable à une augmentation de la force ionique, rendant la dissolution du verre très difficile.





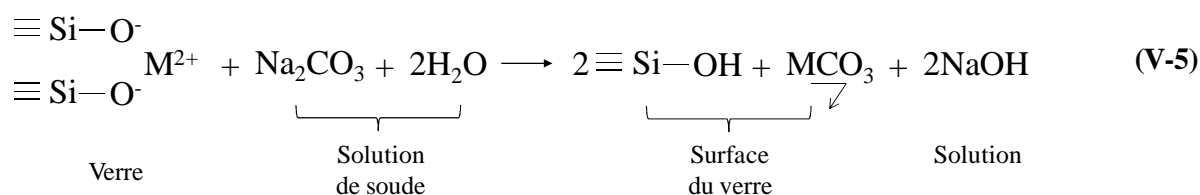
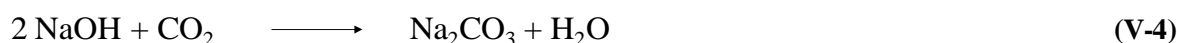
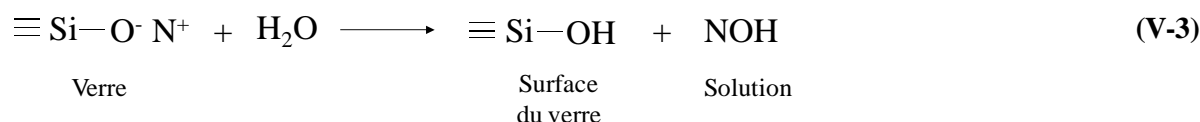
**Figure V-2:** Représentation schématique de la constitution chimique de la surface du verre corrodé au cours du temps de dissolution.

Les différentes réactions, mises en jeu au cours de la dissolution de la matrice vitreuse, sont décrites dans les équations **V-1**, **V-2**, **V-3**, **V-4** et **V-5**. L'équation **V-1** donne la dissolution du verre par formation de solution de silicate de sodium par attaque nucléophile des ions hydroxyles. Cette réaction est favorisée par la présence du cation de la solution alcaline qui diffuse dans le verre et qui tend à fragiliser la liaison Si-O-Si (équation **V-2**).



Une réaction d'échange ionique (équation **V-3**) entre les ions alcalins du verre  $\text{N}^+$  ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) et les protons de la solution aqueuse a également lieu.

La solution de soude utilisée pour la dissolution du verre se carbonate assez rapidement au contact du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Il se transforme en acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui réagit avec la base NaOH pour donner le carbonate Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soluble en solution. Le bilan global de cette carbonatation est donné par l'équation V-4. Au cours de la dissolution du verre, les ions alcalins (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) ou alcalino-terreux (Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup>) présents à la surface du verre vont réagir avec les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de la solution pour former un composé à base d'hydrogénocarbonate ou de carbonate d'alcalino-terreux ou d'alcalin insoluble en milieu aqueux qui formera par précipitation une couche protectrice inhibant la diffusion des espèces à la surface du verre (équation V-5). Cette couche protectrice contribuant à freiner la dissolution du verre peut être éliminée par un nettoyage à l'acide acétique.



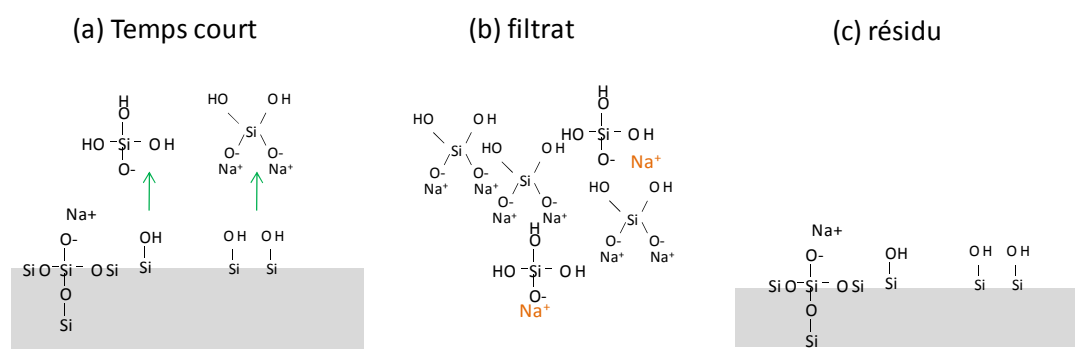
#### Formation de la solution de silicate de sodium

La réaction du verre en milieu basique entraîne la rupture des liaisons Si-O-Si par formation des groupements silanols (≡Si-OH). Lorsque la base utilisée est l'hydroxyde de sodium, la solution obtenue est le silicate de sodium selon la réaction chimique d'attaque nucléophile décrite dans l'équation V-1. Les ions hydroxydes (OH<sup>-</sup>) contenus dans la solution entraînent la rupture des liaisons Si-O-Si pour former des groupements Si-O-Na et Si-OH. Les composants sont détruits les uns après les autres. Au cours de cette réaction chimique, il y a des réactions d'interdiffusion entre les ions alcalins (K<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>) de la solution et les ions alcalins et alcalino-terreux issus du verre. La diffusion de ces espèces entraîne la désorganisation du système par polarisation de la liaison Si-O-Si (équation V-2) favorisant ainsi la décomposition du verre. Elle est d'autant plus importante que la taille du cation est faible. La dissolution du verre par la solution de NaOH est donc plus importante du fait de la petite taille des ions Na<sup>+</sup> diffusant ainsi plus facilement dans le matériau. Des échanges ioniques entre les cations alcalins du verre et les protons de la solution aqueuse ont aussi lieu

(équation V-3). Cependant, ce type de réaction est beaucoup moins important en milieu fortement basique.

### V.1.2.2 Temps brefs

Lors des réactions sous agitation à des temps brefs, les mécanismes réactionnels mis en jeu sont identiques à ceux décrits pour les temps de réaction courts. La **Figure V-3** représente les différentes espèces passant en solution et donne l'état de surface du verre après altération. Dans ces conditions, il n'y a pas de formation de composés carbonatés à la surface du résidu de verre.



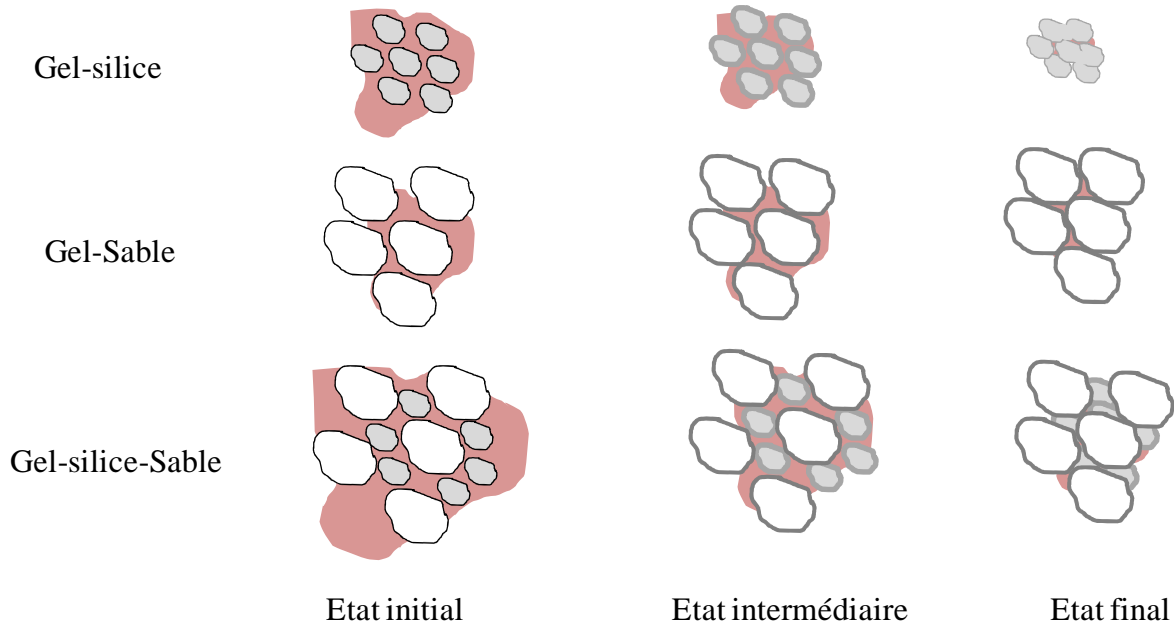
**Figure V-3:** Schéma descriptif représentant les espèces issues de la dissolution du verre en temps bref (a), les espèces possibles en solution (b) et la surface du résidu (c).

## V.2 Interactions entre différentes matrices siliceuses amorphes et cristallines pour des valeurs de pH inférieures à 12

### V.2.1 Rappel des principaux résultats

Différents matériaux ont été synthétisés à partir d'une solution de silicate de sodium légèrement acidifié conduisant à un gel irréversible et de granulats à base de silice. Les domaines d'existence dans les binaires, gel-silice ou gel-sable, dépendent de la granulométrie du granulat mais aussi de leur réactivité vis-à-vis du pouvoir mouillant du gel. Il a été montré que plus la taille des granulats est petite meilleure est la mouillabilité des grains par le gel. Dans le cas des granulats de tailles plus importantes, le gel se répartit dans l'empilement créé par les grains et certains interstices peuvent rester inaccessibles dû à la compacité du système. La **Figure V-4** décrit, en fonction de la taille des granulats et pour une même quantité de gel, les différentes surfaces mises en jeu lors de l'imprégnation par le gel. Les études de la perte

de masse et de la spectroscopie infrarouge ont montré que la consolidation intervient selon deux régimes qui coexistent : le séchage par élimination de l'eau par capillarité du matériau consolidé et les réactions de polycondensation. Selon la taille du granulat utilisé, l'une des réactions prédomine sur l'autre. Lorsque la taille du granulat utilisé est élevée, il y a prédominance de la réaction de séchage sur la polycondensation.

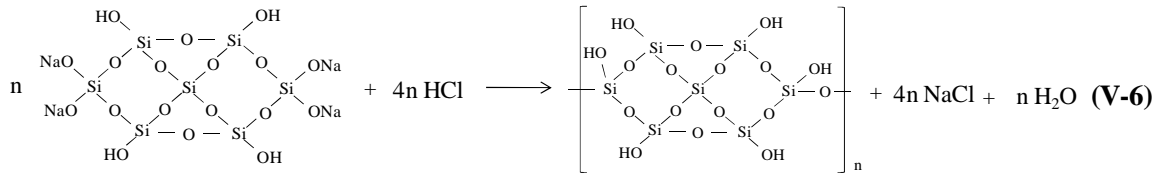


**Figure V-4** : Schéma représentatif du mécanisme de consolidation par séchage et gélification des matériaux granulaires.

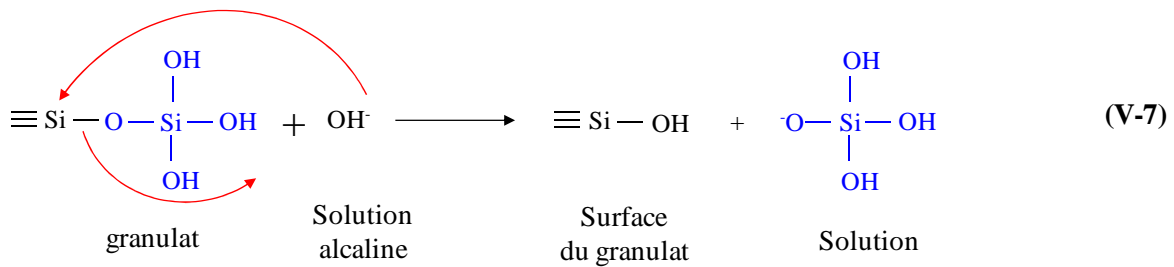
### V.2.2 Mécanismes proposés

Au cours de la consolidation du mélange granulaire à partir de la solution de silicate de sodium acidifiée, plusieurs réactions chimiques sont envisagées.

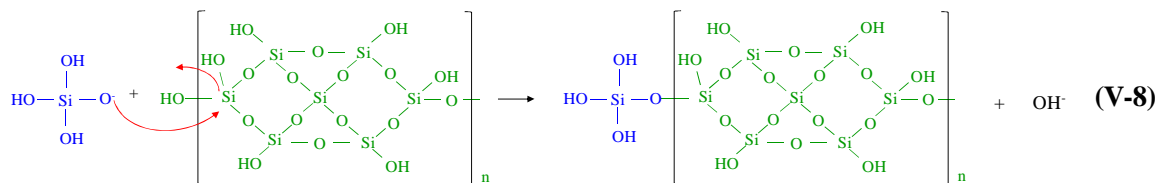
(i) La première réaction chimique concerne la gélification de la solution de silicate de sodium acidifiée suivie d'une synérèse. En effet, la solution de silicate de sodium utilisée serait majoritairement composée d'espèces de type  $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$  [1] qui, par ajout de HCl dilué, va réagir par réactions de polycondensation et conduire à un gel de silice par libération d'eau (équation V-6).



(ii) D'autre part, la silice étant soluble en milieu basique [2][3], une seconde réaction chimique est envisagée entre la surface de la silice et les groupements hydroxyles présents dans la solution par rupture de la liaison Si-O-Si selon l'équation V-7. Cette réaction de dissolution est d'autant plus importante que la taille du granulat utilisée est faible.

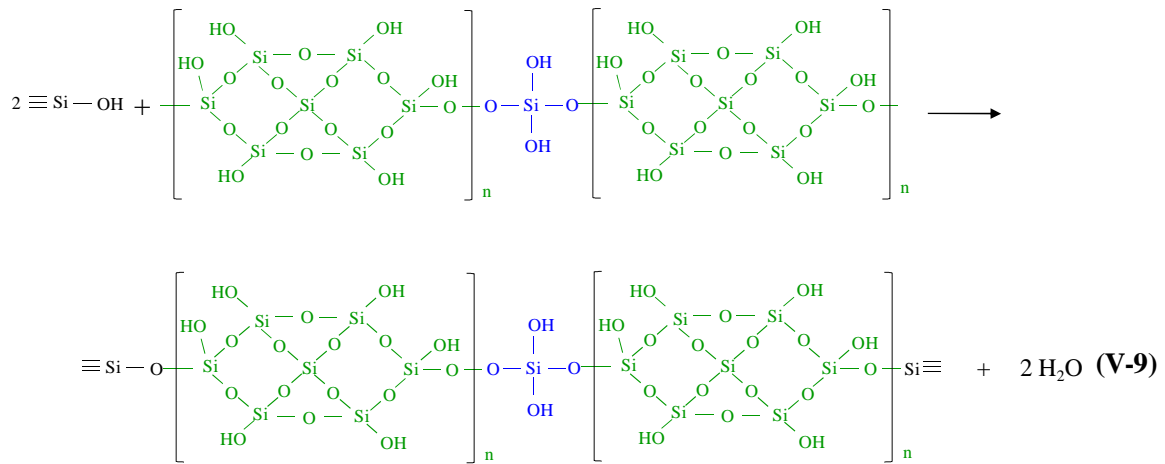


(iii) Les espèces en solution issues de la dissolution de la surface des granulats, pourraient se combiner avec le gel initialement formé pour donner de nouvelles espèces plus réactives (équation V-8).



(iv) Ces nouvelles espèces pourraient interagir avec les groupements silanols de la surface fonctionnalisée du granulat en créant des ponts responsables de la polycondensation entraînant la consolidation par élimination d'eau (équation V-9).





Les différentes réactions citées non exhaustives, peuvent expliquer la consolidation de ces matériaux par des réactions de polycondensation. De plus, celles-ci seront toujours en compétition avec l'élimination de l'eau lors de l'étape de séchage.

### V.3 Conclusion

Cette partie a permis d'émettre des hypothèses sur les différentes réactions d'une matrice siliceuse en milieu basique. Les deux domaines de pH ne jouent pas le même rôle et toutes ses hypothèses devraient être validées par des études très complexes et relativement conséquentes. A titre d'exemples, la résonance magnétique nucléaire en phase liquide ou la diffusion centrale des rayons X seraient très appréciées afin de connaître la structure des entités et leur pourcentage.

### V.4 Références bibliographiques

- [1] **M.T. Tognonvi**, Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, thèse n°51 - 2009, 146 p., 2009.
- [2] **R.K. Iler**, in: The Chemistry of Silica, edited by John Wiley and Sons, New York, 1979.
- [3] **L.S. Dent Glasser, N. Kataoka**, "The Chemistry of A.A.R.". Conf. On A.A.R. in Concrete, Cape Town, South-Africa, S252/23, 1981

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## Conclusion générale

Ce travail a été réalisé dans le but de mettre au point une formulation de solution de water glass, à partir de verres recyclés dissous en milieu très basique ; la finalité étant de pouvoir utiliser ces verres soit comme renforts ou soit comme liants (solution de water glass). Pour cela , deux séries d'expériences ont été envisagés, à savoir, la recherche des conditions de mise en solution de ces verres et l'étude des paramètres entrant dans la synthèse de matériaux consolidés à partir d'une solution commerciale de silicate de sodium en guise de water glass. Cette deuxième recherche avait pour finalité de comprendre les divers mécanismes régissant la consolidation de granulats en présence d'une solution alcaline traitée par la dissolution d'une matrice siliceuse (déchets de verre, sable) en milieu basique et par l'existence de matériaux consolidés dans le ternaire silice-gel-sable.

L'attaque dans le temps d'une matrice siliceuse en présence d'une solution alcaline a été réalisée sous agitation de celle-ci et en fonction de la température. Les critères d'évaluation ont porté sur la masse perdue et sur la valeur du rapport molaire Si/Na en relation avec la granulométrie du verre et la valeur pH de la solution alcaline.

Les premiers essais, en conditions statiques, i. e. sans agitation de la solution et à différentes températures, ont permis de mettre en évidence que la dissolution était favorisée conjointement par l'utilisation de verres de faibles granulométries, par une concentration alcaline croissante de soude et par un rapport de masse sur volume conséquent. Le suivi des pertes de masses en relation avec le dosage du rapport molaire Si/Na des filtrats ont montré que la dissolution du verre se faisait selon trois étapes. La première est caractéristique d'une altération de la surface au sein de laquelle les espèces sont facilement échangeables. La seconde, pour laquelle il s'établit un ralentissement de la dissolution, provoqué par l'accroissement de la concentration des espèces en solution (augmentation de la force ionique) bloquant la diffusion des ions du verre vers la solution et freinant ainsi la corrosion. Une dernière étape pour laquelle la dissolution devient très faible. Ces essais ont permis de dégager les conditions de dissolution les plus favorables à savoir, une température de 70°C, une granulométrie du verre de 250-800µm et une concentration de NaOH de 2M. Cependant, la valeur du rapport Si/Na (< 0,5) reste trop éloignée de celle des solutions commerciales à

cause d'une dissolution trop sélective ne facilitant pas une formation suffisante d'espèces silicatées

Dans le but de remédier à ces facteurs limitant, des expériences successives, pendant des temps très courts (13h ; sous agitation) ont été réalisées en utilisant à la fois le résidu et le filtrat. Dans ces conditions expérimentales, la dissolution du verre est favorable de part l'absence de formation d'espèces inhibitrices bloquant la diffusion des espèces silicatées en solution. Ces expériences ont été très encourageantes puisqu'elles ont permis de dissoudre des grandes quantités de verre et d'utiliser conjointement le filtrat et le résidu. Malgré tout, la valeur du rapport Si/Na ne s'est pas améliorée, de part la grande quantité de soude nécessaire introduite. Une autre possibilité a été d'ajouter des espèces silicatées dans la solution pour accroître cette valeur. L'addition de 25% de silice sous forme de diatomite ou de fumée de silice, facilement soluble en milieu basique, a montré que la valeur du rapport Si/Na pouvait être augmenté de 50%. Une loi d'addition d'ajout a été également validée. Cette étude de dissolution a été également menée sur du verre massif difficilement solubilisable. Néanmoins cette dernière investigation a permis de compléter l'effet de la granulométrie et la réactivité de surface du verre a été reliée à la vitesse de dissolution du verre. En effet, il a été mis en évidence qu'une trop faible granulométrie permettait d'accroître le taux de dissolution du verre dans la solution, mais que la cinétique de dissolution était néanmoins favorable pour des tailles comprises entre 250-800 $\mu$ m.

L'élaboration de matériaux consolidés a été réalisée dans le ternaire gel-silice-sable, à partir d'une solution de silicate de sodium commerciale acidifiée et de granulats à base de silice de granulométries distinctes.

La faisabilité de ces matériaux dépend de la quantité de gel introduite. En effet, une trop grande quantité ne permet pas une cohésion de l'empilement granulaire et une trop faible quantité n'est pas suffisante pour assurer la mouillabilité des grains de la matrice siliceuse. Ceci entraîne des domaines d'existence différents dans les binaires gel-silice/sable et à pour conséquence des domaines différents dans le ternaire gel-silice-sable. Ces matériaux n'évoluent pas dans le temps de manière homogène, c'est à dire qu'ils n'ont pas tous un retrait isotrope dû au phénomène de synérèse expulsant l'eau par polycondensation et par séchage dans les capillaires. Certains matériaux riches en silice fine et en gel présentent un retrait

anisotrope qui est engendré par une probable dissolution de la silice conduisant à une précipitation d'espèces perturbant la formation du réseau du gel.

Les études structurales par spectroscopie infrarouge pour les matériaux consolidés des binaires ont mis en évidence des résultats légèrement distincts. En effet, dans le cas des matériaux gel-silice, la consolidation du matériau est possible par les conditions d'empilements granulaires, mais surtout par la dissolution de certains grains de silice qui vont engendrer la formation d'espèces silicatées se combinant aux autres espèces pour précipiter entre les grains. Les données structurales issues de l'étude du binaire gel-sable, déduites de la spectroscopie infrarouge sont différentes, dans ce cas, le matériau est constitué d'un mélange de granulats et de réseau solide. La consolidation se fait par création de ponts entre les granulats et le réseau du gel. L'étude du composé ternaire montre qu'il y a un mélange de ces deux comportements, à savoir la création de ponts entre les granulats de sable et le réseau silicaté. Ce dernier est composé à la fois de la composition initiale du silicate de sodium enrichie par des espèces silicatées provenant de la dissolution de la silice. Ce comportement est analogue au phénomène de dissolution – reprécipitation observé en frittage en phase liquide.

Les analyses par microscopie électronique à balayage confirment les hypothèses précédentes. En effet, la microstructure du composé ternaire est caractérisée par la présence de granulats (560 $\mu$ m) liée par des ponts de silicate de sodium. Les espaces libres étant comblés par la précipitation de la silice. Ce sont les matériaux consolidés par une forte teneur en silicate de sodium et en silice qui présentent les meilleures propriétés mécaniques.

Enfin, la dernière partie de ce travail a été consacrée à la proposition de mécanismes régissant la dissolution d'une matrice vitreuse silicatée et d'une matrice à base de silice en fonction de la basicité du milieu réactionnel. Il a été montré que la réaction du verre en milieu basique entraîne la rupture des liaisons Si-O-Si par formation des groupements silanols ( $\equiv$ Si-OH) et la solution obtenue est le silicate de sodium selon une réaction chimique d'attaque nucléophile favorisée par les cations sodium. La consolidation du mélange granulaire à partir de la solution de silicate de sodium acidifiée a mis en évidence plusieurs mécanismes. Le premier concerne la gélification de la solution de silicate par ajout d'acide entraînant des

réactions de polycondensation. Ces dernières vont être en compétition avec les réactions de surface des groupes silanols de la silice et conduiront in fine à la consolidation du matériau.

Ce travail a permis d'aborder différents points concernant la dissolution d'une matrice siliceuse en présence d'une base, mais du fait de sa complexité, reste en partie incomplet pour aboutir à l'utilisation de verre soit comme renforts ou soit comme liants (solution de water glass). Un certain nombre d'études permettant une meilleure compréhension des différents phénomènes pourrait être entrepris comme :

- L'identification structurale des espèces présentes dans la solution alcaline par diffusion centrale des rayons X et par résonance magnétique nucléaire afin de les comparer aux solutions commerciales existantes.
- L'étude des différentes classes de verre, afin de mettre au point un protocole dépendant de la composition
- Le suivi par microscopie électronique à balayage en mode cryogénique des matériaux consolidés pour visualiser en temps réel la dissolution des fines particules de silice.

Ce travail ouvre néanmoins la voie à de nombreuses applications, en particulier, l'utilisation de verres recyclés pour l'élaboration d'éco-matériaux.

# ANNEXES

## Annexe 1 : Nomenclatures

**Tableau 1 :** Nomenclature des différents produits issus de l'attaque basique du verre.

Code de l'échantillon	Granulométrie (μm)	Concentration de NaOH (Mol/l)	Température (°C)	Agitation	Temps de réaction (Jours)	Nomenclature
SB	100-250	0,5	25	s.A	07	${}_{100-250}SB_{0,5}^{25}{}_{7}$
			70	s.A	14	${}_{100-250}SB_{0,5}^{70}{}_{14}$
		1	50	s.A	21	${}_{100-250}SB_1^{50}{}_{21}$
			70	s.A	14	${}_{100-250}SB_1^{70}{}_{14}$
			90	A	01	${}_{100-250}{}^A SB_1^{90}{}_{1}$
	250-800	0,5	50	s.A	28	${}_{250-800}SB_{0,5}^{50}{}_{28}$
			70	s.A	35	${}_{250-800}SB_{0,5}^{70}{}_{35}$
		1	50	s.A	42	${}_{250-800}SB_1^{50}{}_{42}$
			70	s.A	49	${}_{250-800}SB_1^{70}{}_{49}$
			90	A	02	${}_{250-800}{}^A SB_1^{90}{}_{2}$
		5	s.A	77	${}_{250-800}SB_5^{50}{}_{77}$	
	>800	0,5	50	s.A	63	${}_{800}SB_{0,5}^{50}{}_{63}$
		1	50	s.A	70	${}_{800}SB_1^{50}{}_{70}$
		5	50	s.A	07	${}_{800}SB_5^{50}{}_{7}$
	SM	100-250	1	70	s.A	14
250-800		1	70	s.A	28	${}_{250-800}SM_1^{70}{}_{28}$



**Tableau 2 :** Nomenclature des produits obtenus au cours de la dissolution successive.

Code de l'échantillon	Température (°C)	Produits	Temps de réaction (jours)	Nomenclature
250-800SB	70	Résidu	0,5	${}_{250-800}^A SB_{F1}^{70}{}_{0,5}$
	70	Résidu	1	${}_{250-800}^A SB_{F2}^{70}{}_{1}$
	70	Résidu	1,5	${}_{250-800}^A SB_{F3}^{70}{}_{1,5}$
	70	Résidu	2	${}_{250-800}^A SB_{F4}^{70}{}_{2}$
	70	Résidu	0,5	${}_{250-800}^A R_{1/2M}^{70}{}_{0,5}$
	70	Résidu	1	${}_{250-800}^A R_{2/2M}^{70}{}_{1}$
	70	Résidu	1,5	${}_{250-800}^A R_{3/2M}^{70}{}_{1,5}$
	70	Résidu	2	${}_{250-800}^A R_{4/2M}^{70}{}_{2}$
	70	Résidu	1	${}_{250-800}^A R_2 F_1^{70}{}_{1}$
	70	Résidu	1,5	${}_{250-800}^A R_3 F_2^{70}{}_{1,5}$
	70	Résidu	2	${}_{250-800}^A R_4 F_3^{70}{}_{2}$
	70	Filtrat	1	${}_{250-800}^A F_2 R_1^{70}{}_{1}$
	70	Filtrat	1,5	${}_{250-800}^A F_3 R_2^{70}{}_{1,5}$
	70	Filtrat	2	${}_{250-800}^A F_4 R_3^{70}{}_{2}$

**Tableau 3 :** Nomenclature des produits obtenus au cours de l'ajout de produit riche en silice.

Température (°C)	Masse de SB (g)	Masse de Fumée de Silice (g)	Masse de diatomite (g)	Temps de réaction (jours)	Nomenclature
70	5	1	1	0,5	${}_{250-800}^A SB_2^{170}{}_{0,5}; F.S_{0,2}D_{0,2}$
70	5	1	0	0,5	${}_{250-800}^A SB_2^{170}{}_{0,5}; F.S_{0,2}D_0$
70	15	0	1	0,5	${}_{250-800}^A SB_2^{170}{}_{0,5}; F.S_0D_{0,2}$
70	15	2	2	0,5	${}_{250-800}^A SB_2^{370}{}_{0,5}; F.S_{0,14}D_{0,14}$
70	15	1	1	0,5	${}_{250-800}^A SB_2^{370}{}_{0,5}; F.S_{0,07}D_{0,07}$
70	15	0	4	0,5	${}_{250-800}^A SB_2^{370}{}_{0,5}; F.S_0D_{0,27}$
70	15	4	4	0,5	${}_{250-800}^A SB_2^{370}{}_{0,5}; F.S_{0,27}D_{0,27}$
70	5	2	0	0,5	${}_{250-800}^A SB_2^{170}{}_{0,5}; F.S_{0,4}D_0$

**Tableau 4 :** Nomenclature des Matériaux consolidés à base de gel de silicate et de granulats.

% mas. Gel	% mas. silice	% mas. sable	Nomenclature
21	26	53	$G_{21}s_{26}S_{53}$
25	12	63	$G_{25}s_{12}S_{63}$
25	25	50	$G_{25}s_{25}S_{50}$
25	37,5	37,5	$G_{25}s_{37,5}S_{37,5}$
25	0	75	$G_{25}S_{75}$
30	0	70	$G_{30}S_{70}$
30	35	35	$G_{30}s_{35}S_{35}$
30	46	24	$G_{30}s_{46}S_{24}$
30	23	47	$G_{30}s_{23}S_{47}$
30	11	59	$G_{30}s_{11}S_{59}$
40	60	0	$G_{40}s_{60}$
40	50	10	$G_{40}s_{50}S_{10}$
50	50	0	$G_{50}s_{50}$

## Annexe 2 : Pourcentage massique des oxydes dans les échantillons de verre

**Tableau 5:** Valeurs en pourcentage massiques des oxydes équivalents des éléments présents dans les différents échantillons de verre.

verres \ oxydes	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
<b>SB</b>	1,64	<b>9,19</b>	0,23	0,56	0,84	<b>13,89</b>	<b>73,37</b>	0,28
<b>SM</b>	1,13	<b>9,43</b>	0,09	0,27	1,29	<b>14,64</b>	<b>72,98</b>	0,17
<b>VC</b>	1,23	<b>7,2</b>	0,13	0,32	3,93	<b>14,99</b>	<b>72,09</b>	0,11

### Annexe 3 : calcul du rapport NBO/T et des énergies d'hydratation des échantillons de verre.

#### 1. Calcul du rapport NBO/T pour les différents échantillons bruts

Une théorie fait le lien entre la proportion d'atomes d'oxygène non-pontants dans le réseau et la durabilité du verre. Le calcul de la quantité NBO/T [1] (non-bridging oxygen per tetrahedron) s'effectue de la façon suivante : la composition du verre est exprimée en pourcentage molaire.

$$\text{NBO} = (\text{Li} + \text{Na} + \text{K} + \text{Cs}) + 2x(\text{Mg} + \text{Ca} + \text{Ba} + \text{Mn} + \text{Ni} + \text{Sr}) + 4x(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{U}) - (\text{Fe}^{\text{III}} + \text{Al}) \quad (1)$$

$$\text{T} = \text{Si} + \text{Al} + \text{Fe}^{\text{III}} + \text{P} \quad (2)$$

Ainsi, plus le verre est polymérisé, c'est-à-dire plus NBO/T est petit, plus le verre est stable. En appliquant ce modèle aux verres utilisés, nous obtenons les résultats suivants :

$$\text{NBO} = (\text{Na} + \text{K}) + 2.(\text{Ca} + \text{Mg}) + 4.\text{Ti} - (\text{Al} + \text{Fe}) \text{ et } \text{T} = \text{Si} + \text{Al} + \text{Fe}$$

$$\text{NBO}_{\text{SB}} = 48,74 \text{ et } \text{T}_{\text{SB}} = 75,85 \quad \Rightarrow \quad \text{NBO} / \text{T}_{\text{SB}} = 0,64$$

$$\text{NBO}_{\text{SM}} = 51,68 \text{ et } \text{T}_{\text{SM}} = 74,28 \quad \Rightarrow \quad \text{NBO} / \text{T}_{\text{SM}} = 0,70$$

$$\text{NBO}_{\text{VC}} = 54,64 \text{ et } \text{T}_{\text{VC}} = 72,75 \quad \Rightarrow \quad \text{NBO} / \text{T}_{\text{VC}} = 0,75$$

Les valeurs de NBO/T indiquent une stabilité décroissante des échantillons de verre dans les sens SB > SM > VC.

---

[1] C.M. Jantzen, M.J. Plodinec, Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability, J. Non-Crist. Solids, 67, 1984, 207-223.

## 2. Calcul des énergies d'hydratation des échantillons des verres

Paul a aussi exposé sa théorie basée sur des aspects thermodynamiques de la composition chimique des verres [2]. Il considère que les réactions à l'interface verre/eau peuvent être décrites en termes de somme des énergies libres d'hydratation des différents composants du verre. Le verre est considéré comme un mélange idéal de métasilicates  $MSiO_3$  (M est un cation monovalent ou divalent) et/ou d'oxydes et de silice en excès. L'énergie libre d'hydratation du verre est alors égale à la somme des énergies libres d'hydratation de chacun des constituants, pondérées par leur fraction molaire dans le verre [3] (équation VI-3) :

$$\Delta G_{hydr} = \sum_i x_i \cdot \Delta G_i \quad (3)$$

Avec  $x_i$  la fraction molaire et  $\Delta G_i$  l'énergie libre d'hydratation du constituant  $i$  (il est à noter que la fraction molaire du silicium à utiliser pour le calcul est la fraction molaire du silicium diminuée des fractions molaires des éléments M s'hydratant sous forme  $M^{n+}, H_2SiO_3$ ).

Le **tableau 6** résume les valeurs qui vont être utilisées dans la présente étude.

**Tableau 6** : Energies libres d'hydratation de différents composants du verre ( $pH \leq 10$ ) [2].

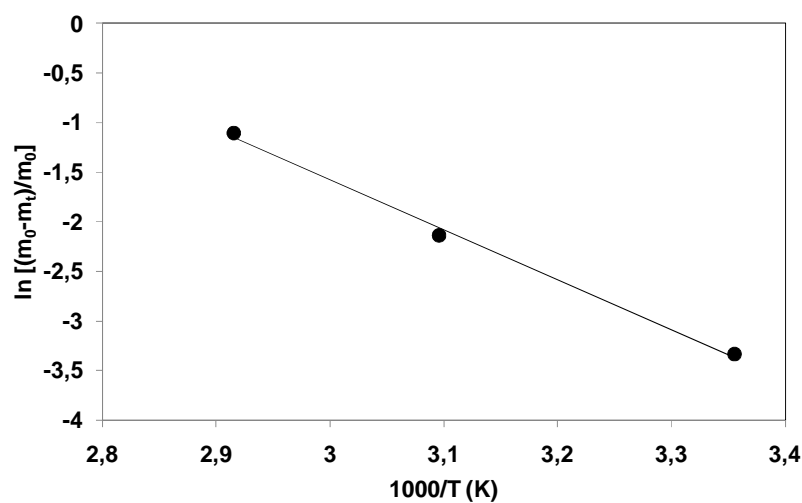
Composants du verre	Espèces hydratées	Energie libre $\Delta G_{hyd}$ . (kcal/mol.)
$Na_2SiO_3$	$Na^+, H_2SiO_3$	-28,815
$K_2SiO_3$	$K^+, H_2SiO_3$	-41,735
$CaSiO_3$	$Ca^{2+}, H_2SiO_3$	-16,116
$MgSiO_3$	$Mg^{2+}, H_2SiO_3$	-13,888
$Al_2O_3$	$Al(OH)_3$	+3,04
$SiO_2$	$H_2SiO_3$	+3,76
$Fe_2O_3$	$Fe(OH)_3$	+15,5
$TiO_2$	$TiO(OH)_2$	+15,99

Ainsi, plus l'énergie d'hydratation d'un verre est importante en valeur absolue, plus ce dernier aura tendance à s'altérer.

[2] A. Paul, Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach, J. Mat. Sci., 12, 1977, p.2246-2268.

[3] R.G. Newton, A. Paul, A new approach to predicting the durability of glasses from their chemical compositions. Glass Tech., 21, 1980, p.307-309.

### Annexe 4 : calcul de l'énergie d'activation du verre SB



**Figure 1:** Variation de  $\ln[(m_0-m_t)/m_0]$  pour l'échantillon  $100-250SB_1$  en fonction de  $1000/T$  ( $[NaOH]=1M$ ).

$$\frac{m_0 - m_t}{m_0} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln\left(\frac{m_0 - m_t}{m_0}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

La courbe  $\ln[(m_0-m_t)/m_0]$  en fonction de  $1000/T$  est une droite dont la pente  $\alpha$  est ( $E_a/1000R$ ). L'équation de cette droite est :  $y = -5,026x + 13,501$

$$\frac{E_a}{1000R} = -5,026$$

$$\Rightarrow E_a = 41,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow E_a = 10 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

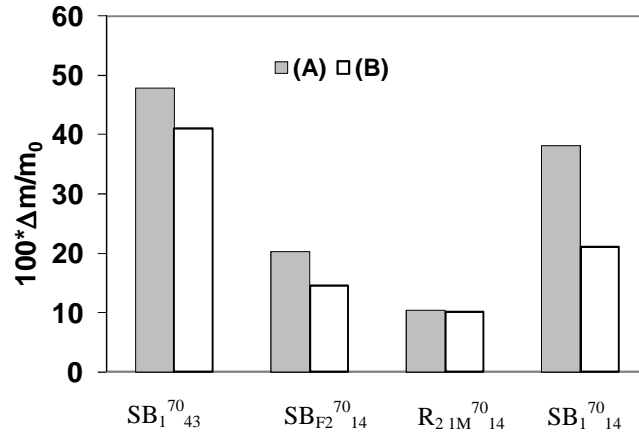
---

## Annexe 5 : Attribution des bandes observées en infrarouge pour le verre et le résidu.

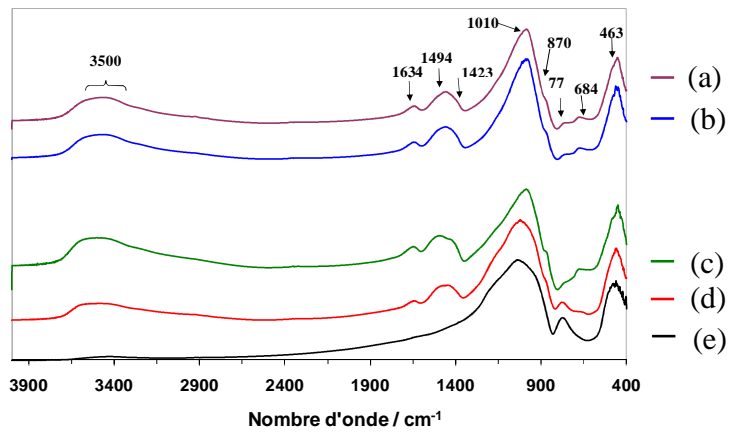
**Tableau 7 :** Attribution des bandes de vibration observées à la **figure III-15** du paragraphe II.2.2.2.a

Espèces	Nature	Nombre d'onde (cm-1)
O-Si-O	$\delta$ O-Si-O	463
C-O		684
Si-O-Si	$\nu_s$ Si-O-Si	770
Si-OH	$\delta$ Si-OH	870
Si-O-Si	$\nu_{as}$ Si-O-Si	1010
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		1423, 1494
H-O-H	$\delta$ H-O-H	1634
O-H(SiO-H)	$\nu_{as}$ O-H	3500

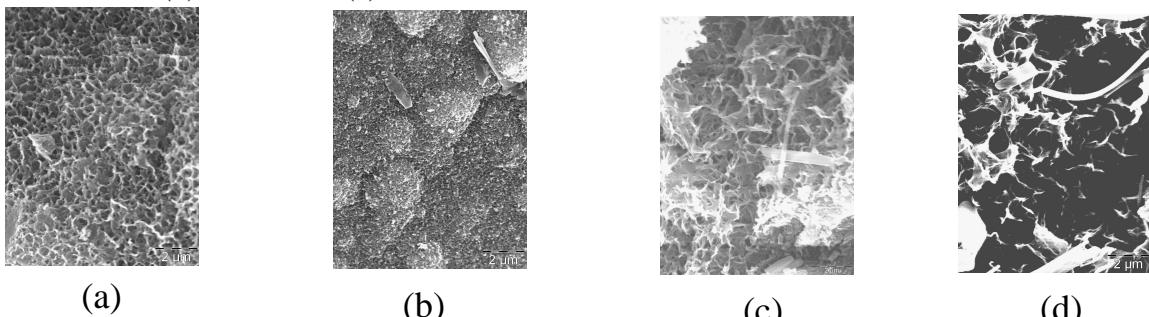
## Annexe 6 : Perte de masse, spectres infrarouge et images MEB des résidus de verre.



**Figure 2 :** Pertes de masse des échantillons : SB<sub>1</sub><sub>43</sub><sup>70</sup>, SB<sub>F2</sub><sub>14</sub><sup>70</sup>, R<sub>2</sub><sub>1M</sub><sub>14</sub><sup>70</sup> A et de SB<sub>1</sub><sub>14</sub><sup>70</sup>. 100-250 μm (A) et 250-800 μm (B).



**Figure 3 :** spectres IR-TR de 250-800 R<sub>2</sub><sub>1M</sub><sub>14</sub><sup>70</sup> (a), 250-800 SB<sub>F2</sub><sub>14</sub><sup>70</sup> (b), 100-250 R<sub>2</sub><sub>1M</sub><sub>14</sub><sup>70</sup> (c), 100-250 SB<sub>F2</sub><sub>14</sub><sup>70</sup> (d) et SB brut (e).



**Figure 4 :** Images MEB des échantillons : 100-250 R<sub>2</sub><sub>1M</sub><sub>14</sub><sup>70</sup> (a), 100-250 SB<sub>F2</sub><sub>14</sub><sup>70</sup> (b), 250-800 R<sub>2</sub><sub>1M</sub><sub>14</sub><sup>70</sup> (c) et 250-800 SB<sub>F2</sub><sub>14</sub><sup>70</sup> (d).



**Annexe 7 : Calcul des pertes de masse théoriques du mélange SB + Fumée de Si + diatomite partir de la perte de masse de chaque constituant.**

Sachant que la perte masse au bout de 13 heures de réaction dans une solution de NaOH 2M de :

- Fumée de silice : 85%
- Diatomite : 80%
- 250-800SB : 5%

Déterminons la perte de masse des mélanges de:

- 250-800  ${}^A\text{SB}_{2,0,5}^{3,70}$  ; F.S<sub>0,067</sub> D<sub>0,067</sub>
- 250-800  ${}^A\text{SB}_{2,0,5}^{3,70}$  ; F.S<sub>0,14</sub>D<sub>0,14</sub>
- 250-800  ${}^A\text{SB}_{2,0,5}^{1,70}$  ; F.S<sub>0</sub>D<sub>0,2</sub>
- 250-800  ${}^A\text{SB}_{2,0,5}^{1,70}$  ; F.S<sub>0,2</sub>D<sub>0</sub>
- 250-800  ${}^A\text{SB}_{2,0,5}^{1,70}$  ; F.S<sub>0,2</sub> D<sub>0,2</sub>

250-800  ${}^A\text{SB}_{2,0,5}^{3,70}$  ; F.S<sub>0,067</sub> D<sub>0,067</sub> / masse éch. (g): SB = 15 ; F.S = 1 ; D = 1

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{15 * 0,05 + 1 * 0,85 + 1 * 0,8}{(15 + 1 + 1)} * 100 = \frac{2,4}{17} * 100 = 14,11\%$$

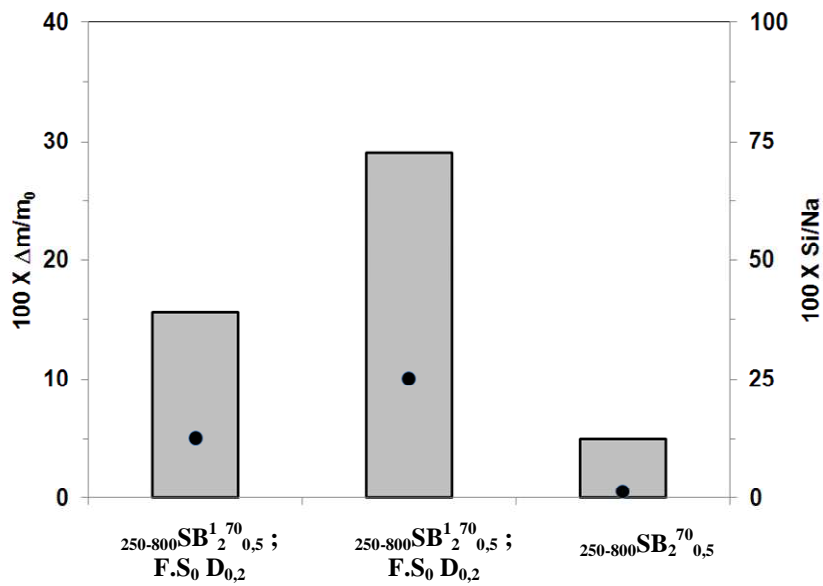
ICP  
13,9%

**Tableau 8 :** Valeurs théoriques et expérimentales des pertes de masse de différents mélanges

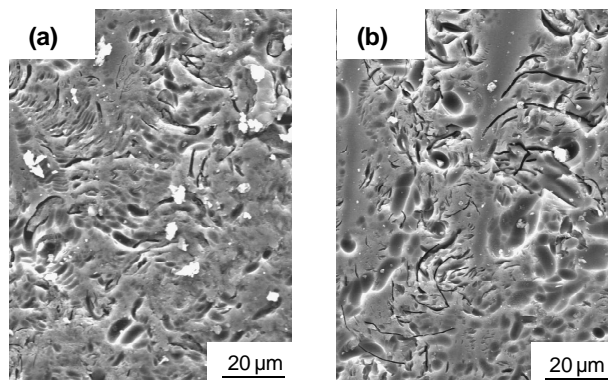
	$\frac{\Delta m}{m}$ calculé (%)	$\frac{\Delta m}{m}$ dosé ICP (%)
250-800 ${}^A\text{SB}_{2,0,5}^{3,70}$ ; F.S <sub>0,067</sub> D <sub>0,067</sub>	14,11	13,9
250-800 ${}^A\text{SB}_{2,0,5}^{3,70}$ ; F.S <sub>0,14</sub> D <sub>0,14</sub>	21,31	20,89
250-800 ${}^A\text{SB}_{2,0,5}^{1,70}$ ; F.S <sub>0</sub> D <sub>0,2</sub>	17,5	16,23
250-800 ${}^A\text{SB}_{2,0,5}^{1,70}$ ; F.S <sub>0,2</sub> D <sub>0</sub>	18,33	18,86
250-800 ${}^A\text{SB}_{2,0,5}^{1,70}$ ; F.S <sub>0,2</sub> D <sub>0,2</sub>	27,14	26,46

**Tableau 9 :** Valeurs en pourcentage massiques des oxydes équivalents des éléments présents dans la diatomite et la fumée de silice (ICP).

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
diatomite	1,76	0,39	0,96	0,45	0,19	0,03	96,05	0,18
fumée de silice	0,33	0,50	0,10	0,24	0,00	0,00	98,84	0,01

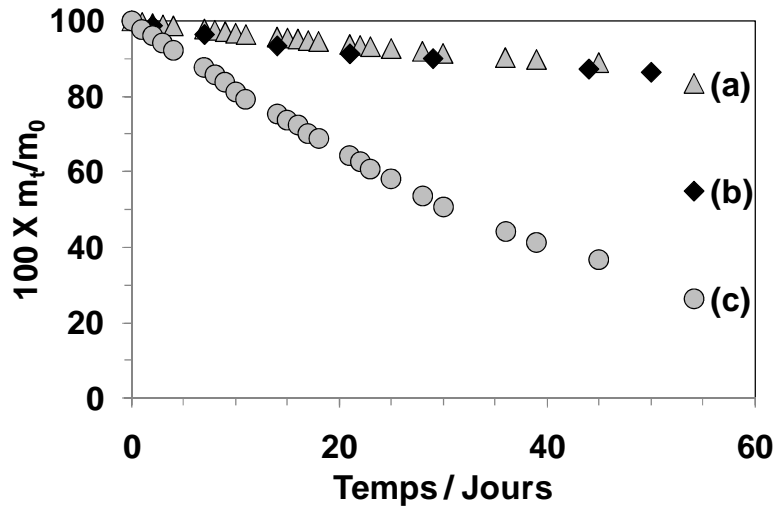


**Figure 5 :** Valeurs de la perte de masse est du rapport Si/Na en fonction de la quantité de fumée de silice pour différentes manipulations.

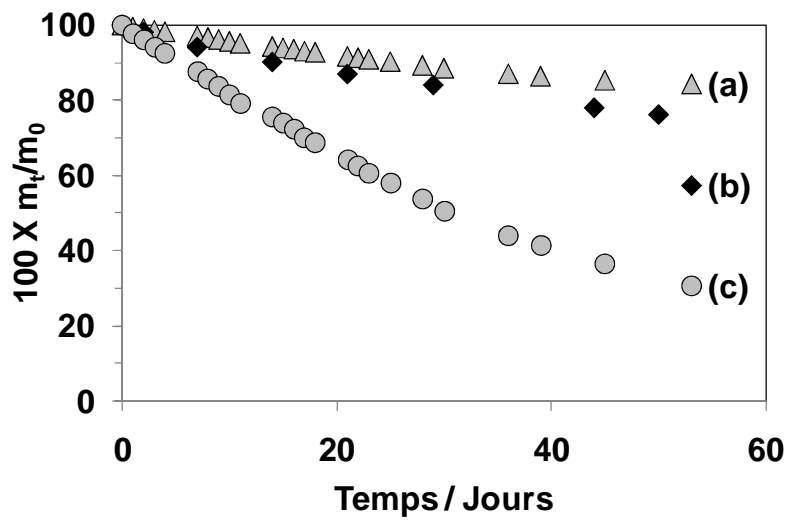


**Figure 6 :** Image MEB du résidu du mélange verre + diatomite : 250-800SB<sub>2</sub><sup>1.70</sup> (a) et 250-800SB<sub>2</sub><sup>0.70</sup> (b)

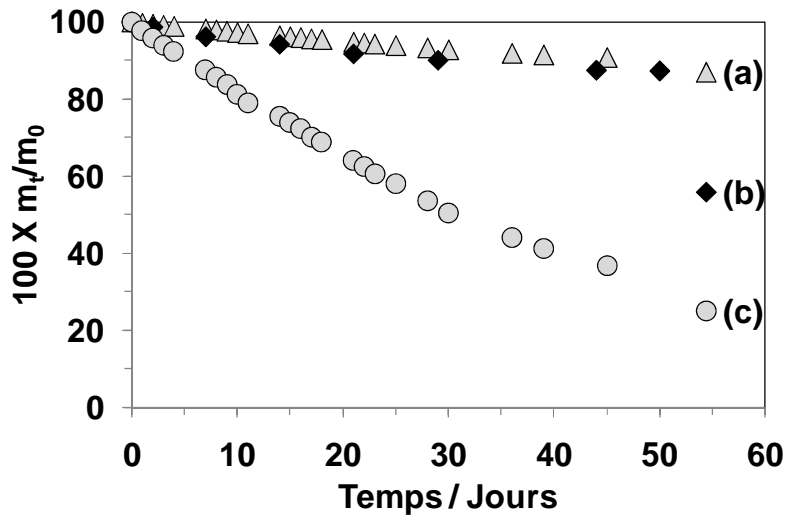
**Annexe 8 : Evolution de la perte de masse hypothétique des mélanges binaires et ternaires et bandes de vibration observées en infrarouge.**



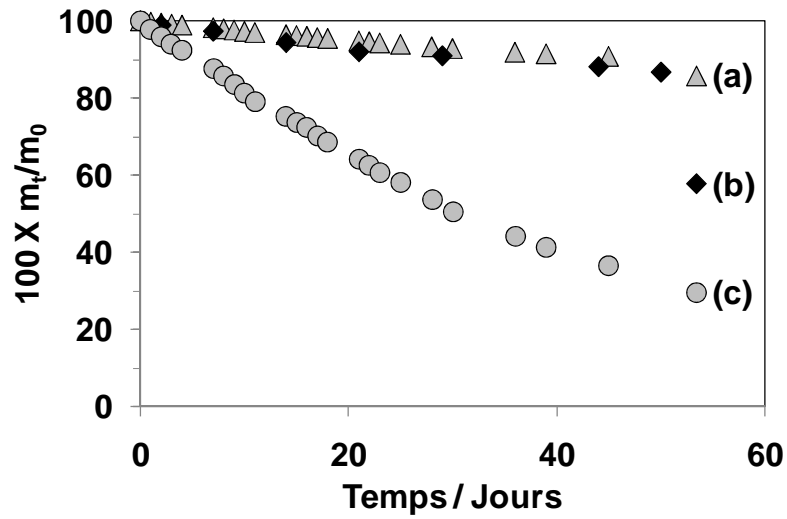
**Figure 7 :** Evolution de la perte de masse du mélange hypothétique (a), de  $G_{30}S_{70}$  (b) et du gel seul (c).



**Figure 8 :** Evolution de la perte de masse du mélange hypothétique (a), de  $G_{40}S_{60}$  (b) et du gel seul (c).



**Figure 9** : Evolution de la perte de masse du mélange hypothétique (a), de G<sub>25</sub>S<sub>75</sub> (b) et du gel seul (c).



**Figure 10** : Evolution de la perte de masse du mélange hypothétique (a), de G<sub>25</sub>S<sub>37,5</sub>S<sub>37,5</sub> (b) et du gel seul (c).

**Tableau 10 :** Attribution des bandes de vibration observées dans les matériaux consolidés gel-granulats.

Espèces	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )
Quartz		695,775 et 796
Si-O-Si	$\nu_s$ Si-O-Si	770
Si-OH	$\delta$ Si-OH	870
Si-ONa		940
Si-O-Si	$\nu_{as}$ Si-O-Si	1025
Si-O-Si	Q <sub>4</sub> , Q <sub>3</sub> et Q <sub>2</sub>	1200-980
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		1400
H-O-H	$\delta$ H-O-H	1634
O-H(SiO-H)	$\nu_{as}$ O-H	3400