



Elaboration et caractérisation des supports plans à base d'argile (Rhassoul) pour membranes minérales (Preparation and characterization of supports plans from the (Rhassoul) Clay for mineral membranes)

O. Qabaqous¹, N. Tijani², M. Naciri Bennani¹, A. El Krouk²

1- Équipe Matériaux et Catalyse Appliqués, Laboratoire de Chimie -Biologie Appliquées à l'Environnement, Faculté des Sciences, BP 11201 Zitoune Meknès Maroc

2- Equipe Matériaux Membranes et Procédés de Séparation, Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Faculté des Sciences, BP 11201 Zitoune Meknès Maroc

Received 7 Dec 2013, Revised 16 July 2014, Accepted 17 July 2014

*Corresponding Author. E-mail: qomar2010@gmail.com; Tel: (+212 6 76 59 72 91)

Résumé

L'accroissement des activités industrielles engendre l'émission dans le milieu naturel de divers effluents toxiques qui présentent un danger pour l'écosystème. Par conséquent, leur élimination est devenue une priorité et constitue actuellement un enjeu et une préoccupation majeure pour les scientifiques. Dans ce contexte nous avons orienté nos recherches vers l'élaboration de membranes de filtration à base d'Hydroxydes Doubles lamellaires « HDLs ». Nous avons dans un premier temps entamés notre travail, objet de la présente étude, par la préparation et la caractérisation de supports sous forme de pastilles céramiques poreuses en argile de Rhassoul. Ces pastilles frittées à 900°C présentent des diamètres moyens de pores de 1,2 à 5 µm, ce qui laisse envisager leurs utilisations comme supports de membranes de microfiltration et d'ultrafiltration. A cet effet, trois types de supports ont été élaborés RS (Rhassoul brute), RA (Rhassoul + Amidon) et RC (Rhassoul + Charbon actif) et ont été testés dans la perméation à l'eau pour leurs utilisations comme supports de membranes. Les supports à base de charbon présentent un flux plus important qu'avec l'amidon.

Mots clés: Rhassoul; filtration; microfiltration; support de membrane.

Abstract

The development of industrial activity causes the emission of various toxic effluents in the environment which pose a threat to the ecosystem. Therefore, their elimination has become a priority and constitutes currently a major preoccupation for scientists. In this context we have focused our research to the development of filtration membranes based on layered double hydroxides "LDHs". We initially started our work by the preparation and characterization of porous ceramic support of Rhassoul clay. These have average pore diameters of 1.2 to 5 microns which can be used in microfiltration and ultrafiltration membranes. Three types of supports were developed using two organic additives (Natural Rhassoul: RS, Rhassoul + amidon: RA and Rhassoul + activated carbon: RC). These based carbon supports presents a much more important flux than amidon supports.

Keywords: Rhassoul ; filtration, microfiltration, membrane support.

1. Introduction

Les techniques membranaires sont utilisées dans de nombreuses applications, notamment dans le traitement des eaux. La gamme des technologies membranaires disponible permet la séparation d'entités dont les tailles varient de 1000 à 0,001µm c'est-à-dire depuis des macroparticules jusqu'aux ions métalliques. Ces technologies concernent la filtration, la microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration.

Actuellement, l'utilisation des membranes organiques est plus développée, mais les membranes en céramique présentent un certain nombre d'avantage, telle qu'une meilleure résistance mécanique, thermique et chimique [1]. Ces membranes peuvent être obtenues en utilisant la configuration multicouche asymétrique où les différentes couches sont appliquées sur un support macroporeux qui offre une résistance mécanique suffisante. Différents types de supports inorganiques sont actuellement utilisés et aussi disponibles sur le marché comme l'alumine (Al₂O₃), les aluminosilicates et le carbone [2, 3, 4]. Cependant, ceux à base d'argile restent moins exploités. Pour cela, nous avons orienté nos recherches vers l'élaboration de supports plans à base d'argile de Rhassoul pour éventuellement un dépôt membranaire avec des Hydroxydes Doubles Lamellaires « HDLs ».

D'autre part, la matière première utilisée (le Rhassoul) est abondante au Maroc et permet donc d'obtenir des supports à bas coût.

Dans la première partie de ce travail, nous allons présenter les résultats concernant la caractérisation de Rhassoul puis les étapes d'élaboration des supports. La seconde partie portera sur l'application de ces supports dans des testes de perméation à l'eau.

2. Matériels et Méthodes

2.1 Matière première

L'argile utilisée dans cette étude est un Rhassoul de commerce sous le nom «Rhassoul Chorafa Al Akhdar». Il correspond au produit naturel concassé sans aucun traitement et séché à 100°C pour éliminer l'eau faiblement liée, puis broyé et tamisé en utilisant des tamis normalisés selon AFNOR. Seuls les agrégats de diamètre compris entre 250 et 315 µm ont été retenus.

2.2 Instruments de caractérisation

La caractérisation texturale du Rhassoul, traité dans une solution de HNO₃ (1N) pendant 24 heures, est effectuée par la méthode BET à l'aide d'un appareil Micromeritics Asap2010.

L'analyse par diffraction aux rayons X a été effectuée sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1800 (raie K α de cuivre $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, 40Kv 20mA) disponible dans notre laboratoire.

Les spectres Infrarouge de la poudre d'argile dispersée dans KBr, ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type JASCO 4000, dans l'intervalle 4000-400 cm⁻¹.

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée à l'aide d'un analyseur thermique de type Microbalance 2960 SDT V3.0F, dans la gamme de température 21°C à 800°C, sous air avec une vitesse de chauffe de 1°C/min.

2.3 Préparation des supports céramiques

Les différents supports ont été obtenus en faisant varier les pourcentages massiques des adjuvants organiques. On notera par (RC) les supports du Rhassoul avec du charbon actif et par (RA) ceux avec l'amidon. Des pastilles de 4 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur ont été obtenues à l'aide d'une pastilleuse sous un poids de 15 à 20 tonnes. Les pastilles élaborées sont frittées dans un four à moufle selon un programme de chauffe sur la base de l'analyse thermogravimétrique [8].

2.4 Test de perméation à l'eau

Les tests de perméation ont été effectués sur les différents supports élaborés en suivant l'évolution du flux en fonction du temps à l'aide d'un pilote de filtration conçu et réalisé dans notre laboratoire. Ce pilote est constitué d'une cuve, d'une pompe de circulation et d'un module porte échantillon. Le circuit fermé est équipé de deux vannes pour mesurer la pression. Dans cette étude, la pression de circulation du liquide est de 1 bar [13].

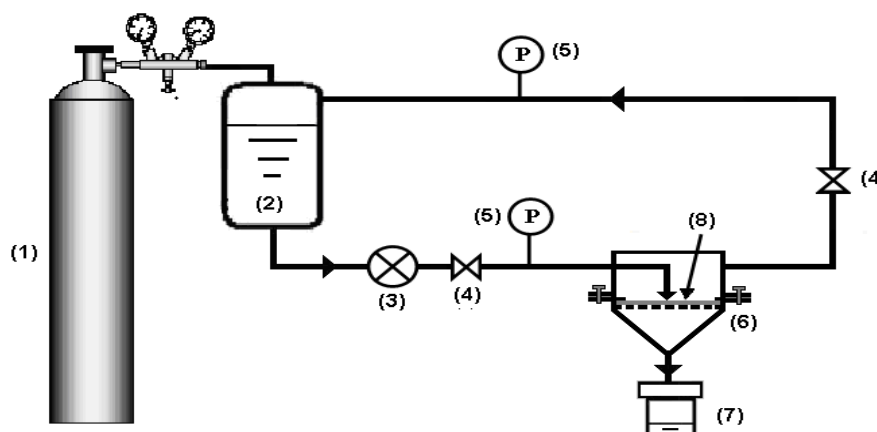


Figure 1 : Schéma du pilote de laboratoire (1 : bouteille de N₂, 2 : cuve de solution, 3 : pompe, 4 : vanne, 5 : manomètre, 6 : module porte échantillon, 7 : filtrat et 8 : support).

3. Résultats et Discussion

3.1. Isotherme adsorption / désorption d'azote à 77K

La figure2 présente l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K du Rhassoul utilisé. Elle montre que l'isotherme obtenue est de type IV, selon la classification IUPAC, caractéristique des solides mésoporeux. On observe une hystérésis de type H3 caractéristique des solides poreux dont la taille, la répartition et la forme des

pores ne sont pas uniformes et indique la présence probable d'agrégats de particules en forme de plaquettes. La surface spécifique obtenue par la méthode BET [11] est de $296 \text{ m}^2/\text{g}$.

La distribution des diamètres des pores (Fig.3) a été obtenue en utilisant la méthode BJH en se basant sur une analyse discrète de la branche de désorption de l'isotherme. Elle montre que les diamètres des pores varient entre 34 \AA et 124 \AA avec un maximum vers 73 \AA , ce qui indique une structure mésoporeuse [12].

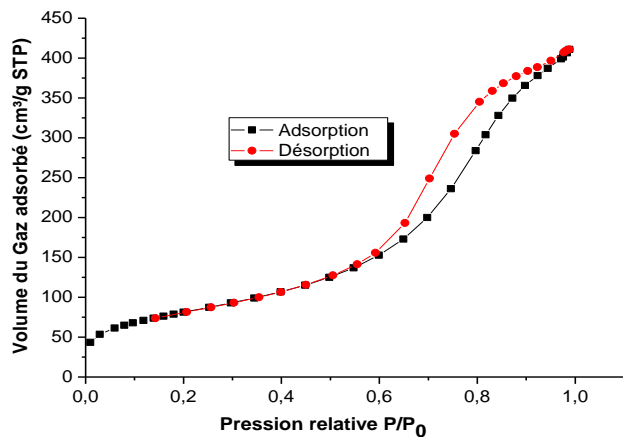


Figure2 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K du Rhassoul.

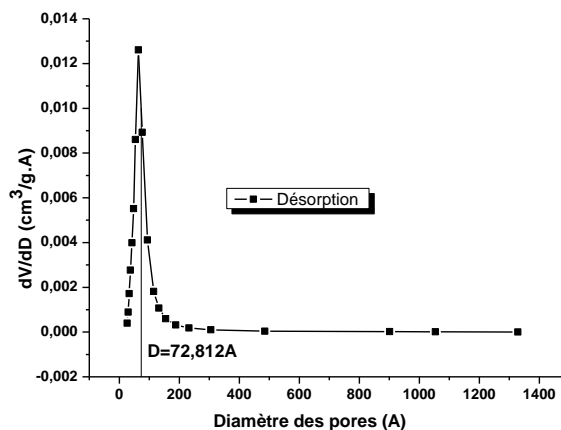


Figure3 : Distribution des diamètres des pores du Rhassoul.

3.2 Analyse par DRX

Le diffractogramme du Rhassoul non traité (figure 4) montre :

- Des raies à $2\theta = 5,44^\circ, 11,56^\circ, 19,52^\circ, 29,02^\circ, 34,76^\circ,$ et $50,1^\circ$ caractéristiques de la phase stevensite ;
- Des raies à $2\theta = 30,78^\circ, 35,9^\circ, 40,98^\circ,$ et $43,26^\circ$ caractéristiques de la phase dolomite ;
- Des raies à $2\theta = 20,64^\circ, 26,58^\circ,$ et $51,30^\circ$ caractéristiques de la phase quartz.

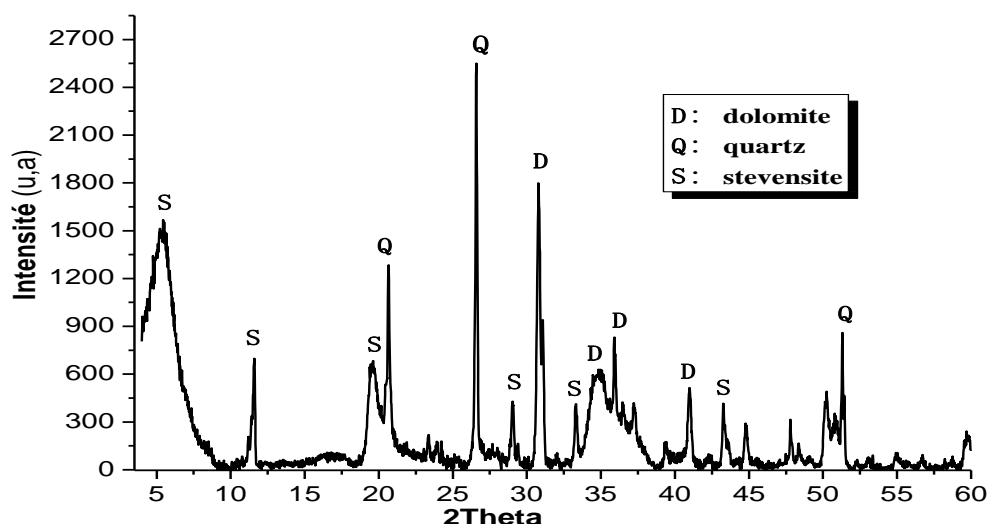


Figure 4 : Diffractogramme du Rhassoul brute, (S: stevensite; D: dolomite; Q: quartz).

On note que la stevensite, pôle magnésien de la série des smectites, constitue la phase argileuse majoritaire avec la présence de la silice libre sous forme de quartz (Q) et de la dolomite (D) en faible quantité. Ces résultats sont en bon accord avec la composition chimique du support d'argile utilisé [5] (Tableau 1).

Tableau 1 : Composition chimique du Rhassoul brute [5]

oxydes	% en oxyde
SiO ₂	58,38
Al ₂ O ₃	2,21
Fe ₂ O ₃	0,89
FeO	0,22
TiO ₂	0,17
CaO	2,21
MgO	25,75
Na ₂ O	0,53
K ₂ O	0,67
MnO	<0,01
P ₂ O ₅	0,02
Perte en Feu	8,65
Total	99,7

3.3 Analyse IR

La figure 5 montre le spectre infra-rouge du Rhassoul brute.

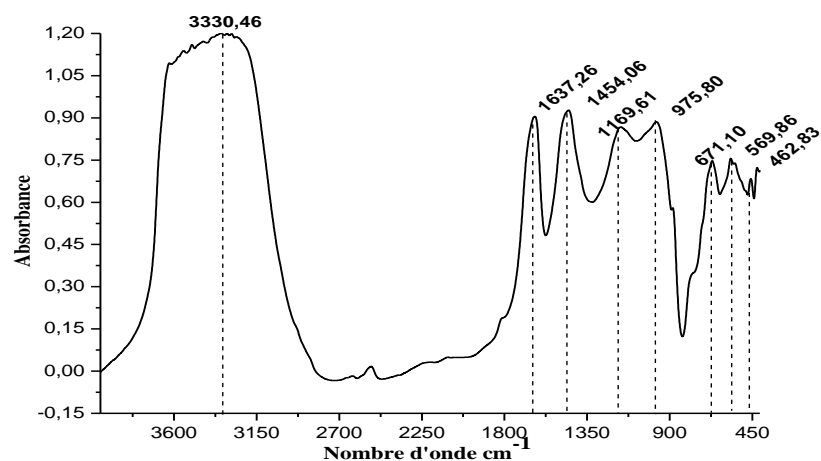


Figure 5 : spectre infrarouge du Rhassoul brute

Les principales bandes d'absorption relevées sur le spectre sont données dans le Tableau 2:

Tableau 2 : Principales bandes d'adsorption IR du Rhassoul brute [6, 7]

Fréquence en cm ⁻¹	Attributions
3330	Vibrations d'élongation des groupements hydroxyles O-H
1637	Vibration de déformation des molécules d'eau
1454	Vibrations dues à la présence des carbonates
1169	Vibrations d'élongation asymétrique de SiO ₂
975	Vibrations de déformations (CO ₃) et Al ₂ OH
675, 569 et 462	Vibrations de déformation de la liaison Si-O-Si

3.4 Analyse thermique ATD/ATG

Les courbes ATD et ATG du Rhassoul utilisé, sont donnés sur la Figure 6.

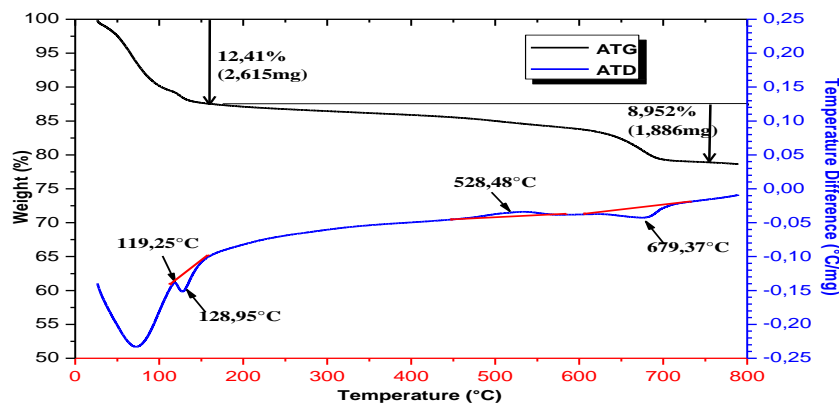


Figure 6 : Courbes ATG et ATD du Rhassoul brute

La courbe ATG montre deux pertes de masse importantes :

- La première perte de 12,41%, s'étalant jusqu'à 130°C, correspond à l'élimination de l'eau adsorbée en surface et entre les feuillets de l'argile.
- La deuxième perte (8,95%) intervient vers 680°C et correspond à la décomposition des groupements hydroxyles et des carbonates.

L'analyse thermique différentielle ATD présente trois pics endothermiques et un autre exothermique :

- Un premier pic endothermique à 70,7°C due au départ de l'eau de surface ;
- Un deuxième pic endothermique à 128,95°C due au départ de l'eau de structure ;
- Un troisième pic, large et asymétrique, vers 679°C, correspond à la décomposition des carbonates mixte de magnésium et de calcium (dolomite) [5] ;
- Le pic exothermique vers 528,48°C correspond à la transformation allotropique de la stevensite en enstatite, car l'ATG ne présente aucune prise de poids.

Cette transformation structurale stevensite en enstatite est représentée par la réaction [10] :



3.5 Filtration membranaire

Les Figures 7 et 8 donnent l'évolution du flux en fonction du temps pour les différents supports élaborés avec (CA : Rhassoul+charbon actif, RA : Rhassoul+Amidon) ou sans adjuvant.

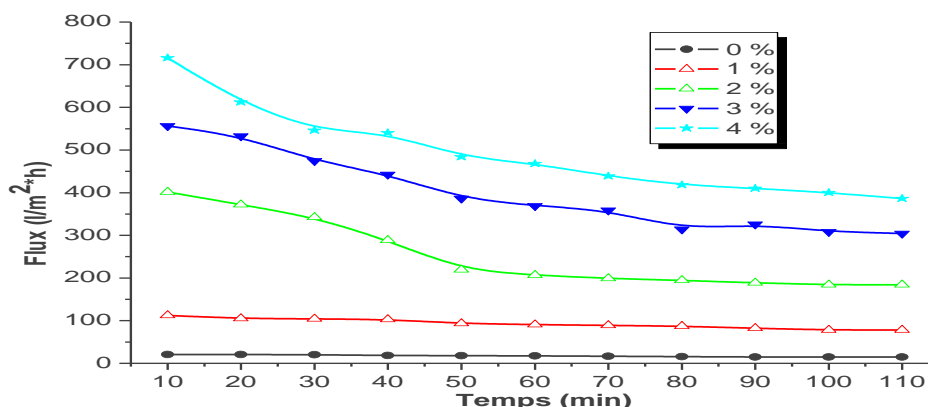


Figure 7: Evolution des débits en fonction du temps pour les supports élaborés avec les différents pourcentages du charbon actif.

On constate que dans tous les cas, le flux diminue en fonction du temps. Cette diminution est plus prononcée pour les supports avec 2, 3 et 4% d'adjuvant dans le cas du charbon actif et 10, 15 et 20 % dans le cas de l'amidon. Ceci peut être dû au colmatage des pores par la matière en suspension dans le liquide [9]. Lorsque le pourcentage en charbon actif augmente, le flux passe de 100 (1%) à 750 l/m².h (4%). Dans le cas de l'amidon, ce flux passe de 190 pour 5% à 600 l/m².h pour 20% d'adjuvant.

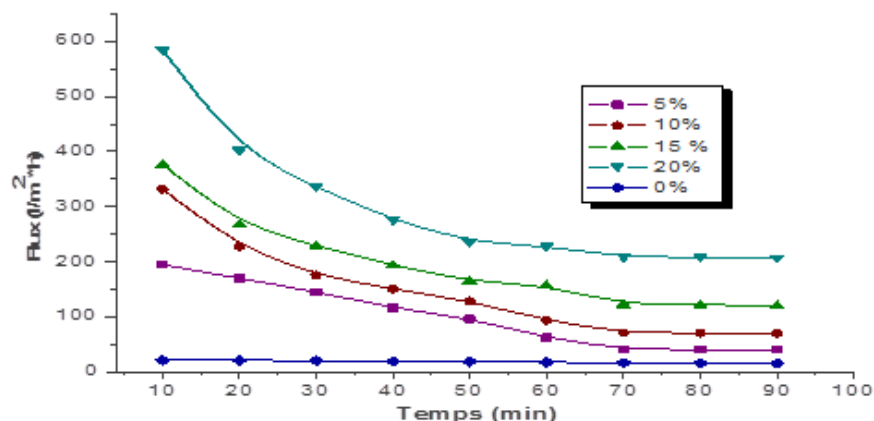


Figure 8 : Evolution du flux en fonction du temps pour les supports élaborés avec les différents pourcentages d'amidon.

Ce phénomène peut être expliqué par le rôle de l'adjuvant qui conduit à une meilleure distribution de la porosité lors du frittage et par l'augmentation du pourcentage en poids de l'adjuvant.

Contrairement au charbon actif, où le pourcentage d'adjuvant est limité à 4%, le pourcentage d'ajout de l'amidon peut atteindre 20% mais le flux obtenu avec ce dernier reste plus faible. Donc lors du frittage des supports, le charbon permet d'obtenir une porosité plus importante qu'avec l'amidon. Ceci, peut être lié à la nature de ces composés. Le charbon actif favoriserait la dispersion des pores au niveau de la surface du Rhassoul.

Conclusion

Le Rhassoul utilisé pour l'élaboration de membranes à base d'argile, a été caractérisé par différentes techniques physico-chimiques (BET, DRX, IR et ATD/ATG). Il ressort que ce matériau est constitué majoritairement de stevensite et présente une SS de presque 296 m²/g. Des supports avec 1 à 4 % de charbon actif et 5 à 20% d'amidon comme adjuvant, ont été élaborés. Ces supports ont été testés dans la perméation de l'eau. Il ressort :

- la diminution du flux en fonction du temps pour les deux types de supports, ce qui indique l'apparition d'un phénomène de colmatage avec le temps;
- Les supports à base de charbon présentent un flux plus important qu'avec l'amidon ;
- les supports RC 3% et RA 20% frittés à 900°C présentent respectivement des pores de diamètre de l'ordre de 1,2 et 5 µm, ce qui laisse envisager leur utilisation en micro et ultrafiltration.

References

1. Burggraaf A.J., Cot L., Elsevier *Science and Technology Series* vol.4, Elsevier. Amsterdam (1996).
2. Van Gestel T., Vandecasteele C., Buekenhoudt A., Dotremont C., Luyten J., Leysen R., Van.der.Bruggen B.; *J. Membr. Sci.* 207 (2002) p.73.
3. Van Gestel T., Vandecasteele C., Buekenhoudt A., Dotremont C., Luyten J., Leysen R., Van.der.Bruggen B., Maes Salt G. *J. Membr. Sci.* 209 (2002) p. 379.
4. Luyten J., Coymans J., Smolders C., Vercauteren S., Vansart E.F., Leysen R.; *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) p. 273.
5. Abdelaziz Benhammou, Thèse de Doctorat, Université cadi ayyad, Faculté des sciences Semlalia Marrakech (juillet 2005).
6. Younes A., Tijani N., Coronas J., Mateo E., Menéndez M., Bentama J.. *Desalination* (2008) 221, 419-424.
7. El Gamouz A., Bendifi H., El Amane M., Messaoudi L., Tijani N.. *J. Phys. Chem. News* (2007) 34, 120-125.
8. Labib N., Benhammou A., Yaacoubi A., Bonnet J.Pierre, tanouti B.. *Ann. Chim.Sci. Mat.* 28 (2003), p. 83-90.
9. Yolaine Bessiere, Thèse d'Université Paul Sabatier, Toulouse III (Apr 2007).
10. Faust, G.T., Murata, K.J., (1953). *American Mineralogist* 38, 973-987.
11. Gregg S. G. et Sing K. S.W., Academic Press, London, (1982).
12. Khoumeri Béatrice ; Thèse de Doctorat, Université des sciences et techniques du languedoc (septembre 1990).
13. Tijani N., Ahlafi H., Smaïhi M., El Mansouri A., *Mediterranean Journal of Chemistry*. 2013. 2(3).484-492