

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAIA

-ADRAR-



جامعة أحمد دراية ادرار

Année/2022

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme de Ma ter en

Physique

Option : Physique Energétique et Energies Renouvelables

Thème

**Etude des propriétés physico-chimiques de la silice**

Présenté Par :

*Mr. Ilyas Mabrouki*

*et*

*Mr. Abdelkrim Ben Ali*

Devant le jury composé de:

**Mme. Souad Souilem**

**Mr. Boumedienne Omari**

**Mlle. Lahouaria Boudaoud**

**Mr Abderrahmane Hiri**

Président

Examineur

Promoteur

Co-encadreur

MCB

MAA

MCA

Doctorant

Université Ahmed Draia-Adrar

Université Ahmed Draia-Adrar

Université Ahmed Draia-Adrar

Université Ahmed Draia-Adra

Année Universitaire 2021/2022

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
People's Democratic Republic of Algeria

Ministry of Higher Education and  
Scientific Research  
University Ahmed Draia of Adrar  
The central library



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
جامعة أحمد درايا- أدرار  
المكتبة المركزية  
مصلحة البحث بالبيولوجيا

## شهادة الترخيص بالإيداع

بـوداود الهوارية

انا الأستاذ(ة):

المشرف مذكرة الماستر الموسومة بـ : **Etude des propriétés physico-chimique de la silice**

مبروكي إلياس

من إنجاز الطالب(ة):

بن علي عبد كـريم

و الطالب(ة):

العلوم و التكنولوجيا

كلية .:

علوم المادة

القسم :

فيزياء

التخصص:

2022/06/08

تاريخ تقييم / مناقشة:

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة، وان المطابقة بين النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها. ويماكنهم إيداع النسخ الورقية (02) والاللكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

ادرار في :.2022/06/12.

مساعد رئيس القسم:



ملاحظة: لاتقبل أي شهادة بدون التوقيع والمصادقة.

## **Dédicace**

A mes parents

A mes frères

A mes amis et tous mes camarades de classe

Abdelkrim Ben Ali

## **Dédicace**

A mes parents

A mes frères et mes chères sœurs

A mes amis et tous mes camarades de classe

**Ilyas Mabrouki**

## **Remercîments**

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire pédagogique du département sciences de la matière, faculté des sciences et de la technologie, université, sous la direction du Docteur Lahouaria Boudaoud, nous tenons à lui exprimer notre gratitude de nous avoir gracieusement fait bénéficier, tout le long de ce travail, de ses précieuses compétences et connaissances, de sa longue expérience dans le domaine et d'avoir été disponible malgré son plan de travail chargé.

Nous sommes très reconnaissants à Monsieur A.Hiri, enseignant vacataire à l'Université d'Adrar Co-encadreur, pour avoir accepté de mener notre recherche au laboratoire.

Nous exprimons toute notre gratitude aux Messieurs les membres de jury Dr Souilem Souad de l'université d'Adrar et Mr Oumari Boumedienne de l'université d'Adrar, d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous associons à nos remerciements tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et à l'élaboration de ce mémoire, en particulier l'ensemble des membres du laboratoire, enseignants, doctorants pour l'ambiance chaleureuse de travail, les bons moments passés ensemble et les aides qu'ils nous ont apportées.

Enfin, nombreuses sont les personnes que nous voudrions remercier pour leur aide scientifique, morale et leur amitié, que celles que nous n'avons pas pu citer nous pardonnent.

## Résumé

Notre pays possède un étonnant approvisionnement naturel de silice. L'objectif de notre travail est faire une étude des propriétés physicochimiques de la silice de la région d'Adrar. Pour ces travaux, on a choisi le sable de cinq régions El-Mansoura, Berebaa, Bendraoua, Mimoune et Koussane. Nous avons pris des clichés du sable brute et le sable traité chimiquement. En suite des prises d'images par microscope optique. L'analyse par DRX a été faite, où on a obtenue une amélioration de la teneur de la silice après traitement chimique. Des mesures par spectroscopie infrarouge a été faite, pour voir l'effet vibratoire des molécules que contient le sable.

## ملخص

بلدنا لديه إمدادات طبيعية مذهلة من السيليكا. الهدف من عملنا هو دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسيليكا في منطقة أدرار. لهذا العمل اخترنا رمال خمس مناطق منصوره، برقع، ميموني، كوسان و بن دراوا. التقطنا صوراً للرمال الخام والرمال المعالج كيميائياً. بعد التقاط الصور بالمجهر الضوئي. تم إجراء تحليل XRD ، حيث تم الحصول على تحسن في محتوى السيليكا بعد المعالجة الكيميائية. تم إجراء القياسات عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ، لمعرفة التأثير الاهتزازي للجزيئات الموجودة في الرمال.

## Abstract

Our country has an amazing natural supply of silica. The objective of our Works is to study the physicochemical properties of silica in the Adrar region. For this work, we chose the sand of five regions El-Mansoura, Berebaa, Bendraoua, Mimoune and Koussane. We took pictures of the raw sand and the chemically treated sand. After we have take images by optical microscope. XRD analysis was done, where an improvement in silica content was obtained after chemical treatment. Measurements by infrared spectroscopy were made, to see the vibratory effect of the molecules contained in the sand.

## Liste de figures

Chapitre III : Etude thermodynamique du Silicium	
Figure III.1 Solubilité de la silice en fonction du pH.....	23
Figure III.2 Diagramme de Clapeyron du silicium en fonction de la pression et de la température .....	24
Figure III.3 Grossissement du diagramme de phase Si-C. Variation de la température du silicium à très faible concentration en carbone.....	25
Figure III.4 Grossissement du diagramme de phase Si-N. Variation de la température du silicium à très faible concentration en azote .....	26
Figure III.6 Diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ .....	27
Chapitre IV : Partie expérimental	
Figure IV.1 photos des échantillons primaires.....	31
Figure IV.2 photos des échantillons après traitement HCl.....	32
Figure IV.3 Images des échantillons après traitement $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	33
Figure IV.4 Images de l'échantillon (01) avant traitement chimique.....	33
Figure IV.5 Images de l'échantillon (01) après traitement chimique avec HCl.....	34
Figure IV.6 Images de l'échantillon (01) après traitement chimique avec HCl.....	34
Figure IV.7 Images de l'échantillon (02) avant traitement chimique.....	35
Figure IV.8 Images de l'échantillon (02) après traitement chimique avec HCl.....	35
Figure IV.9 Images de l'échantillon (02) après traitement chimique avec $\text{H}_2\text{O}$ .....	35
Figure IV.10 Images de l'échantillon (03) avant traitement chimique.....	36
Figure IV.11 Images de l'échantillon (03) après traitement chimique avec HCl.....	36
Figure IV.12 Images de l'échantillon (03) après traitement chimique avec $\text{H}_2\text{O}_2$ ....	36
Figure IV.13 Images de l'échantillon (04) avant traitement chimique.....	37
Figure IV.14 Images de l'échantillon (04) après traitement chimique avec HCl.....	37
Figure IV.15 Images de l'échantillon (04) après traitement chimique avec $\text{H}_2\text{O}_2$ ....	37
Figure IV.16 Images de l'échantillon (05) avant traitement chimique.....	38
Figure IV.18 Images de l'échantillon (05) après traitement chimique avec $\text{H}_2\text{O}_2$ ....	38
Figure IV.17 Images de l'échantillon (05) après traitement chimique avec HCl.....	38
Figure IV.19 Diagramme de diffraction de l'échantillon (01) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	39
Figure IV.20 Diagramme de diffraction de l'échantillon (02) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	40
Figure IV.21 Diagramme de diffraction de l'échantillon (03) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	41
Figure IV.22 Diagramme de diffraction de l'échantillon (04) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	42
Figure IV.23 Diagramme de diffraction de l'échantillon (05) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	43
Figure IV.24 Diagramme de spectroscopie Infrarouge de l'échantillon (01) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	44
Figure IV.25 Diagramme de spectroscopie Infrarouge de l'échantillon (02) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	45
Figure IV.26 Diagramme de spectroscopie Infrarouge de l'échantillon (03) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	46
Figure IV.27 Diagramme de spectroscopie Infrarouge de l'échantillon (04) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	46
Figure IV.28 Diagramme de spectroscopie Infrarouge de l'échantillon (05) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	47

## Liste des tables

Chapitre I : Généralités sur le sable	
Tableau I.1 : Les principaux constituants du sable .....	5
Tableau I.2 : Propriétés physiques générales du sable .....	7
Tableau I.3 : Classes granulaires du sable .....	8
Chapitre II : Propriétés générales du silicium	
Table II.1 Illustration des propriétés physico-chimique du Si.....	14
Chapitre IV : Partie expérimental	
Table IV.1 Numérotation des échantillons.....	30



## Nomenclatures

### Symbole

mm  
kg/m<sup>3</sup>  
°C  
kN/m<sup>3</sup>  
Mt/an  
USA  
GB  
Euros/t  
Euros/kg ou €/kg  
Mt  
eV  
nm  
kJ/mol  
m<sup>3</sup>/mol  
Pa  
m/s  
J/kg.K  
W/m.K  
g/cm<sup>3</sup>  
pm  
µm  
%m  
ADN  
MG-Si  
SoG-Si  
poly-Si  
kg  
kWh  
ppm  
Å  
CVD  
cm  
kWh/kg  
pH  
K  
µg/g  
ATD  
Pa  
T  
C  
Atome/ cm<sup>3</sup>  
mbar  
liq  
Pa.s  
K.min<sup>-1</sup>  
kJ.mol<sup>-1</sup> ou kJ/mol  
km<sup>2</sup>  
g  
h

### Définition

Millimètre.  
Kilogramme par mètre cube.  
Degré Celsius.  
Kilonuton par mètre cube.  
Million tonne par ans.  
United States of America (États-Unis d'Amérique).  
Grande Bretagne.  
Euros par tonne.  
Euros par kilogramme.  
Million tonne.  
Électronvolt.  
Nanomètre.  
Kilojoule par mole.  
Mètre cube par mole.  
Pascale.  
Mètre par seconde  
Joule / (kilogramme \* kelvin).  
Watt / (mètre \* kelvin).  
Gramme par centimètre cube.  
Pico mètre.  
Micromètre.  
Pourcentage en masse.  
L'acide ésoxyribonucléique.  
Silicium de grade métallurgique.  
Silicium de grade solaire.  
Silicium polycristallin.  
Kilogramme.  
Kilowatt heure.  
partie par million.  
Angström.  
Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur).  
Centimètre.  
Kilowatt heur par kilogramme.  
Potentiel hydrogène.  
Kelvin.  
Microgramme par gramme.  
Analyse Thermique Différentielle.  
Pascal.  
Température.  
Concentration.  
Atome par centimètre cube.  
Millibar.  
Liquide.  
Pascal \* seconde.  
Kelvin \*(minute)<sup>-1</sup>.  
(Kelvin \* joule)/mole.  
Kilomètre carrée.  
Gramme.  
Heure.

# Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur le sable	2
I.1 Introduction.....	3
I.2 Définition du sable.....	3
I.2.1 L'origine du sable.....	3
I.2.1.1 Sables naturels.....	3
I.2.1.2 Sables artificiels.....	3
I.2.2 Composition du sable.....	3
I.3 Les caractéristiques du sable.....	6
I.3.1 La courbe granulométrique.....	6
I.3.2 La forme du grain .....	6
I.3.3 Autres caractéristiques techniques.....	6
I.4 Quelques propriétés des sables.....	6
I.4.1 Propriétés physiques du sable.....	7
I.4.2 Propriétés chimiques du sable.....	7
I.5 Différents types de sable.....	7
I.5.1 Le sable siliceux.....	8
I.5.1.1 Exploitation, traitement et valorisation des sables siliceux.....	8
I.5.1.2 Les principales applications du sable siliceux.....	9
I.5.1.2.1 Les céramiques.....	9
I.5.1.2.2 Le verre.....	9
I.5.1.2.3 Les peintures et plastiques, polymères, caoutchouc, mastics et colles.....	9
I.5.1.2.4 Pièces de fonderie.....	9
I.5.1.2.5 La filtration.....	9
I.5.1.2.6 Les produits de construction et matières premières.....	10
I.5.1.2.7 Sports et loisirs .....	10
I.5.1.2.8 Application dans l'exploitation pétrolière.....	10
I.5.1.2.9 Secteur chimique.....	10
I.5.1.2.10 Industrie métallurgique.....	10
I.5.2 Le sable siliceux dans le monde.....	10
I.5.2.1 Production et réserves mondiales.....	10
I.5.2.2 Marché et acteurs mondiaux.....	11
I.5.2.3. Prix.....	11
I.6 Le sable siliceux en Algérie.....	11
I.6.1 Des réserves géologiques importantes.....	11
I.6.2 Une ressource géologique potentielle et des réserves probables très élevées.....	11
I.6.3 La production Algérienne.....	11
I.6.4 Domaine minier.....	12
I.6.5 Potentiel et perspectives de développement de la production de sable siliceux en Algérie.....	12
Chapitre II : Propriétés générales du silicium	13
II.1. Introduction .....	14
II.2. Propriétés chimiques du Silicium .....	14
II.2.1 Cristallographie.....	15
II.2.2 Utilisations et applications.....	15
II.3 Photovoltaïque.....	16
II.3.1 Cellule photovoltaïque en silicium.....	16

II.3.2 Composants mécaniques.....	16
II.3.3 Alliages aluminium-silicium.....	16
II.3.4 Micro et nanostructure.....	16
II.4 Le silicium dans l'environnement.....	17
II.5 Effets du silicium sur la santé .....	17
II.6 Différents types de silicium .....	17
II.6.1 Le silicium monocristallin.....	17
II.6.2 Le silicium polycristallin.....	18
II.6.3 Le silicium amorphe .....	18
II.7 Production industrielle de silicium .....	18
II.8 La production et la purification du silicium.....	18
 Chapitre III : Etude thermodynamique du Silicium	21
III.1 Introduction.....	22
III.2 Solubilité de la silice en fonction du pH.....	22
III.3 Solubilité dans le silicium.....	23
III.4 Le silicium en présence de carbone.....	25
III.5 Le silicium en présence d'azote.....	25
III.6 Etat de l'art du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ .....	26
III.6.1 Diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ .....	26
III.6.2 Réactivité du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ .....	27
III.7 Energie d'activation.....	28
 Chapitre IV : Partie expérimental	29
IV.1 Introduction .....	30
IV.2 Prise de photos des échantillons étudiés .....	30
IV.3 Traitement physique.....	31
IV.3.1 Tamisage .....	31
IV.3.2 Broyage .....	31
IV.4 Traitement chimique.....	31
IV.4.1 Traitements des échantillons par le HCl.....	31
IV.4.2 Prise de photos des échantillons étudiés après traitement avec HCl.....	31
IV.4.3 Traitement par le $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	32
IV.4.4 Prise de photos des échantillons étudiés après traitement avec $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	32
IV.5 Analyse des échantillons par microscope optique.....	33
IV.6 Etude physique du sable .....	38
IV.6.1 Diffraction des rayons X.....	38
IV.6.2 Analyse des Spectres infrarouge .....	43
Conclusion générale.....	48
Référence.....	49

## **Introduction générale**

La silice, de formule chimique  $\text{SiO}_2$ , est le seul dérivé du silicium qui ne contienne que de l'oxygène et du silicium. On le connaît à l'état anhydre et cristallisé, à l'état anhydre et amorphe, à l'état hydraté et amorphe, formant avec l'eau de nombreux hydrates peu stables et mal définis. La silice est l'un des corps les plus importants et les plus répandus sur terre. D'abord et surtout à l'état de combinaison avec les bases, car les innombrables silicates naturels constituent l'immense majorité des roches et des terrains. Puis à l'état libre, car en tant que quartz ou que silice amorphe elle se rencontre abondamment dans les formations rocheuses de tous les âges [1]. La teneur en silice des différentes formations telles que le grès, le granit ou l'ardoise, varie de 20 % à près de 100 % [2]. La forme cristalline de la silice la plus communément rencontrée est le quartz. La concentration de quartz dans la croûte terrestre est estimée à environ 12 % et jusqu'à 17 % de la roche de surface [3].

Dans notre travail, on va étudier les propriétés physico-chimiques du sable de cinq régions de la wilaya d'Adrar: des analyses préliminaires du sable tels que diffraction par rayons X (DRX) et analyse spectroscopie en Infrarouge vont être élaborées. L'extraction de la silice va se réaliser selon des traitements chimique par les acides et eau oxygéné, Ce manuscrit comporte quatre chapitres.

Le premier chapitre définit des généralités sur le sable ; le deuxième chapitre, on va donner des propriétés sur le Silicium ; dans troisième chapitre, on va résumer une étude thermodynamique de la silice ; le quatrième chapitre est attribué pour les méthodes d'analyses du sable de cinq régions de la wilaya d'Adrar : El-Mansoura, Berebaa, Bendraoua, Mimoune et Koussane. Et enfin, on commence par une introduction générale et on termine par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur le**

### **sable**

## I.1 Introduction

Les sables proviennent des sources différentes. Ils n'ont pas les mêmes dimensions, la même apparence. Il existe au moins huit couleurs de sable : blanc, blond, noir, gris, brun, rouge, rose, et vert, ces différentes couleurs de sable se trouvent en Algérie. La couleur du sable dépend aussi des minéraux qui le composent (quartz, mica, feldspath...), le sable le plus répandu en Algérie est le sable siliceux. D'où vient le sable, quelle est sa nature, quelles sont ses caractéristiques ? Les réponses se trouvent dans ce chapitre.

## I.2 Définition du sable

Le sable est un matériau granulaire constitué des petits éléments (provenant de la désagrégation d'autres roches) dont la dimension est comprise entre 0,062 et 5 mm, du point de vue géologique. Un élément individuel est appelé grain de sable. La composition du sable peut révéler jusqu'à 180 minéraux différents. Les principaux sont le quartz, les micas et les feldspaths, ainsi que des débris calcaires de coquillage et de corail [4].

### I.2.1 L'origine du sable

On distingue les sables naturels et les sables artificiels.

#### I.2.1.1 Sables naturels

Les sables naturels peuvent être issus des rivières. Également appelé « sable des rivières » ou « sable alluvionnaire », il se caractérise par sa forme arrondie et sa dureté, et il provient de l'action de l'eau sur les rochers. Il y a aussi sable de carrière, extrait des sablonnières et à la forme angulaire. Le sable de carrière est soit retiré du sol en masse, soit fabriqué à partir des roches extraites en carrière. Quant au sable de mer, qui provient des roches sous-marines, il est particulièrement chargé en sel. L'utilisation de ce type de sable nécessite un rinçage minutieux et peut être à l'origine d'éventuelles efflorescences. Enfin, le sable des feuilles est un sable fin, comportant des nombreux vides d'air qui imposent lors de son utilisation une association avec d'autres sables. Ce sable est récupéré sur les reliefs montagneux [4].

#### I.2.1.2 Sables artificiels

Les sables artificiels comprennent les sables résultant du concassage des blocs de laitier des hauts-fourneaux, le sable concassé obtenu de façon identique mais sans filler, le laitier granulé ayant subi un refroidissement rapide, et le laitier broyé obtenu à partir du concassage du laitier granulé [5]

## I.2.2 Composition du sable

Le sable est souvent le produit de la décomposition du granite du fait de l'érosion. Ainsi, le plus fréquent de ses composants est le quartz, constituant le moins altérable du granite, ainsi que des micas et feldspaths. Un sable issu d'une roche volcanique est plutôt noir, tandis qu'un sable marin s'enrichit des débris des coquillages; ainsi, le sable peut avoir plusieurs couleurs en fonction de sa nature [6].

Le quartz : Est une espèce minérale du groupe des silicates, sous-groupe des tectosilicates composé de dioxyde de silicium de formule  $\text{SiO}_2$  (silice), avec des traces de (Al, Li, B, Fe, Mg, Ca, Ti, Rb, Na et OH). Il se présente soit sous la forme des grands cristaux incolores, colorés ou fumés, soit sous la forme des cristaux microscopiques d'aspect translucide. Constituant 12% (en masse) de la lithosphère,

le quartz est un composant important du granite, dont il remplit les espaces résiduels, et des roches métamorphiques granitiques (gneiss, quartzite) et sédimentaires (sable, grès) [6].

Le mica : Est le nom d'une famille des minéraux du groupe des silicates, sous-groupe des phyllosilicates formé principalement de silicate d'aluminium et de potassium. Avec le quartz et le feldspath, il est l'un des constituants du granite. Il est caractérisé par sa structure feuilletée (phyllosilicates), son éclat métallique et sa grande résistance à la chaleur. Les propriétés des micas, leur transparence, leur hétérogénéité, leurs propriétés d'isolant thermique, font qu'on les retrouve dans des nombreuses utilisations. Les micas sont classés en deux séries :

- Les micas blancs : Dioctaédriques  $XY_3+n2[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]^{7-}$  sont des silicates riches en aluminium et en potassium. Le mica blanc le plus fréquent est la muscovite  $K+Al_3+2[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]^{7-}$  ;
- Les micas noirs : Trioctaédriques  $XY_2+3[Al+XSi_3-XO_{10}(OH)_2]^{7-}$  sont des silicates contenant surtout du magnésium avec du potassium et du fer. De couleur brun à noir, les micas noirs font partie des principaux composants des granites, des gneiss et des micaschistes. Leur altération les transforme en chlorites. Le mica noir le plus fréquent est la biotite  $K+(Mg,Fe,Ti)_2+3[Al+XSi_3-XO_{10}(OH)_2]^{7-}$  [4, 5].

Le feldspath : Est un minéral à base de silicate double d'aluminium, de potassium, de sodium ou de calcium. Les feldspaths sont de la famille des tectosilicates. Il existe des nombreux feldspaths, dont les principaux sont l'orthoclase (potassique), l'albite (sodique) et l'anorthite (calcique). Le mélange de ces deux derniers donne la série des plagioclases. Il est à distinguer les feldspaths alcalins, souvent translucides, blanchâtres ou roses et riches en alcalins ( $Na^+$ ,  $K^+$ ), des plagioclases qui diffèrent des précédents par la présence de calcium ( $Ca^{2+}$ ) et l'absence de potassium ( $K^+$ ). Les feldspaths forment le plus important groupe des minéraux de la croûte terrestre. Ils sont hautement cristallisés et ont la propriété de former des macles et de rayer le verre [6].

Tableau I.1 : Les principaux constituants du sable [6]

Constituant	Couleur	Transparence	Densité
<b>Quartz</b> (Groupe de tectosilicate)	Incolore, blanc, brun, rose.	Transparent à translucide.	2,65
<b>Feldspaths</b> (Groupe de tectosilicates)	Blanc, rose, gris jaunâtre, brunâtre.	Translucide à opaque.	[2,5 - 2,7]
<b>Muscovite</b> (Mica blanc), (Phyllosilicate)	Incolore, brun à reflet bronzé lorsque altéré.	Transparent à translucide.	[2,8 - 2,9]
<b>Calcite</b> (Groupe de carbonate)	Blanc, jaunâtre.	Translucide.	2,7
<b>Amphiboles</b> (Groupe d'inosilicates)	Noir, brun foncé.	Opaque à translucide.	[3,1 - 3,3]
<b>Biotite</b> (Mica noir), (Phyllosilicate)	Noir, brun.	Translucide à opaque.	[2,8 - 3,2]
<b>Grenat</b> (Groupe de néosilicates)	Rouge, rose, orangé, incolore.	Transparent à translucide.	[3,5 - 4,3]
<b>Magnétite</b> (Groupe d'oxyde)	Noir, éclat submétallique.	Opaque.	5,2
<b>Ilménite</b> (Groupe d'oxyde)	Noir, éclat submétallique.	Opaque.	4,7
<b>Pyroxènes</b> (Groupe d'inosilicates)	Noir, gris, blanc verdâtre.	Opaque à translucide.	[3,2 - 3,4]
<b>Olivine</b> (Groupe de néosilicate)	Vert.	Transparent à translucide.	[3,3 - 3,4]
<b>Hématite</b> (Groupe d'oxyde)	Brun, rouge, noir à éclat submétallique.	Opaque.	5,3
<b>Rutile</b> (Groupe d'oxyde)	Rouge, noir métallique.	Rouge transparent noir opaque.	[4,2 - 4,3]
<b>Apatite</b> (Groupe de phosphate)	Vert, bleu.	Translucide à opaque.	3,2
<b>Chlorite</b> (Groupe de phyllosilicate)	Vert.	Translucide à opaque.	[2,6 - 3,3]



## I.3 Les caractéristiques du sable

Les principaux critères utilisés pour caractériser un sable sont sa courbe granulométrique et sa rondeur. D'autres caractéristiques sont la teneur en matières argileuses, en coquillages et chlorures [5-7].

### I.3.1 La courbe granulométrique

La granulométrie mesure la dispersion de la taille des grains. Elle est décrite par un intervalle 0/X où X donne la valeur en millimètre pour laquelle 85% des grains ont un diamètre inférieur ou égal à X. Plus X est petit plus le sable est considéré comme fin.

La teneur en « fines » d'un sable est aussi prise en compte. Il s'agit de la proportion des grains dont la taille est inférieure à 0,062 mm. La teneur en fines affecte la manière dont le sable absorbe l'eau par capillarité. Les sables de concassage, à moins d'être, ont une teneur en fines élevée. À l'inverse, les sables extraits de la mer ou des rivières ou les sables lavés en général ont une teneur en fines plus faible car les fines sont entraînées avec l'eau [7]

### I.3.2 La forme du grain

La rondeur du grain suivant l'origine du sable, la forme du grain est différente. Ainsi, un grain rond améliore la fluidité du sable et des mélanges auxquels il participe. À l'inverse, un grain anguleux favorise la résistance du matériau dont il fait partie. Les sables marins ou naturels sont plus ronds. Suivant leur origine les sables de rivière sont plus ou moins ronds. Les sables de concassage sont anguleux [7].

### I.3.3 Autres caractéristiques techniques

Outre la granularité et la forme des grains, le taux des chlorures, les teneurs en argile et en coquillages sont d'autres paramètres importants de la qualité du sable. Une teneur en chlorure trop élevée n'est pas souhaitable dans des applications liées au fer telles que les bétons armés puisqu'ils oxydent le fer et provoquent la rouille de la structure métallique. La présence des sels dans les mortiers ou les matériaux de construction provoque des phénomènes d'efflorescence.

L'argile étant rétentrice d'eau, une présence importante dans le sable affecte les dosages d'eau dans des applications comme le béton ou le mortier. L'argile apporte aussi un composant « gras » qui affecte, par exemple, la plasticité du sable.

Une teneur en coquillage trop élevée dans le sable (plus de 20%) diminue la résistance des bétons. La forme concave des fragments facilite la création des poches d'air qui rendent le matériau moins compact et plus fragile [6,8].

## I.4 Quelques propriétés des sables

Les sables sont identifiés grâce à la granulométrie (la grosseur des grains) [8]. Le sable se caractérise par sa capacité à s'écouler. Plus les grains sont ronds, plus le sable s'écoule

facilement. Le sable artificiel, obtenu par découpage ou broyage mécanique des roches, est principalement composé des grains aux aspérités marquées.

Il peut être également différencié un sable transporté par le vent d'un sable transporté par l'eau. Le premier est de forme plus rond (sphérique), alors que le deuxième est plus ovoïde. De plus, le sable éolien présente une diaphanéité plus mate que le sable fluviatile ou marin qui est dit «émoussé-luisant». L'aspect de la surface du grain de sable éolien est dû aux multiples impacts que subit le sable lors de son déplacement.

La masse volumique du sable sec varie selon sa granulométrie et sa composition, de 1700 à 1900 kg/m<sup>3</sup>, en moyenne 1850 kg/m<sup>3</sup>. Le sable forme naturellement des pentes stables jusqu'à environ 30°C, au-delà de cet angle, il s'écoule par avalanches successives pour retrouver une pente stable [6,7]

**I.4.1 Propriétés physiques du sable**

Tableau I.2 : Propriétés physiques générales du sable [6]

Propriétés physique	Notation	Valeur moyenne	Unité
Poids volumique humide	$\gamma$ ou $\gamma_h$	17 à 20	kN/m <sup>3</sup>
Poids volumique sec	$\gamma_d$	14 à 18	kN/m <sup>3</sup>
Poids volumique saturé	$\gamma_{sat}$	19 à 22	kN/m <sup>3</sup>
Poids volumique déjaugé	$\gamma'$	9 à 12	kN/m <sup>3</sup>
Densité relative	$G_s$	2,65 à 2,67	/
Porosité	$N$	0,25 à 0,50	/
Indice des vides	$E$	0,50 à 1	/
Teneur en eau	$W$	1 à 15	%

**I.4.2 Propriétés chimiques du sable**

Les sables peuvent contenir des quantités adéquates des différents matériaux qui se trouvent généralement à l'état naturel sous forme d'oxydes comme par exemple Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, MgO, Zn et autres matériaux [8,9]

**I.5 Différents types de sable**

Selon la taille des grains, il est à distinguer trois types de sable.

Tableau I.3 Classes granulaires du sable [6]

Type de sable	Dimension des grains
Sable grossier	2,00 à 5,00 mm
Sable moyen	0,465 à 2,00 mm
Sable fin	0.062 à 0,465 mm

### I.5.1 Le sable siliceux

L'industrie du verre et de la fonderie a besoin des gisements de sable qui possède une très haute teneur en silice dépassant 98 %, un bon classement, et des grains arrondis ou subarrondis; ces sables peuvent être lavés, traités, tamisés et purifiés pour répondre aux exigences des consommateurs. La verrerie et la fonderie utilisent plus de 80 % de sable siliceux extraits à travers le monde [5,7].

#### I.5.1.1 Exploitation, traitement et valorisation des sables siliceux

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

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

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

A la fin de ce traitement, on obtient un produit marchand: Pour la verrerie, les spécifications dépendent de la qualité du sable (produit marchand) :

- Verres blancs ( $\text{SiO}_2 > 99\%$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,03\%$ ) ;
- Verres colorés ( $\text{SiO}_2 > 98,5\%$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,2\%$ ) ;
- Laine de verre ( $\text{SiO}_2 > 98\%$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,3\%$ ) [6].

### I.5.1.2 Les principales applications du sable siliceux

#### I.5.1.2.1 Les céramiques

Les produits de la vie quotidienne tels que la vaisselle, les sanitaires, les objets décoratifs, les carrelages, les céramiques à haute technologie contiennent de la poudre de silice finement broyée. Cette poudre est un constituant important des émaux céramiques mais également des briques réfractaires, des revêtements de creuset et des flux [4].

#### I.5.1.2.2 Le verre

La silice est le composant principal de presque tous les types des verres pour les récipients (bouteilles et pots), le verre plat (vitres, miroirs, pare-brise), la vaisselle (verres, récipients, carafes), le verre d'éclairage (ampoules, tubes fluorescents), les écrans de TV et d'ordinateurs (y compris les écrans plats), le verre de décoration, le verre optique, etc. Les fibres de verre, utilisées surtout pour renforcer les matériaux composites ou dans les tissus décoratifs sont fabriqués à partir de poudre finement broyée. Quant à la laine de verre, elle est utilisée pour l'isolation [4].

#### I.5.1.2.3 Les peintures et plastiques, polymères, caoutchouc, mastics et colles

La silice cristalline, sous forme de quartz, est utilisée à l'état le plus finement divisé comme charge de renforcement dans tous ces produits. La poudre de silice apporte une résistance à l'abrasion et à l'attaque chimique [4,6].

#### I.5.1.2.4 Pièces de fonderie

La silice cristalline possède un point de fusion supérieur à celui du fer, du cuivre et de l'aluminium. Cette propriété permet de réaliser des pièces moulées par coulage de métal en fusion dans des moules constitués de sable de silice et d'un liant. Les pièces coulées sont utilisées dans les industries mécaniques et les industries de fabrication [9].

#### I.5.1.2.5 La filtration

Le sable de silice préparé avec un faible écart granulométrique est utilisé comme filtre dans le traitement des eaux usées pour séparer les matières solides [9].

### **I.5.1.2.6 Les produits de construction et matières premières**

Le sable siliceux et les poudres de silice sont les matériaux de base du secteur de la construction. Parmi les nombreuses applications on peut citer la fabrication du ciment, les enduits, les produits de ragréage, les blocs de silice et de béton cellulaire, les colles pour les revêtements de toiture et de sol, les mortiers pour la pose de carrelage et des gobetis, les marquages routiers, le carton bitumé et les systèmes d'injection de ciment et des résines [9].

### **I.5.1.2.7 Sports et loisirs**

Le sable de silice est utilisé pour les terrains d'équitation, ainsi que pour l'aménagement des champs des courses résistant aux conditions climatiques. Il est également utilisé pour la réalisation des couches d'enracinement et comme matériau de drainage pour les terrains des sports professionnels (football, rugby ...) et pour les terrains de golf. Sans oublier son utilisation dans les bacs à sable [6,9].

### **I.5.1.2.8 Application dans l'exploitation pétrolière**

Le sable de silice à granularité élevée et à grains sphériques est injecté dans les puits de pétrole pour améliorer la perméabilité et la récupération du pétrole dans les champs pétrolifères [9].

### **I.5.1.2.9 Secteur chimique**

Le quartz de pureté élevée est utilisé pour fabriquer des produits chimiques à base de silicium, comme le silicate de sodium, le gel de silice, les silicones, le tétrachlorure de silicium, les silanes et le silicium pur. Le silicium pur est utilisé pour les puces électroniques qui constituent le cœur de l'informatique. Les produits à base de silicium sont employés dans la production des détergents, des produits pharmaceutiques et de cosmétiques [4].

### **I.5.1.2.10 Industrie métallurgique**

Le quartz est utilisé comme matière première dans la production de silicium métal et de ferrosilicium. Le silicium métal sert à fabriquer des alliages à base d'aluminium, de cuivre et de nickel. Le ferrosilicium est l'un des composants des alliages de fer et d'acier [9].

## **I.5.2 Le sable siliceux dans le monde**

### **I.5.2.1 Production et réserves mondiales**

La production mondiale de sable siliceux pour l'industrie, de l'ordre de 120 Mt/an, est dominée par les USA (24%), les Pays-Bas (20%), la France, l'Allemagne et l'Autriche produisant environ 5% chacun. Une trentaine de pays ont une production supérieure à 1 Mt/an. Les réserves mondiales sont importantes et représentent plus d'un siècle au rythme de production actuelle [9].

### I.5.2.2 Marché et acteurs mondiaux

Les matériaux siliceux, à l'exception du quartz ultra-pur, sont des produits pondéreux qui voyagent peu et sont surtout destinés à être transformés près de leur lieu d'extraction. Les produits manufacturés au contraire peuvent être envoyés loin de leur lieu de fabrication. Les marchés mondiaux des produits siliceux sont très variés et complexes. En ce qui concerne celui du verre, il est dominé par Saint Gobain (France), Pilkington (GB), Sibelco et Glaverbel (Belgique), Guardian (USA) [4,5].

### I.5.2.3. Prix

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

Sur le marché mondial, les sables siliceux ne dépassent pas 25 Euros/t sortie carrière, alors que le quartz ultra-pur peut valoir 30 Euros/kg. Les produits dérivés ont une forte valeur ajoutée : silicium métal 850 à 1200 Euros/t, carbure de silicium 1300 à 1700 Euros/t, silice précipitée 1200 Euros/t, colloïdale 3000 à 7500 Euros/t [7-9].

## I.6 Le sable siliceux en Algérie

On trouve en Algérie des gisements importants des matériaux siliceux, notamment dans l'Ouest du pays, où ils sont liés aux dépôts des sables éoliens. Ce sont surtout ces gisements qui sont exploités pour la production du verre [4]. Les gisements Algériens des silices sont surtout représentés par les dépôts des sables quaternaires, mais aussi par des matériaux variés : grès quartzeux, quartzites, quartz filoniens, etc., [6].

### I.6.1 Des réserves géologiques importantes

Dans la partie Nord du pays, les réserves géologiques connues sont de plus de 150 Mt des roches siliceuses pures à teneur en silice élevée ( $> 97\% \text{ SiO}_2$ ) et plus de 100 Mt des roches siliceuses industrielles à plus de 90 % de  $\text{SiO}_2$  [7,8].

### I.6.2 Une ressource géologique potentielle et des réserves probables très élevées

Les ressources potentielles en matériaux siliceux est très importante grâce à leur répartition, leur extension et à la diversité des gisements des roches siliceuses sous forme de sable, grès quartziques, filons de quartz et en contextes des bassins sédimentaires et des zones de socle [5].

### I.6.3 La production Algérienne

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

En 2008, la production a atteint 498 035 tonnes. Le secteur privé domine cette activité avec 341 048 tonnes, soit un taux de 68,4%. Depuis l'année 2000, la tendance de la production de sable siliceux est à la hausse ; de 230 013 tonnes produites en 2000, a plus que doublée en 2008 en atteignant 498 035 tonnes [6].

### **I.6.4 Domaine minier**

A ce jour, au niveau du cadastre minier, 53 titres miniers en vigueur sont enregistrés pour le sable siliceux, 51 titres miniers concernent l'exploitation et deux pour la prospection, répartis sur 22 wilayas. Les substances concernées par ces titres miniers sont destinées, en majorité, pour la verrerie et pour ciment, et d'autres pour la céramique, la fonderie, ajout comme dégraissant et abrasif [9].

### **I.6.5 Potentiel et perspectives de développement de la production de sable siliceux en Algérie**

Parmi les nombreux domaines d'utilisation industrielle de la silice en Algérie, ce sont ceux du verre plat ou coulé (bâtiment et automobile) et du verre creux qui présente ont actuellement un fort potentiel de développement. Pour assurer un potentiel de production adapté et la qualité des produits, les développements de production des matériaux siliceux concernent :

- L'optimisation des méthodes d'exploitation et/ou l'augmentation de la production des gisements des sables siliceux actuellement exploités ;
- La modernisation ou l'installation d'unités des traitements adaptées ;
- La reconnaissance géologique des gisements et indices situés à proximités des centres de consommation [7].

# **Chapitre II**

## **Propriétés générales**

### **du silicium**



**II.1. Introduction**

Le silicium de pureté électronique a été longuement étudié, que ce soit au niveau des propriétés physico-chimiques, électriques, mécaniques mais aussi des mécanismes de cristallisation. Plusieurs secteurs, tels que l'industrie de la micro électronique et l'industrie du photovoltaïque, ont bénéficié de ces avancées. Cependant l'évolution rapide du marché a conduit les industriels du photovoltaïque, qui jusqu'à présent utilisent les rebuts de silicium provenant de la microélectronique, à trouver de nouvelles sources d'approvisionnement.

Vu l'importance de ce produit, l'Algérie s'est engagée, en collaboration avec le Japon, dans un grand projet de fabrication du silicium. Les Japonais, présents en Algérie avec une quinzaine d'entreprises qui activent en particulier dans les hydrocarbures, s'intéressent également au développement des énergies renouvelables, notamment l'énergie solaire [6,7].

L'objectif de notre travail est l'étude des propriétés physico-chimique du sable de désert Algérien.

Pour ce travail nous avons choisis le sable de cinq régions : El-Mansour, Belrebaa, Bendraou, Mimoune et Koussane. Pour cela, il a plusieurs étapes nécessaires.

**II.2. Propriétés chimiques du Silicium**

**Tableau II.1** Illustration des propriétés physico-chimiques du Si

Numéro atomique	14
Masse atomique	28,0855 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	2,33 g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
Température de Fusion	1410 °C
Température d' ébullition	2355 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,132 nm
Rayon ionique	0,271 (-4) nm 0,041 (+4)
Isotopes naturels	3
Configuration électronique	[Ne] 3s23p2
Energie de première ionisation	786,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1576,5 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de troisième ionisation	3228,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de quatrième ionisation	4354,4 kJ.mol <sup>-1</sup>
Numéro atomique	14
Masse atomique	28,0855 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	2,33 g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
Température de Fusion	1410 °C

Découverte : Bien que connu depuis la préhistoire, le silicium ne fut isolé pour la première fois qu'en 1823 par Berzelius Silicium

Le silicium est l'élément électropositif le plus abondant dans la croûte terrestre. C'est un métalloïde avec un lustre métallique marqué et très fragile. Ses composés sont habituellement quadrivalents, bien que parfois bivalents, et il est purement électropositif dans son comportement chimique. Il existe aussi des composés de silicium pentacoordinés et hexacoordinés.

Le silicium naturel contient 92.2% de l'isotope 28, 4.7% de silicium 29 et 3.1% de silicium 30. Indépendamment de ces isotopes naturels stables, divers isotopes artificiels radioactifs sont connus. Le silicium élémentaire a les propriétés physiques des métalloïdes, semblables à ceux-ci ou au germanium, situé en-dessous dans le groupe IV de la table périodique. Le silicium est un semi-conducteur intrinsèque sous la forme la plus pure, bien que l'intensité de sa semiconduction soit fortement augmentée en introduisant de petites quantités d'impuretés. Le silicium est similaire aux métaux dans son comportement chimique.

Il est presque aussi électropositif que l'étain et beaucoup plus positif que le germanium ou le plomb. Selon ce caractère métallique, il forme les ions tetrapositifs et divers composés covalents; il apparaît comme un ion négatif seulement dans quelques siliciures et comme constituant positif des oxyacides ou des anions complexes.

Il forme diverses séries d'hydrures, divers halogénures (dont beaucoup contiennent des liaisons silicium-silicium) et beaucoup de séries de composés contenant de l'oxygène, qui peuvent avoir des propriétés ioniques ou covalentes [4-6].

### II.2.1 Cristallographie

Le silicium, comme le germanium et la forme diamant du carbone, a une structure de type « diamant », forme dérivée de la structure cubique faces centrées (cfc), avec un paramètre de maille de 0,5430710 nm [7].

### II.2.2 Utilisations et applications

#### 1. Synthèse des silicones

La synthèse des silicones représente également une utilisation importante du silicium (environ 40 % de la consommation). Ces polymères  $[(CH)_2SiO]$  sont utilisés dans des mastics pour joint, des graisses résistantes à l'eau ou conductrices de la chaleur, les poudres lessiviels ou les shampoings conditionneurs, etc.

#### 2. Semi-conducteur

Les propriétés de semi-conducteur du silicium ont permis la création de la deuxième génération de transistors, puis les circuits intégrés les « puces ». C'est aujourd'hui encore l'un des éléments essentiels pour l'électronique, notamment grâce à la capacité technologique actuelle permettant d'obtenir du silicium pur à plus de 99,999 99 % (tirage Czochralski, zone fondue flottante).

La magie de la lithographie sur silicium : les productions commerciales courantes (2007) de circuit intégré réalisent la prouesse d'une finesse de gravure de 45 nm sur des plaques de 30 cm (12 pouces, la taille d'un disque 33 tours). Ce qui permettrait de graver 600 millions de sillons (soit un disque de 20 millions de minutes, environ 40 ans de musique, ou bien de l'ordre de 20 milliards de chansons au format numérique Ogg Vorbis).

### II.3 Photovoltaïque

#### II.3.1 Cellule photovoltaïque en silicium

En tant que semi-conducteur, le silicium est aussi l'élément principal utilisé pour la fabrication de cellules solaires photovoltaïques. Celles-ci sont alors montées en panneaux solaires pour la génération d'électricité

#### II.3.2 Composants mécaniques

Le silicium présente à l'état pur des caractéristiques mécaniques élevées qui le font utiliser pour la réalisation de petites pièces destinées à certains micro-mécanismes et même à la fabrication de ressorts spiraux destinés à des montres mécaniques haut de gamme.

#### II.3.3 Alliages aluminium-silicium

La principale utilisation du silicium en tant que corps simple est comme élément d'alliage avec l'aluminium. Les alliages aluminium-silicium (AS ou série 40000 suivant NF EN 1780-1, également appelés « sialumins ») sont utilisés pour l'élaboration de pièces moulées, en particulier pour l'automobile (par exemple jantes en alliage) et l'aéronautique (par exemple éléments de moteurs électriques embarqués). Les alliages aluminium-silicium représentent à peu près 55 % de la consommation mondiale de silicium. L'alliage le plus connu est l'Alpax, proche de la composition eutectique (env. 13 %m de Si).

#### II.3.4 Micro et nanostructure

Du fait de la performance des procédés de gravure et de formation de forme avec le silicium, le silicium est utilisé pour :

- La formation de silicium nanoporeux pour dissocier l'hydrogène de l'oxygène de molécule d'eau dans les piles à combustibles ;
- La formation de nanopics sur une surface de silicium par Gravure Ionique Réactive (RIE) en vue de relier des puces de semi-conducteur.
- **Composés**

Outre les propriétés du silicium élémentaire, de nombreux composés du silicium possèdent des applications. Parmi les plus connus :

- La silice se trouve dans la nature sous forme compacte (galets, quartz filonien par exemple), ou sous forme de sable plus ou moins fin. On l'obtient aussi industriellement, sous forme pulvérulente (silice synthétique). Elle a de nombreux usages :
- Le verre est fabriqué depuis des millénaires en faisant fondre du sable principalement composé de SiO avec du carbonate de calcium CaCO et du carbonate de sodium NaCO. Le

verre peut être amélioré par différents additifs, le sable de silice est un des composants des céramiques,

- Le quartz forme de superbes cristaux. Il est utilisé comme matériau transparent, plus résistant à la chaleur que le verre (ampoule de lampes halogènes). Il est également beaucoup plus difficile à fondre et à travailler, la silice intervient aux côtés du noir de carbone dans la fabrication des pneumatiques économes en énergie (pneus « verts »), la silice très fine est utilisée comme adjuvant pour les bétons à haute performance ; le ferro-silicium et le silico-calcium sont utilisés comme éléments d'addition dans l'élaboration d'aciers ou de fontes ; le carbure de silicium possède une structure cristalline analogue à celle du diamant ; sa dureté en est très proche. Il est utilisé comme abrasif ou sous forme céramique dans les outils d'usinage ; le silicate de calcium  $\text{CaSiO}$  est un des composants des ciments [7-9].

### II.4 Le silicium dans l'environnement

Le silicium est beaucoup plus abondant que n'importe quel autre élément, indépendamment de l'oxygène. Il constitue 27.72% de la croûte terrestre solide, alors que l'oxygène constitue 46.6%, et l'élément suivant le silicium, l'aluminium, est trouvé à 8.13%.

### II.5 Effets du silicium sur la santé

Le silicium élémentaire est un matériel inerte, qui n'a pas la propriété de causer la fibrose du poumon. Cependant, de légères lésions pulmonaires ont été rapportées chez des animaux de laboratoire par des injections de poussière de silicium. La poussière de silicium a peu d'effet sur les poumons et ne semble pas produire de maladies significatives ou des effets toxiques lorsque les expositions restent minimales. Le silicium peut causer des effets respiratoires chroniques. La silice cristalline (dioxyde de silicium) peut causer des risques respiratoires importants. Cependant, la probabilité de génération de silice cristalline pendant un processus normal est très faible. LD 50 (oral) - 3160 mg/kg. ( LD50: Dose mortelle 50 : la dose d'une substance causant la mort de 50% d'une population animale exposée à la substance par une autre voie que l'inhalation).

### II.6 Différents types de silicium

Le silicium utilisé pour les cellules photovoltaïques doit être d'une grande pureté, quelque soit sa forme. Comme beaucoup d'autres éléments, le silicium peut exister à température ambiante sous différentes structures, dont les deux extrêmes sont respectivement l'état amorphe et l'état cristallin (monocristallin ou multicristallin).

#### II.6.1 Le silicium monocristallin

La réalisation de nombreux dispositifs commence par la production d'une matière monocristalline de grande pureté. En particulier la fabrication de puces microélectroniques nécessite des substrats monocristallins semi-conducteurs, par exemple du silicium, du germanium ou de l'arséniure de gallium.

Dans le cas du Silicium, la fusion de zone et le tirage en creuset (méthode de Czochralski) sont les deux méthodes utilisées couramment pour obtenir des lingots monocristallins de grande pureté longs de plusieurs mètres et d'un diamètre allant jusqu'à 300mm [10-12]. On a des rendements photovoltaïques élevés, supérieurs à 15%.

### II.6.2 Le silicium polycristallin

On peut réaliser d'un seul coup un lingot de grandes dimensions par refroidissement directionnel d'une masse de silicium en fusion. Le lingot obtenu est composé de plusieurs gros cristaux, séparés par des joints de grain. Ce matériau, moins homogène que le silicium monocristallin, a de ce fait un rendement énergétique légèrement moins bon (13%) dans le commerce, mais sa fabrication est plus facile. Ces lingots de silicium multicristallin doivent être eux aussi coupés en tranches de 200 à 400 mm, grâce cette fois-ci à une scie à fil.

### II.6.3 Le silicium amorphe

Le silicium amorphe a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, vitreuse, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière environ 1000 fois supérieur au silicium cristallin. Une fine couche de 0,3 mm est donc suffisante pour absorber l'essentiel du spectre visible. Dans cette technologie, le silicium est produit directement sur une plaque de verre à partir du gaz silane  $\text{SiH}_4$ . En fait, les plaques de verre sont placées dans une enceinte chauffée où l'on fait le vide, puis du silane est injecté et décomposé par une décharge radiofréquence; le silicium libéré se dépose alors sur les plaques. La présence d'hydrogène est également nécessaire pour la qualité du matériau (il limite le nombre de défauts en saturant les liaisons pendantes de silicium présentes à cause de la structure désordonnée). Avec ce type de matériau peu coûteux par rapport aux autres formes de silicium, on a de faibles rendements: 5 à 6 % et des problèmes de stabilité apparaissent rapidement quand on l'expose au soleil et aux intempéries (quelques centaines d'heures) [4,5]

## II.7 Production industrielle de silicium

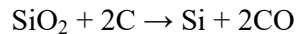
La production de cellules photovoltaïques a dépassé en 2005 1,5 GW-crête<sup>1</sup>. Plus de 93 % de cette production est fournie par des modules au silicium cristallin. Dans les conditions actuelles de production, il faut en moyenne 12 tonnes de silicium pour produire une capacité de 1 MW-crête. C'est plus de 15000 tonnes de silicium de qualité photovoltaïque qui ont été nécessaires en 2005 pour cette production, dépassant la consommation de silicium de l'industrie microélectronique, avec pour résultat une flambée des prix. C'est entre 30000 et 50000 t qui seront nécessaires en 2010. En effet, les rejets de l'industrie microélectronique qui ont pendant longtemps alimenté l'industrie photovoltaïque ne suffisent plus, et depuis plusieurs années les « photovoltaïciens » s'approvisionnent directement aux mêmes sources que l'industrie électronique. Le résultat est que le prix du silicium de qualité solaire, qui était de 30 francs par kilogramme dans les années 1997-1998, est passé aujourd'hui à plus de 60 €/kg, voire jusqu'à plus de 150 €/kg sur le marché. Cette situation menace directement la filière photovoltaïque à un moment où la croissance de la demande est particulièrement forte.

## II.8 La production et la purification du silicium

Du point de vue du « photovoltaïcien », la métallurgie du silicium concerne l'ensemble des étapes qui vont conduire des matières premières jusqu'aux plaquettes<sup>3</sup> brutes, les wafers, à partir desquelles vont être élaborées les cellules. Ces cellules sont ensuite assemblées en

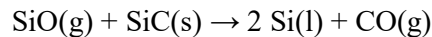
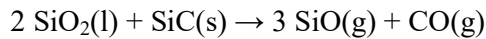
modules, unités de production électrique généralement composées de 35 ou 36 cellules dans le cas des modules au silicium cristallin, de façon à fournir une source de tension utilisable dans les systèmes. Cette métallurgie englobe plusieurs étapes : la production de silicium par la réduction de la silice, sa purification et l'élaboration des lingots dans lesquels seront ensuite découpées les plaquettes.

Le silicium est, après l'oxygène, l'élément le plus répandu à la surface du globe : il représente près de 28 % de la croûte terrestre. Cependant il n'existe pas à l'état natif, mais sous forme d'oxydes – la silice – ou de silicates, qui sont des composés extrêmement stables. Le silicium dit « métallurgique » est obtenu par réduction de la silice par le carbone à haute température, dans des fours à arc. La réaction globale s'écrit :

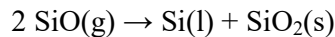
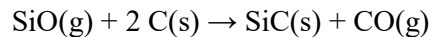


En fait la réaction est plus complexe et on peut schématiquement décomposer le four électrique en deux zones : une zone inférieure chaude, où la température dépasse 1900 °C, et une zone supérieure plus froide.

Dans la zone chaude, on a les réactions :



Et dans la zone froide :



On obtient ainsi un silicium de qualité métallurgique dont les principales impuretés sont dues soit au procédé lui-même, SiC et SiO<sub>2</sub>, soit aux impuretés contenues dans les matières premières ; c'est le cas des impuretés métalliques et des dopants comme le bore et le phosphore. Le taux d'impureté dans ce silicium métallurgique est généralement compris entre 0,5 et 2 %. Si, a priori, n'importe quelle silice et n'importe quel réducteur carboné peuvent être utilisés, le fonctionnement fiable et énergétiquement efficace d'un four à silicium impose un choix précis des matières premières et de leur granulométrie ; il est par exemple exclu d'utiliser du sable, fut-il de grande pureté, car on a alors un colmatage du four et une très mauvaise circulation de gaz dans la charge. Les principaux débouchés de ce silicium sont la chimie pour l'industrie des silicones et la métallurgie où il est utilisé comme élément d'alliage. La production annuelle est de l'ordre d'un million de tonnes.

Le silicium de qualité électronique exige une beaucoup plus grande pureté, de l'ordre de 10<sup>-9</sup>. Il est préparé par voie gazeuse : du silicium de qualité métallurgique est attaqué à haute température par HCl pour donner du trichlorosilane, SiHCl<sub>3</sub>, qui est gazeux. Ce trichlorosilane est purifié par distillation, puis converti en silane, SiH<sub>4</sub>, lequel par dissociation thermique donne un silicium de grande pureté.

Les sous-produits sont recyclés. La pureté de ce silicium n'est cependant pas suffisante pour les applications électroniques ; une purification complémentaire est apportée par la ségrégation qui intervient lors de la fabrication des lingots dans lesquels sont découpées les plaquettes (wafers) sur lesquelles sont réalisés les composants électroniques [8-10].

**Chapitre III**  
**Etude**  
**thermodynamique du**  
**Silicium**

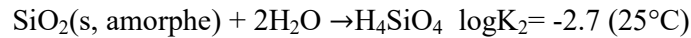
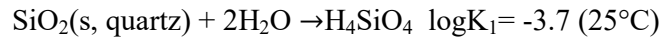


### III.1 Introduction

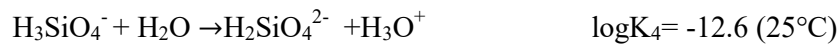
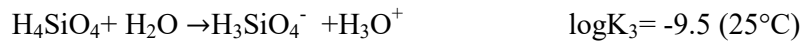
La silice contient plusieurs types d'impuretés, dans ce chapitre nous nous sommes limités aux impuretés de silicium ayant montrées une influence sur les changements morphologiques, principalement le carbone, l'azote et l'oxygène, qui est aussi présent dans le silicium mais dont l'influence sur la structure des grains n'est pas directement observable est étudié comme un tiers composé. Leurs interactions avec le silicium sont présentées suivant deux propriétés essentielles pour la compréhension des mécanismes de précipitation, qui sont la solubilité dans la phase liquide et la solubilité dans la phase solide.

### III.2 Solubilité de la silice en fonction du pH

Le quartz (forme cristalline naturelle de  $\text{SiO}_2(\text{s})$ ) et la silice amorphe  $\text{SiO}_2(\text{s})$  ont une solubilité dans l'eau pure caractérisée par les équilibres suivants :



Cependant, cette solubilité varie en fonction du pH par suite des propriétés acides de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  [9].



Le diagramme (simplifié) de solubilité totale de  $\text{SiO}_2(\text{s, amorphe})$  en fonction du pH est représenté sur la figure (III.1) suivante :

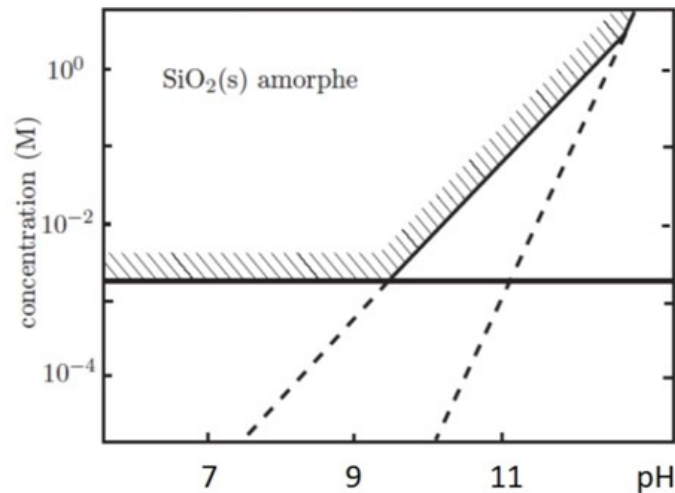


Figure III.1 Solubilité de la silice en fonction du pH [9]

### III.3 Solubilité dans le silicium

#### 1. Le bore

La solubilité du bore dans le silicium solide est élevée (0.21 % atomique à 900 °C). Le bore détecté semble être en substitution dans le réseau du silicium. Cependant une cartographie ionique [38] montre l'association du bore et du carbone dans un précipité inter granulaire.

Le bore présent dans le silicium métallurgique provient en grande partie des réducteurs (houille, charbon de bois...). La formation de silicium par réduction de la silice passe par l'intermédiaire SiC à 2100K. A cette température le bore est présent sous forme de B<sub>4</sub>C avec une solubilité élevée, supérieure à 2% dans le SiC .

#### 2. Le phosphore

Le phosphore est présent dans le quartz sous forme d'apatite Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [11], ce composé est très stable thermiquement. La solubilité du phosphore dans le silicium est nettement supérieure à la concentration de phosphore dans le silicium métallurgique. Le phosphore se retrouve vraisemblablement en solution, ce qui est confirmé par les cartographies ioniques. Cependant plus de la moitié du phosphore est présent aux joints de grains dans une phase Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ca [12].

La présence du phosphore dans cette phase s'explique par les fortes interactions entre le phosphore et l'aluminium et le calcium, la concentration de ces éléments dans le dernier liquide est importante. Contradiction, d'après le diagramme Si-B-C, la solubilité de B<sub>4</sub>+δC dans le SiC est nulle.

#### 3. L'oxygène

Le silicium métallurgique contient une quantité importante d'oxygène (de 500 à 1000 µg/g), l'oxygène est injecté à la sortie du four à arc pour affiner le silicium en aluminium et calcium [12]. L'oxygène est principalement présent dans le silicium métallurgique sous forme de silicate de calcium ou d'aluminium. L'oxygène peut éventuellement se trouver sous forme de micro-précipités de SiO<sub>x</sub> dispersés dans la matrice si le silicium est de qualité solaire ou électronique. Ces précipités ont été observés sur du silicium électronique (Cz) par diffusion des neutrons aux petits angles

#### 4. Les scories

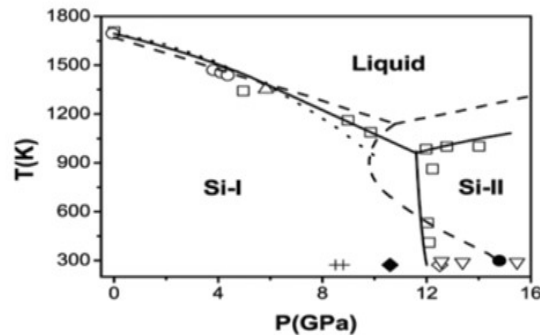
L'examen optique en lumière rasante a mis en évidence la présence de scories (résidus ou sous-produit) dans les grains de silicium, leur fraction volumique est très faible mais elles peuvent avoir une taille de plusieurs micromètres, les analyses par microsonde nucléaire ont montré des quantités d'oxygène et de carbone importantes.

## 5. Les carbures

La microscopie optique a permis de caractériser des précipités inter-granulaires de SiC de forme sphérique (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ). La teneur en carbone du silicium métallurgique (environ  $300\mu\text{g/g}$ ) est nettement supérieure à la solubilité du carbone dans le silicium solide. Au cours de la solidification, des précipités de SiC apparaissent dans les joints de grains ou à leur voisinage [11].

## 6. Précipités inter-granulaires

Ces précipités sont localisés principalement aux « points triples » (intersection de trois joints de grains), ces phases sont principalement observées le long des joints de grains. La composition chimique des différentes phases de ces précipités (d'environ  $50\mu\text{m}$  de côté) a été analysée à l'aide d'une microsonde électronique avec un spectromètre dispersif en longueur d'onde. Les phases identifiées sont  $\text{Si}_2\text{Ca}$ ,  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ ,  $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ ,  $\text{Si}_2\text{FeTi}$ ,  $\text{Si}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Si}_2.4\text{Fe}$ ,  $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{Fe}$  et  $\text{Si}_7\text{Al}_8\text{Fe}_5$ . Ces phases ont également été détectées par Rong (Elkem) [6].



**Figure III.2** Diagramme de Clapeyron du silicium en fonction de la pression et de la température [13]

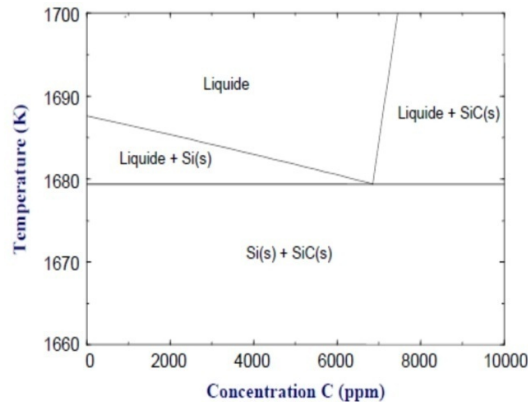
On a : Si-I a une structure cristallographique de type diamant et Si-II a une structure de type  $B_{\text{Sn}}$ . On trouve dans la littérature plusieurs études réalisées par Yang et al. [13] sur le diagramme de Clapeyron du silicium pour des conditions de température et de pression élevées. Aucune donnée n'est cependant mentionnée pour des pressions faibles, inférieure au bar. On observe sur la figure III.2 plusieurs transitions. A pression atmosphérique, on est en présence de Si-I qui possède la même structure cristallographique que le diamant, la transition de la phase Si-I vers la phase liquide a lieu à  $1687\text{K}$ ;  $9\text{K}$  [14]. Lorsque la pression augmente, il y a une transition de phase à l'état solide, la structure cristallographique Si I se réarrange en structure de type  $B_{\text{Sn}}$  et est nommée Si - II [6].

## III.4 Le silicium en présence de carbone

### Diagramme de phase Si-C

Depuis le début des années 1950, des nombreuses études ont été menées dans le but de définir les limites de solubilité du carbone dans le silicium liquide. L'équilibre

thermodynamique entre le silicium liquide et le carbone solide est donné par la réaction : Les différentes observations montrent l'existence d'un point eutectique qui a tendance à se confondre avec la composition du silicium pur [14]. La concentration au point eutectique de ce diagramme de phase est de 6860 ppm.

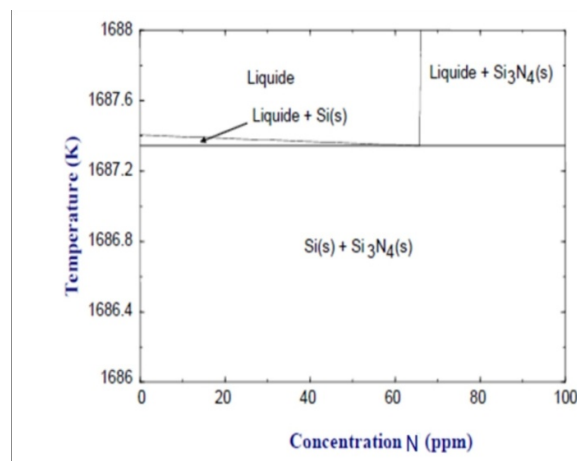


**Figure III.3** Grossissement du diagramme de phase Si-C. Variation de la température du silicium à très faible concentration en carbone [14]

### III.5 Le silicium en présence d'azote

#### Diagramme de phase Si-N

Le diagramme de phase Si-N fait apparaître le composé  $\text{Si}_3\text{N}_4$  qui existe sous forme cubique, trigonale ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) et hexagonale ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ). La forme cubique a été découverte récemment et apparaît à haute pression et haute température uniquement [9,10]. La concentration au point eutectique de ce diagramme de phase est de 69 ppm [9,10].

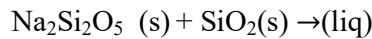


**Figure III.4** Grossissement du diagramme de phase Si-N. Variation de la température du silicium à très faible concentration en azote [15]

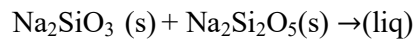
### III.6 Etat de l'art du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$

**III.6.1 Diagramme de phase SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O**

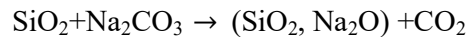
Le diagramme de phase SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O représente l'état à l'équilibre thermodynamique du système SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O. Pour un mélange 3SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O, on voit que pour une température inférieure à 780°C, le mélange à l'équilibre thermodynamique se compose du cristal Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (disilicate de sodium) et de quartz SiO<sub>2</sub>. Pour des mélanges plus riches en Na<sub>2</sub>O, le mélange peut également être composé du cristal Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (métasilicate de sodium), voire du cristal Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (orthosilicate de sodium) pour des mélanges où la proportion de Na<sub>2</sub>O est supérieure à celle de SiO. A 780°C, on voit qu'un premier liquide eutectique Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> se forme, avec une composition égale à 75% de SiO<sub>2</sub> [7-9]



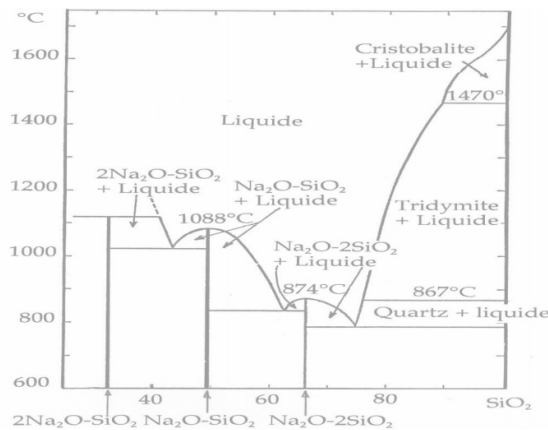
A 830°C, un second liquide eutectique issu de la réaction entre Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peut être formé, avec une composition environ égale à 63% de SiO<sub>2</sub> [16].



A 900°C, la composition du liquide peut varier entre 60 et 77% de SiO<sub>2</sub>. A mesure que la température augmente, le liquide peut s'enrichir en SiO<sub>2</sub> (respectivement Na<sub>2</sub>O) pour les mélanges encore plus riches en SiO<sub>2</sub> (en Na<sub>2</sub>O). On peut noter qu'il ne s'agit pas du diagramme de phase SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Au début de la transformation, le mélange SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ne se trouve pas sur le diagramme de phase SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O, c'est la réaction entre les deux constituants qui lui permet de rentrer progressivement dedans [4,5].



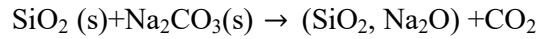
A basse température, la lecture de ce diagramme est compliquée dans la mesure où on ne sait pas s'il reste du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, quels silicates sont formés et en quelles proportions. C'est de la réactivité du mélange SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que va dépendre la façon dont le mélange rentre dans le diagramme de phase Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>.



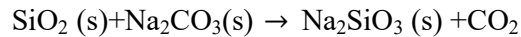
**Figure III.6** Diagramme de phase Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> [9]

### III.6.2 Réactivité du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$

Initialement, le mélange est composé des grains de taille comprise entre une dizaine de microns à quelques millimètres de diamètre. C'est la réaction du carbonate de sodium avec le quartz qui va produire des silicates [17]. A partir de  $400^\circ\text{C}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{SiO}_2$  réagissent ensemble pour former un silicate (potentiellement cristallin ou liquide) [18]:



Selon différentes études [19-20], cette réaction produit le cristal  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (métasilicate de sodium), dont la température de fusion est d'environ  $1080^\circ\text{C}$ .



La vitesse de cette réaction dépend de la granulométrie des espèces, elle est plus rapide pour des petits grains de quartz et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [21,22], et à mesure que la température augmente [23-26]. Pour le mélange  $3\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$  par exemple, la décomposition complète de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  intervient après 35 heures à  $650^\circ\text{C}$ , 15 heures à  $700^\circ\text{C}$ , un peu plus de 6 heures à  $750^\circ\text{C}$  et moins d'une heure au-dessus de  $800^\circ\text{C}$ , pour des mélanges des poudres de taille comprise entre 70 et  $85 \mu\text{m}$  [27].

### III.7 Energie d'activation

En 1955, T. Moriya et T. Sakaino [28], déterminent une énergie d'activation de  $543 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la réaction entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à l'état solide. En 1962, R. Harrington, J. Hutching et J. Sherman calculent une énergie de  $232 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à partir de leurs mesures [26-28]. En 1986, A. Nandi et J. Mukerji mesurent une énergie égale à  $443 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [27-29].

Enfin, en 2007, l'énergie d'activation égale à  $162 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$  [26-28]. L'ordre de grandeur de ces énergies est la même, quelques centaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , cependant elles peuvent varier du simple [29-32] au quadruple [25-27] selon les études. L'énergie d'activation la plus fréquemment retrouvée est d'environ  $450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [30-33].

# **Chapitre IV**

## **Partie expérimental**

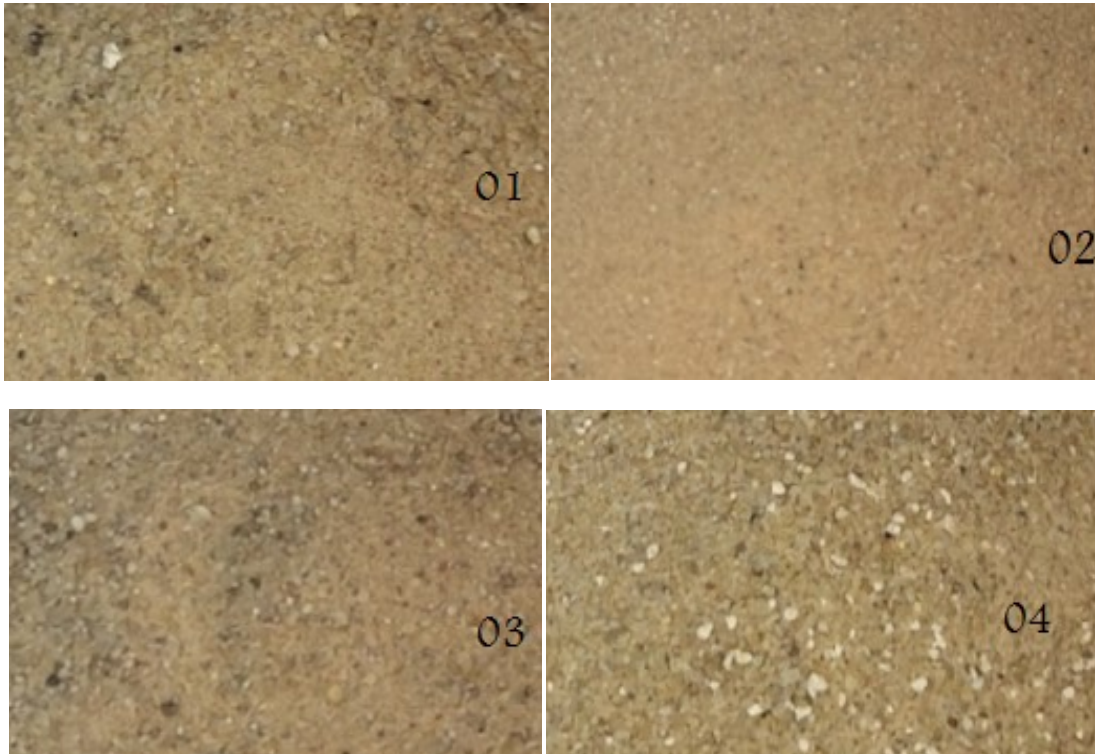
## IV.1 Introduction

Pour étudier la silice à partir du sable, on a choisit cinq régions de la wilaya d'Adrar: Région El-Mansour, Belrebaa, Bendraou, Mimoune et Koussane. Dans le laboratoire, nous avons utilisé donc ces cinq échantillons du sable. Nous avons comparé les cinq types de sables avec le microscope optique. Et faire des traitements chimiques et de l'analyse de ces échantillons par les rayons X et par spectroscopie infrarouge.

## IV.2 Prise de photos des échantillons étudiés

Table IV.1 Numérotation des échantillons

Numéro de l'échantillon	01	02	03	04	05
Région	El-Mansoura	Berebaa	Mimoune	Bendraoua	Koussane







**Figure IV.1** photos des échantillons primaires

Après l'observation par le microscope optique, on a trouvé des grains jaunâtres, rouges, noirs et autres transparents. Les grains jaunâtres étaient nombreux par rapport aux transparents pour les échantillons 01 et 03. Par contre, les échantillons 02 et 04 plus de grains rouge et pour l'échantillon 05 plus des grains noirs.

### **IV.3 Traitement physique**

#### **IV.3.1 Tamisage**

Le but de cette séparation est de faciliter le broyage.

#### **IV.3.2 Broyage**

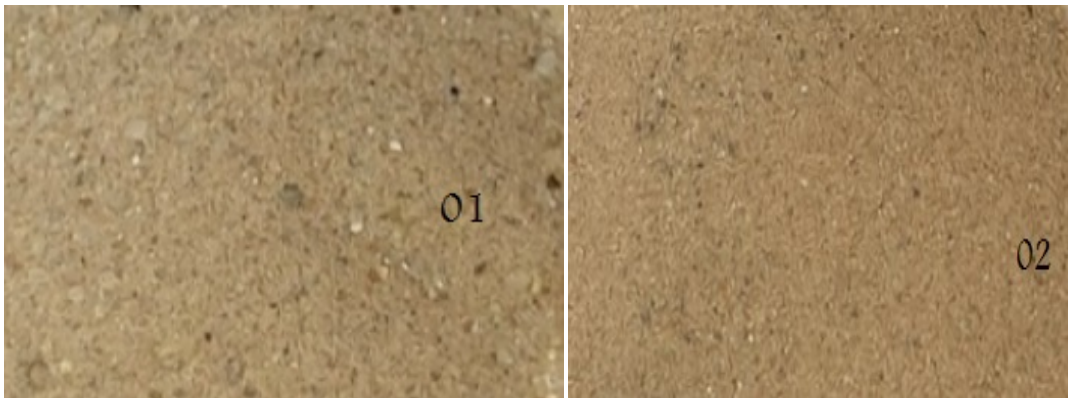
Nous avons utilisé un broyeur de verre pour éviter la contamination.

### **IV.4 Traitement chimique**

#### **IV.4.1 Traitements des échantillons par le HCl**

Le traitement par l'acide chlorhydrique à pour but l'élimination des oxydes et des tests calcaires. Les échantillons qui ont subits les traitements physiques ont séjourné dans un bain De HCl à 10% pendant 20mn Puis un lavage par des bains dans l'eau distillée.

#### **IV.4.2 Prise de photos des échantillons étudiés après traitement avec HCl**



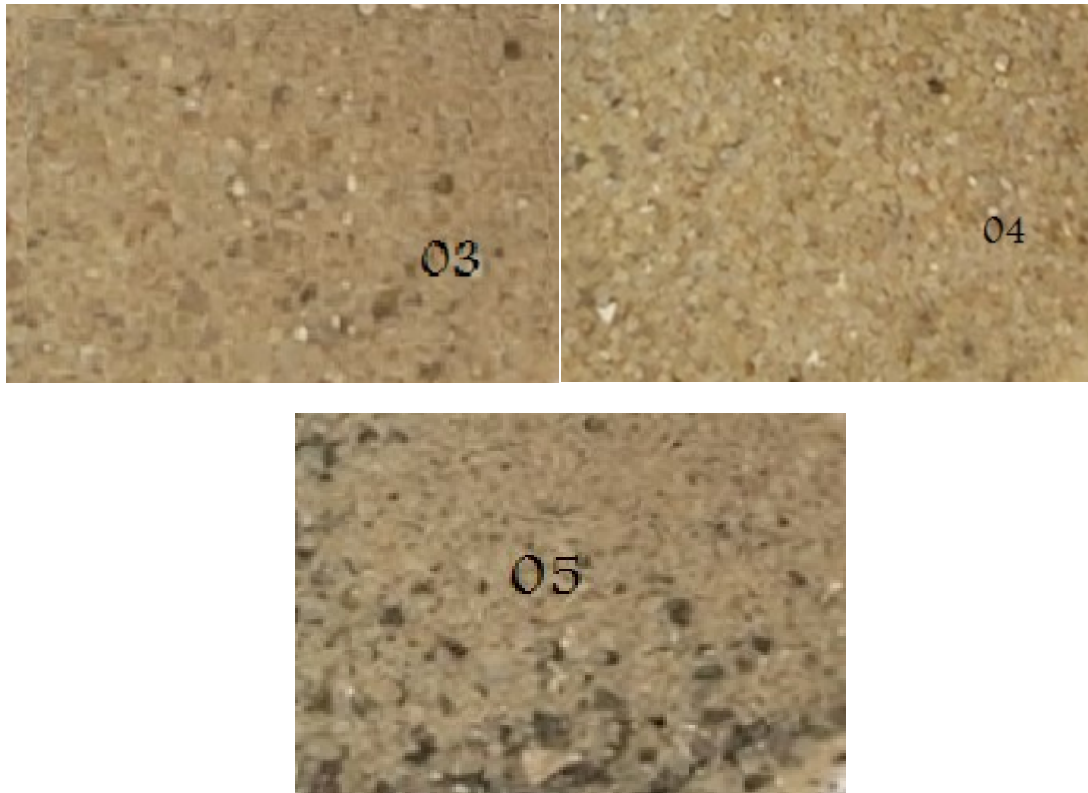
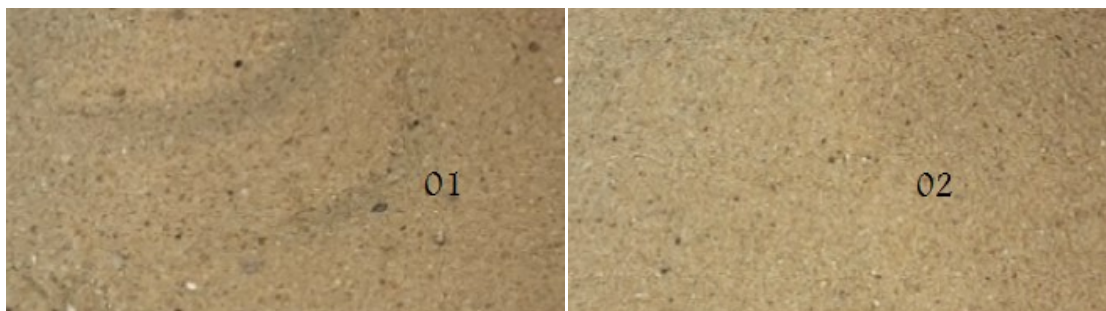


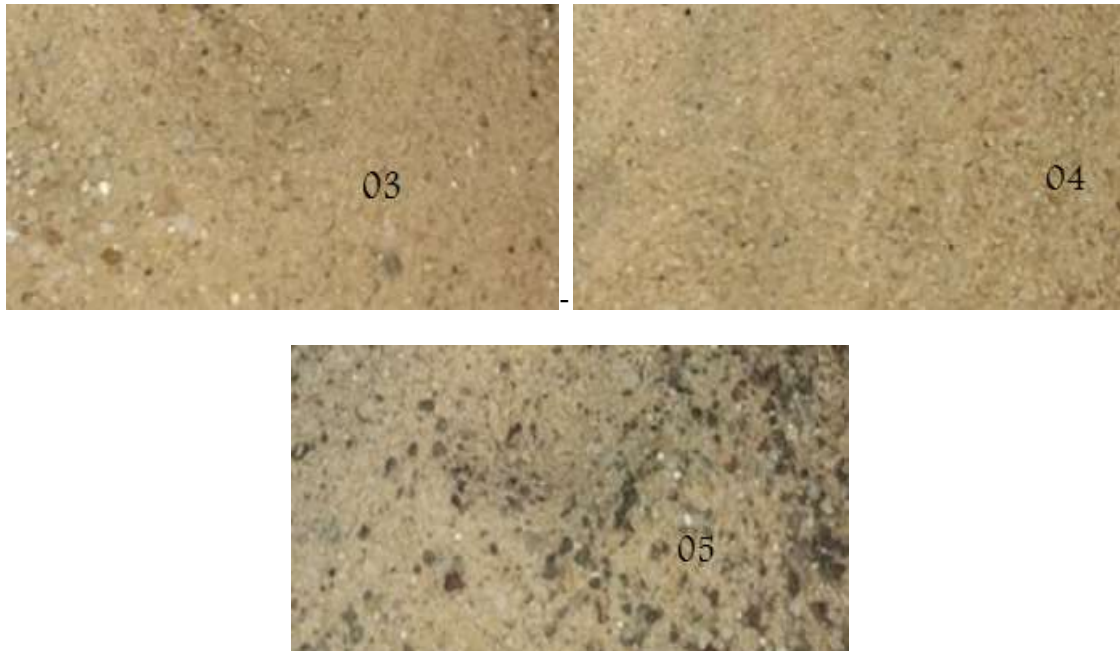
Figure IV.2 photos des échantillons après traitement HCl

#### IV.4.3 Traitement par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le traitement par l'eau oxygénée à pour but l'élimination des débris organiques. Les échantillons qui ont subi la déminéralisation par le HCl, sont plongés dans un bain de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pendant 10 mn.

#### IV.4.4 Prise de photos des échantillons étudiés après traitement avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>





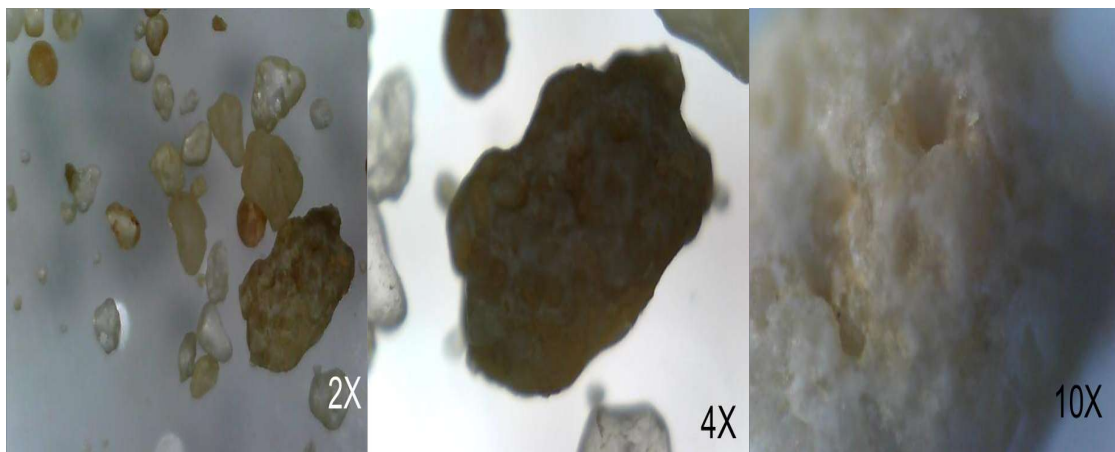
**Figure IV.3** Images des échantillons après traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### **IV.5 Analyse des échantillons par microscope optique**

Nous nous sommes intéressées de voir la morphologie des grains. Pour cela, on a utilisé un microscope optique Ken-a-vision, KNOWLEDGE THROUGH VISION 3.0.

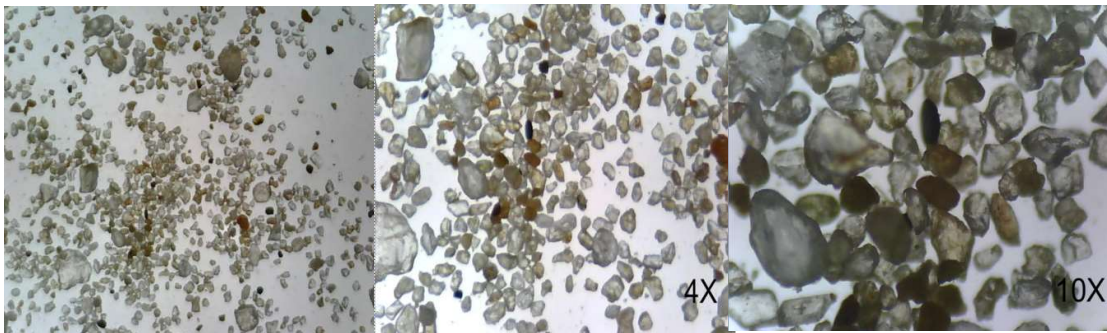
##### 1- Echantillon 01

Pour le premier échantillon (01) avant traitement chimique :



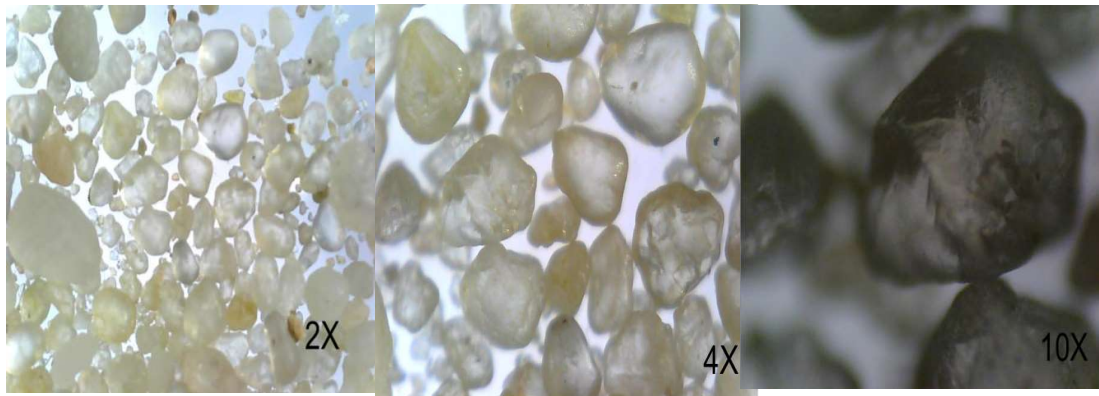
**Figure IV.4** Images de l'échantillon (01) avant traitement chimique

Après traitement HCl :



**Figure IV.5** Images de l'échantillon (01) après traitement chimique avec HCl

Après traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



**Figure IV.6** Images de l'échantillon (01) après traitement chimique avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

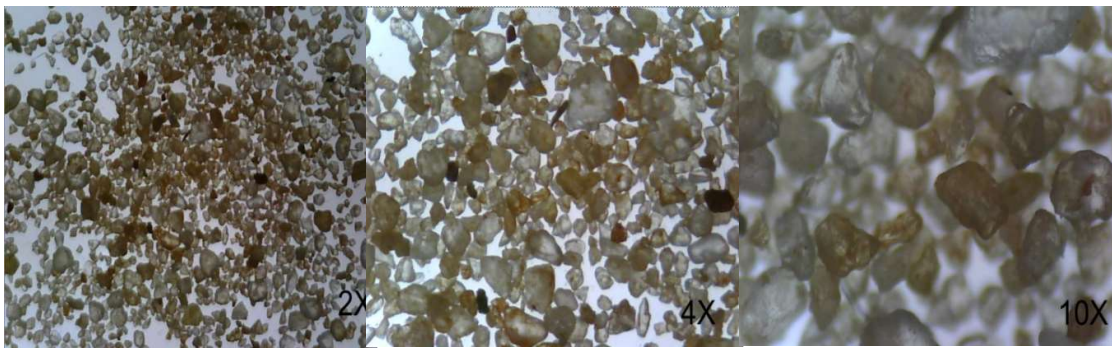
2- Echantillon 02

Pour le premier échantillon (02) avant traitement chimique :



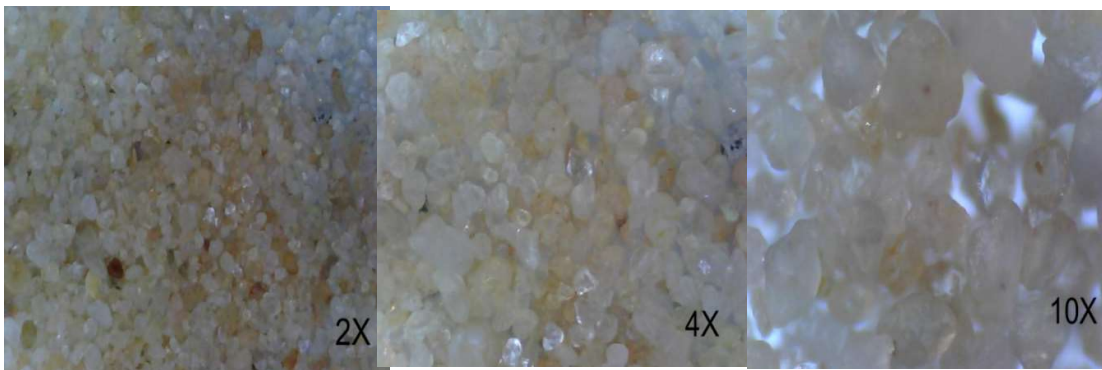
**Figure IV.7** Images de l'échantillon (02) avant traitement chimique

Après traitement HCl :



**Figure IV.8** Images de l'échantillon (02) après traitement chimique avec HCl

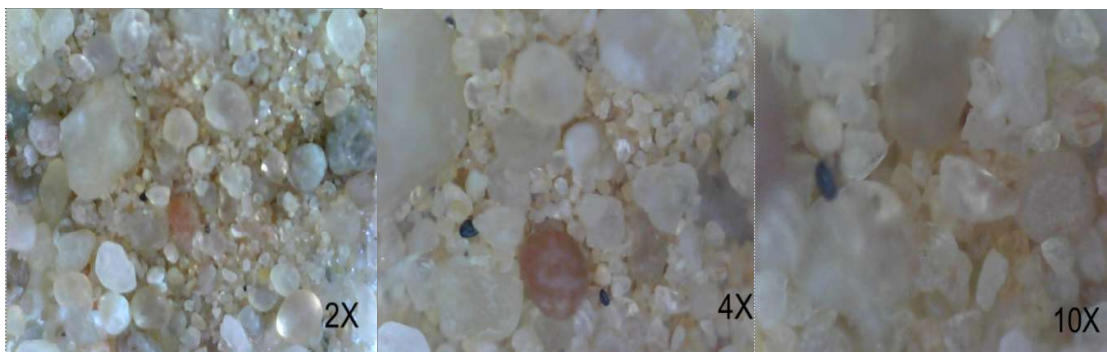
Après traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



**Figure IV.9** Images de l'échantillon (02) après traitement chimique avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

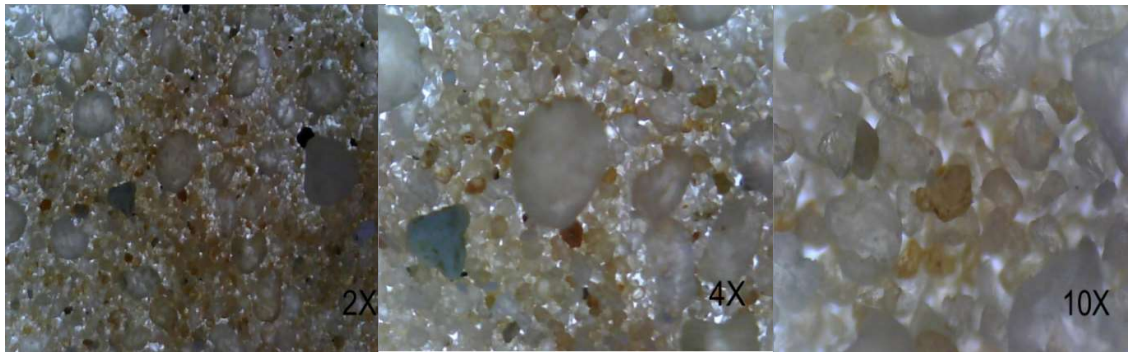
3- Echantillon 03

Pour le premier échantillon (03) avant traitement chimique :



**Figure IV.10** Images de l'échantillon (03) avant traitement chimique

Après traitement HCl :



**Figure IV.11** Images de l'échantillon (03) après traitement chimique avec HCl

Après traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



**Figure IV.12** Images de l'échantillon (03) après traitement chimique avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

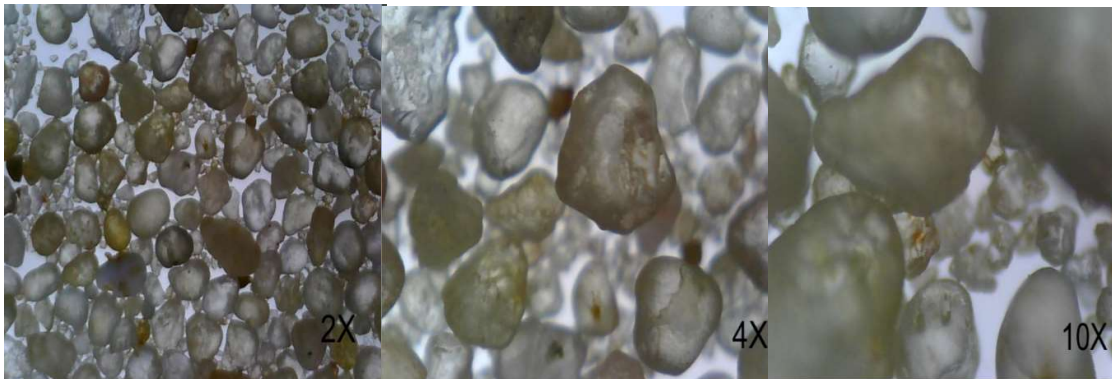
4- Echantillon 04

Pour le premier échantillon (04) avant traitement chimique :



**Figure IV.13** Images de l'échantillon (04) avant traitement chimique

Après traitement HCl :



**Figure IV.14** Images de l'échantillon (04) après traitement chimique avec HCl

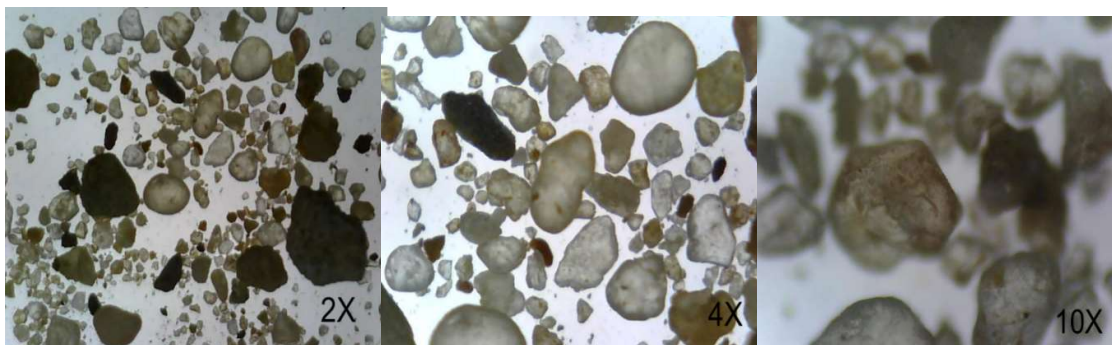
Après traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



**Figure IV.15** Images de l'échantillon (04) après traitement chimique avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

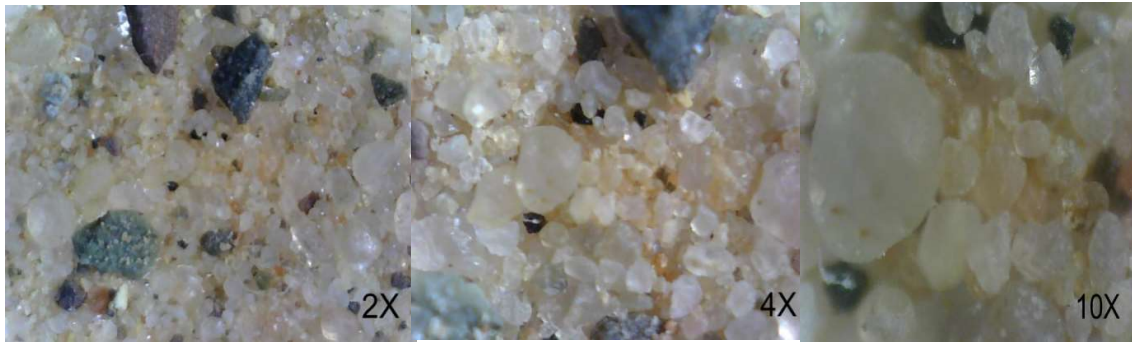
5- Echantillon 05

Pour le premier échantillon (05) avant traitement chimique :



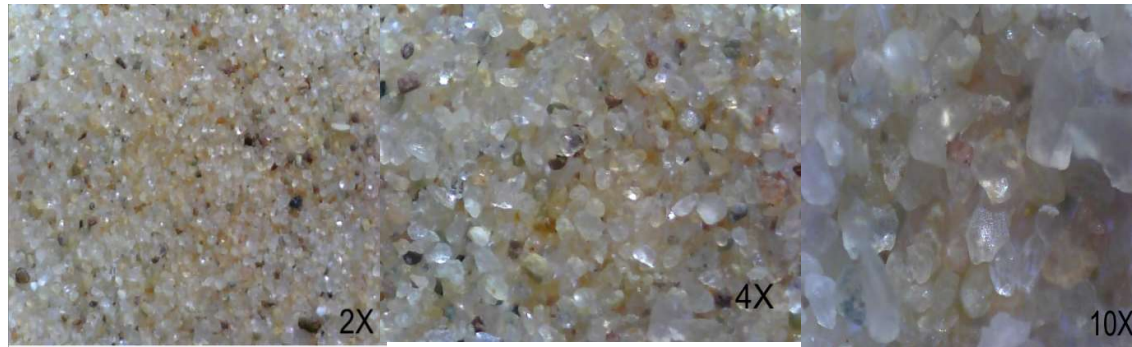
**Figure IV.16** Images de l'échantillon (05) avant traitement chimique

Après traitement HCl :



**Figure IV.17** Images de l'échantillon (05) après traitement chimique avec HCl

Après traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



**Figure IV.18** Images de l'échantillon (05) après traitement chimique avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

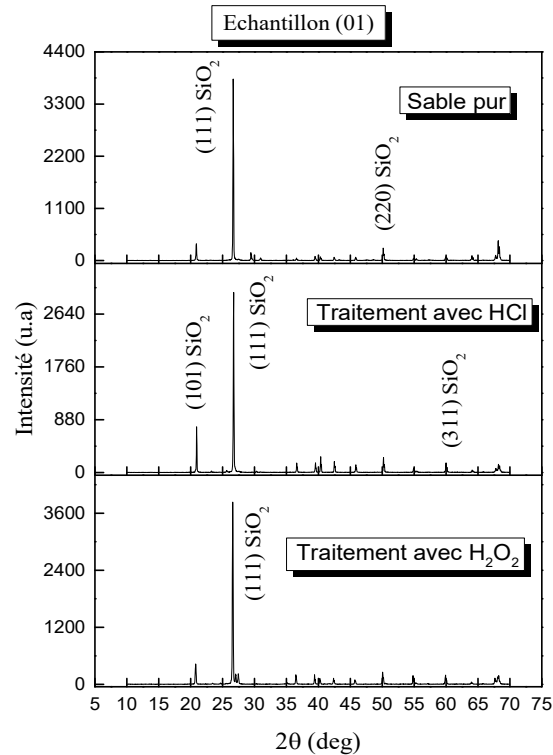
## IV.6 Etude physique du sable

### IV.6.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée, afin d'identifier les phases cristallines et l'orientation des grains. Les mesures DRX des poudres ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre PROTO Benchtope poudrer diffractometer. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK $\alpha$ , ayant une longueur d'onde de 1.542 Å, avec une tension d'accélération de 30kV et un courant de 40 mA. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre (I =30 mA et V = 40 KV) en utilisant la radiation K $\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,54056$  Å. Le balayage a été fait entre  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ , avec un angle d'incidence  $\theta = 0.5^\circ$  et un pas de déplacement de  $0.05^\circ$  avec un temps de 0.6s.

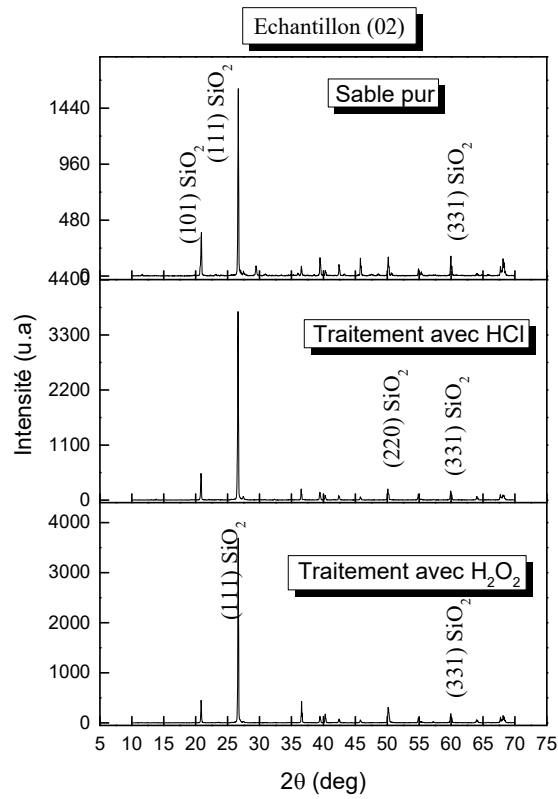


La figure IV.19, illustre la superposition des diagrammes de diffraction des RX de l'échantillon (01) à différent état pur, traité avec HCl et attaqué avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les diagrammes de diffraction, présentent des raies de diffraction avec une orientation (111) dominante des grains du SiO<sub>2</sub>. Avec d'autres moins intenses (220), (101) et (311). Après attaque avec eau oxygéné l'intensité du pic (111) varie de 3300 à 3600 (u.a).



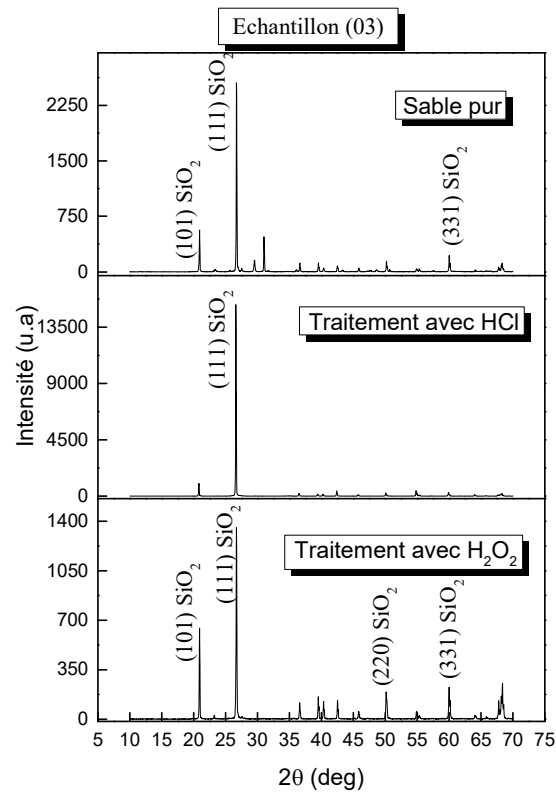
**Figure IV.19** Diagramme de diffraction de l'échantillon (01) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La figure IV.20 illustre les diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon (02) pur, traité avec HCl et attaqué par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La présence de plusieurs raies de diffraction sont celles caractéristiques des phases SiO<sub>2</sub> pour différents orientations (111), (101), (220) et (311).



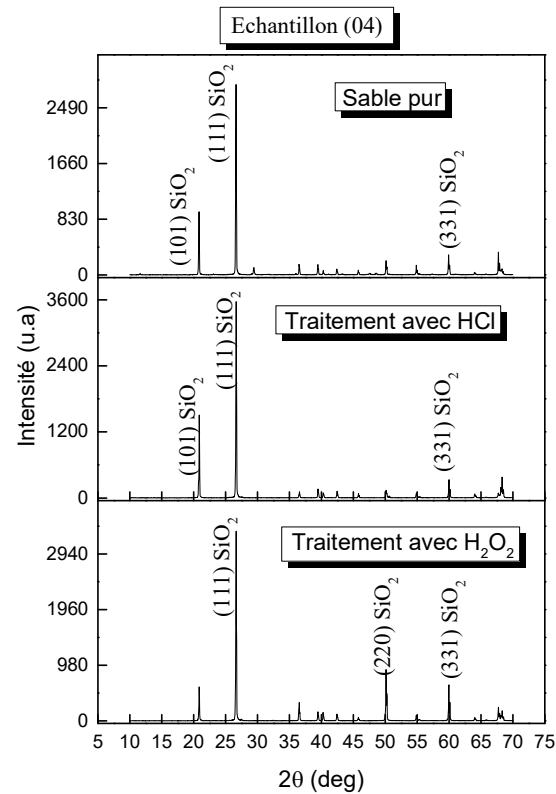
**Figure IV.20** Diagramme de diffraction de l'échantillon (02) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La figure IV.21 illustre l'évolution des diagrammes des rayons X de l'échantillon (03) de sable pur, traité avec HCl et attaqué par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent qu'il y a formation de plusieurs phases et différentes orientations ; ce qui veut dire que nos échantillons ont une structure poly cristalline. La phase dominante est SiO<sub>2</sub> avec une orientation intense (111).



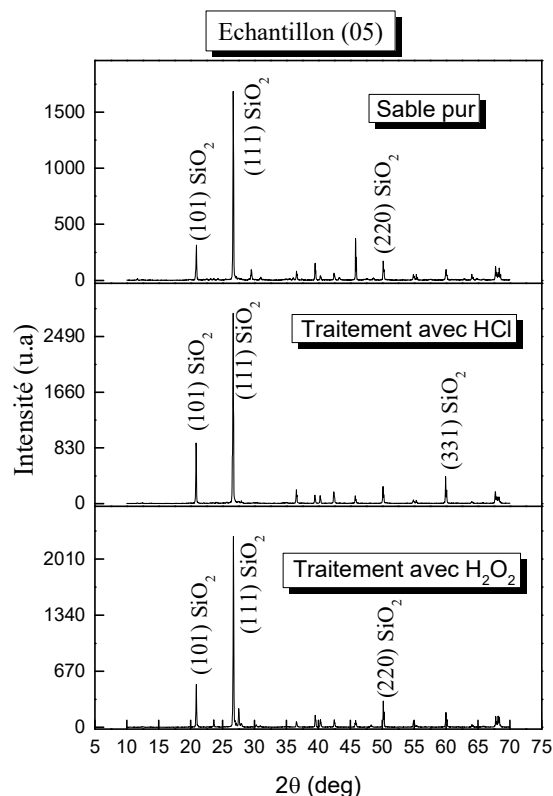
**Figure IV.21** Diagramme de diffraction de l'échantillon (03) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure IV.22) indiquent l'évolution structurale des poudres de sable pur, traité avec HCl et attaqué avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ils montrent que les poudres traitées se cristallisent avec la présence de plusieurs raies de diffraction situées à 2θ(°): 21.44, 27.67, correspondent aux plans : (101), (111) qui sont attribués à la phase SiO<sub>2</sub>.



**Figure IV.22** Diagramme de diffraction de l'échantillon (04) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La figure IV.23 illustre les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres du sable pur, traité avec HCl et attaqué avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La présence de plusieurs raies de diffraction sont celles caractéristiques de la phase SiO<sub>2</sub>. Aussi, une élévation de l'intensité des pics en fonction du sable traité avec HCl. Cette évolution se traduit par une augmentation de l'intensité diffractée des plans (111) et (101) de SiO<sub>2</sub>, couplée à une diminution de l'intensité diffractée du plan (220).



**Figure IV.23** Diagramme de diffraction de l'échantillon (05) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement  $\text{H}_2\text{O}_2$

#### IV.6.2 Analyse des Spectres infrarouge

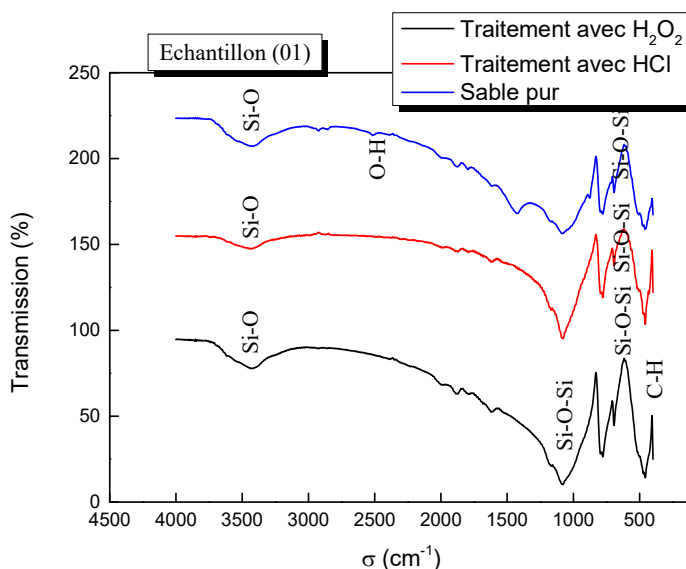
La spectrométrie Agilent technologie infrarouge cary 660 à transformée de Fourier (FTIR, Fourier Transform InfraRed) nous a permis d'analyser les propriétés chimique des pastilles en KBR par transmission. Cette technique spectrométrique est basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et à l'analyser.

Dans le cas présent, les spectres ont été analysés dans une gamme spectrale s'étendant de  $(4000 \text{ cm}^{-1})$  à  $(500 \text{ cm}^{-1})$ . L'énergie des photons émis dans cette gamme n'est pas suffisante pour produire des transitions électroniques au sein des matériaux, mais elle peut induire l'excitation des liaisons chimiques entre les atomes. Ainsi, les photons infrarouges incidents seront absorbés lorsque l'énergie qu'ils véhiculent correspond à l'énergie d'excitation d'une liaison atomique du matériau, laquelle est fonction de l'environnement chimique des liaisons, de la masse des atomes mis en jeu ainsi que de la nature des liaisons. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de modes d'excitation permettant d'identifier les liaisons chimiques caractéristiques du matériau. Ces modes d'excitation peuvent être calculés

à l'aide de la « théorie des groupes » et sont aussi répertoriés dans des tables, facilitant ainsi l'identification des liaisons chimiques.

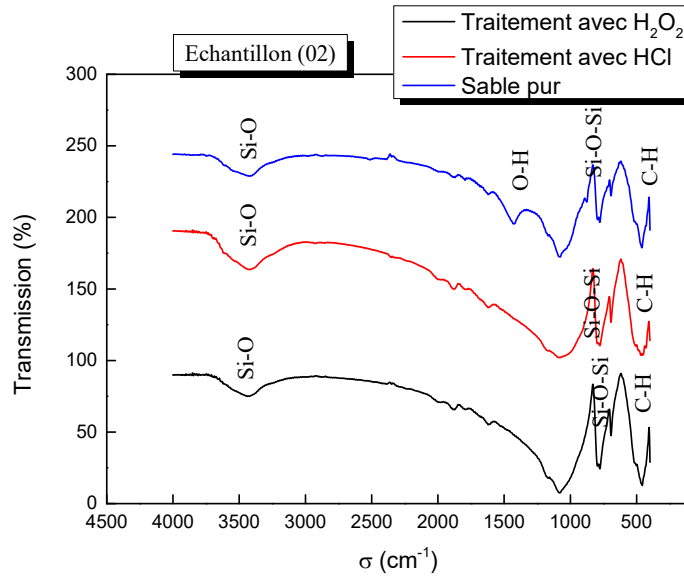
La plus part des fréquences et vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

La figure IV.24 illustre les spectres infrarouges des poudres de l'échantillon (01). Les spectres présentent une première bande au voisinage de  $1500\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O, tandis que la bande à  $1050\text{ cm}^{-1}$  est octroyée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si, alors que la bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si. Une bande est située autour de  $500\text{ cm}^{-1}$  concordent aux vibrations de déformation CH.



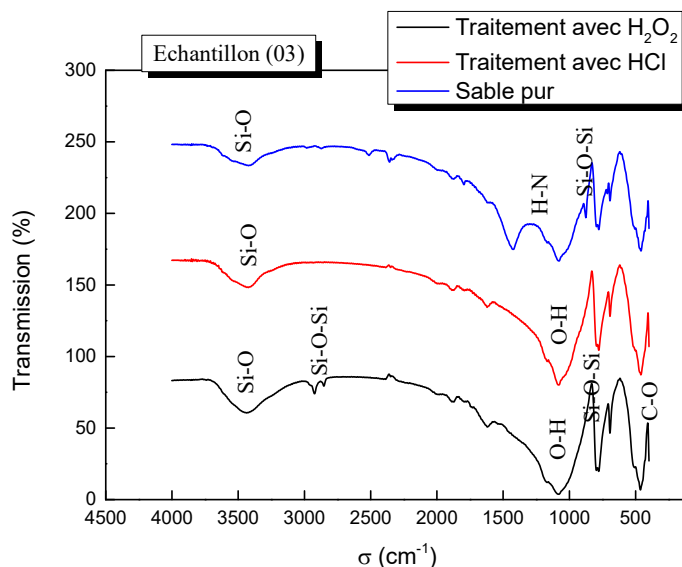
**Figure IV.24** Diagramme de spectroscopie Infrarouge de l'échantillon (01) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La Figure IV.25 montre les spectres infrarouges des poudres de sable pur, traité par HCl et attaqué par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pour le échantillon (02), les spectres obtenus présentent des bandes de vibration qui sont situées entre  $3400\text{ cm}^{-1}$ , correspondant essentiellement aux modes de vibrations attribués aux groupements Si-O, une bande située à  $1300\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration d'élongation des groupes O-H absorbés à la surface et finalement deux autres bandes se trouvant autour de  $620\text{ cm}^{-1}$  et  $415\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations de déformation C-H [34-36].



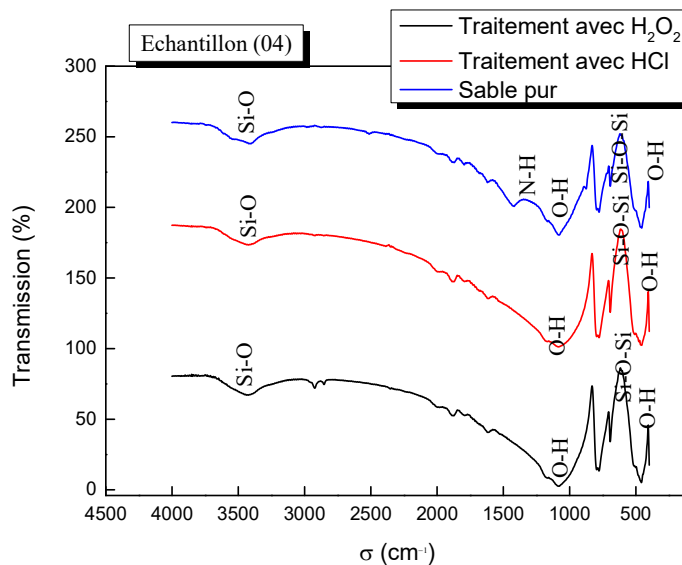
**Figure IV.25** Diagramme de spectroscopie Infrarouge de l'échantillon (02) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La figure IV.26 correspond à l'échantillon (03). Il y a plusieurs bandes de vibration. La bande au voisinage de 1070 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation des liaisons O-H, la bande à 466 cm<sup>-1</sup> correspond au mode de déformation C-O et la bande située à 820 cm<sup>-1</sup> caractéristique du mode longitudinal optique, correspondant à la liaison Si-O-Si [37-42].



**Figure IV.26** Diagramme de spectroscopie Infrarouge de l'échantillon (03) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

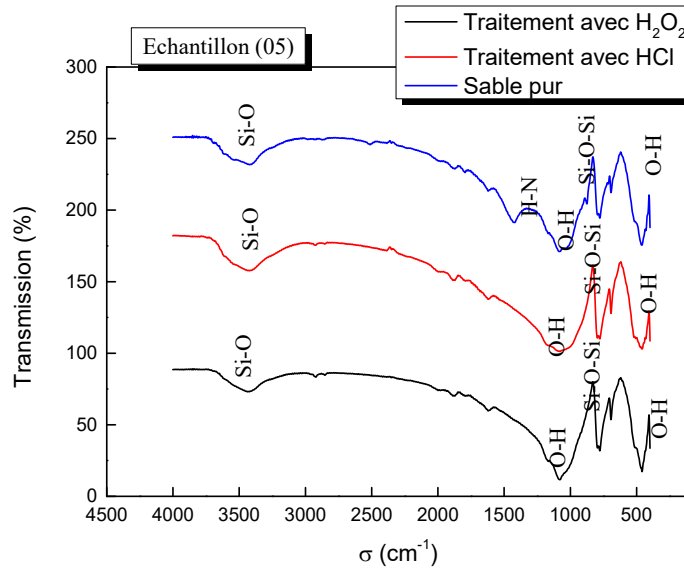
La figure IV.27 montre les spectres IR de l'échantillon (04) même illustration que les autres échantillons. Ces spectres exposent l'ensemble de modes de vibration observés dans les deux cas précédents. Il est indispensable de noter que la forte intensité d'absorption observée dans les cas de l'échantillon traité est due essentiellement à la quantité importante des groupements organiques résiduelles.



**Figure IV.27** Diagramme de spectroscopie Infrarouge de l'échantillon (04) sans traitement chimique, avec traitement HCl et avec traitement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



La figure IV.28 montre la superposition des diagrammes de la transmission infrarouge de l'échantillon (05). Même forme des spectres avec ceux traités précédemment.



**Figure IV.28** Diagramme de spectroscopie Infrarouge de l'échantillon (05) sans traitement chimique, avec traitement  $\text{HCl}$  et avec traitement  $\text{H}_2\text{O}_2$

## **Conclusion générale**

Le grand sud Algérien alterne entre paysages volcaniques (massif du Hoggar) et lunaires (Tassili N'Ajjer), plaines des pierres et (les Regs) et plaines de sable (les Ergs) d'où jaillissent parfois de superbes oasis. Ces dunes de sable contiennent des teneurs importantes en silice, qui est utilisée dans différents domaines industriels tels que l'industrie du verre, des peintures, des micros électroniques et l'industrie photovoltaïque ... etc.

Dans ce travail, nous avons analysé des poudres de sable pur, traité avec HCl et attaqué par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nous avons mis en évidence l'influence du traitement chimique sur la teneur de la silice.

L'analyse par diffraction X des poudres montre que nos échantillons se cristallisent dans des structures poly-cristallines avec une teneur intense de la phase SiO<sub>2</sub>. Nous observons l'apparition des raies de diffraction qui correspondent à la phase silice dont l'orientation dominante est (111). Pour l'analyse par spectroscopie, les vibrations des molécules Si-O et Si-O-Si sont dominantes.

## Référence

- [1] E. Fremy, Encyclopédie chimique: Applications de chimie inorganique, Dunod, (1884).
- [2] J. C. Taylor, et C. E. Matulis "Absorption contrast effects in the quantitative XRD analysis of powders by full multiphase profile refinement." Journal of Applied Crystallography, 14-17(1991).
- [3] D. K. Smith, "Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods " Powder Diffraction 12(4): 200-227(1997).
- [4] Boudlal Omar, Thèse de doctorat présentée, université Mouloud Mammeri de TiziOuzou « étude expérimentale du comportement mécanique des fines dans la stabilité des talus et des fondations»(2013).
- [5] <https://construction-maison.ooreka.fr/astuce/voir/617185/>
- [6] <http://www.groupes.polymtl.ca/g1q1100/Sables/>
- [7] <http://www.fediex.be/upload/files/Etude%20sable>
- [8]<http://www.sibelco.fr/item.img/medias/images/>
- [9] <http://portail.cder.dz/spip.php?article172>
- [10] [http://www.mi-france.fr/doc/01\\_FR\\_Silice\\_fact\\_sheet](http://www.mi-france.fr/doc/01_FR_Silice_fact_sheet)
- [11] Nakousse Mohamed, Thèse de magister présentée, université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, «Elaboration du silicium à partir du sable du désert Algérien» (2013).
- [12] J-C Anglezio, Thèse de doctorat : « Etude du silicium de qualité métallurgique, Définition des nuances les mieux adaptées à la synthèse des silicones », université de Paris-sud (1991).
- [13] D. C. Lynch, "Physical chemistry of silicon production: phosphorus in the arc furnace and catalytic elements in the Rochow process", Silicon for the chemical industry VII, (2004)
- [14] Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo et T. Nozaki : Concentration, solubility, and equilibrium distribution coefficient of nitrogen and oxygen in semiconductor silicon. Journal of The Electrochemical Society (1973).
- [15] J.C. Brice: Properties of Crystalline Silicon, volume 20. INSPEC, Melting points of Si (1999).
- [16] K. Yanaba, Y. Matsumura, T. Narushima et Y. Iguchi: Effect of alloying elements on the carbon solubility in liquid silicon equilibrated with silicon carbide. Mat.Trans. JIM, (2009).

- [17] G. Davies et R. C. Newman : "Carbon in Monocrystalline Silicon." Handbook of Semiconductors. Elsevier Science, (1999).
- [18] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00829455>
- [19] C. J. Brinker and G. W. Scherer. Sol Gel Science, Academic Press, San Diego, (1990).
- [20] S. Rabaste, Thèse doctorat, Claude Bernard Lyon1 (2003)
- [21] W. Kaiser et C.D. Thurmond, Nitrogen in silicon. journal of applied physics, (1959).
- [22] L.F. Old\_eld. The differential thermal analysis of simple glass batch reactions. Symposium sur la fusion du verre, Bruxelles, pages 383,412, (1958).
- [23] F.W. Wilburn and C.V. Thomasson, The application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to the study of reactions between glass-making materials. Journal of the Society of Glass Technology, (1958).
- [24] R. Harrington, J. Hutching, and J. Sherman. Advances in Glass Technology, New York, (1962).
- [25] A. K. Nandi and J. Mukerji, Reaction of silica with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and with the eutectic and double carbonate of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CaCO}_3$ , ICG Congres, (1986).
- [26] Jong-Wan Kim, Yong-Deuk Lee, and Hae-Geon Lee, Decomposition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  by interaction with  $\text{SiO}_2$  in mold flux of steel continuous casting. ISIJ international, (2001).
- [27] Michael D Dolan and Scott T Misture. Kinetics of glass batch reactions. Glass technology, (2007).
- [28] T. Moriya and T. Sakaino, On the rate of solid reaction in the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{SiO}_2$  system. Tokyo Inst. Tech. Series, (1955).
- [29] Benahmed Benabdallah Nadia, propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe, université Abou bekr Belkaid-Tlemcen, (2006).
- [30] Article de la Vigie Optoélectronique de l'Agence pour la Diffusion de l'Information (VOADI) technologique (Adit), numéro 116, (2006).
- [31] J. D. Birchall, The role of silicon in biology. Chemistry in Britain: 141- 144 (1990).
- [32] G. Bendz, I. Lindqvist , Biochemistry of Silicon and Related Problems, 40th Nobel Symposium Plenum Press, New York (1977).
- [33] C. Dumay, —Etude de l'affinage oxydant du silicium métallurgique et des ferrosiliciums, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995.
- [34] [http://ipn2.epfl.ch/LNS/lectures/solid/cours/Appendice\\_A](http://ipn2.epfl.ch/LNS/lectures/solid/cours/Appendice_A).

- [35] M. Mokhtarimehr and all. Super-hydrophilic property of vanadium doped TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sol-gel derived thin film, *Thin Solid Films* (2013).
- [36] A.K. Bhosale and all. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 781-787 (2010).
- [37] A. Adamczyk and all. *Spectrochimica Acta Part A* 89 11- 17 (2012).
- [38] T.T.V. TRAN. Vitroceramiques nano-structures SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> sous forme de monolithes, l'universite lille 1 sciences et technologies (2011).
- [39] C.W. Tang. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TGMS. *Thermochimica Acta* 473 68-73(2008).
- [40] E. Barrera and all. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 387-398(2003).
- [41] T. Huang and all. *Surface & Coatings Technology* 213 126-132(2012).
- [42] C.C. Stanescu, SiO<sub>2</sub> sur silicium, comportement sous irradiation avec des ions lourds, thèse de l'UNIVERSITE de CAEN, (2002).