



UNIVERSITÉ DE GABÈS
University of Gabès **جامعة قابس**



Matériaux à base d'argile et applications en traitement des eaux

Noureddine HAMDJ

Laboratoire des Matériaux Composites et des Minéraux Argileux (CNRSM)

المعهد العالي لعلوم و تقنيات المياه بقابس

Institut Supérieur des Sciences et Techniques des Eaux de Gabès

www.isstegb.rnu.tn

CMEEZASA'2021, 22 Mars

Plan



Généralités sur les argiles

**Synthèse des zéolithes à base d'argile
et applications**

**Préparation des argiles organophiles et
applications**

**Préparation des membranes céramiques
et applications**



1.
Généralités sur les argiles

“ Argile, Clay ”

Il n'existe pas de définition unique du terme “ argile ”.

Le mot “argile” englobe deux connotations,

l'une liée à la taille des grains

l'autre à la minéralogie

La définition dépend de la discipline concernée

Le géologue ou le pédologue considèrent comme “argile” tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas.

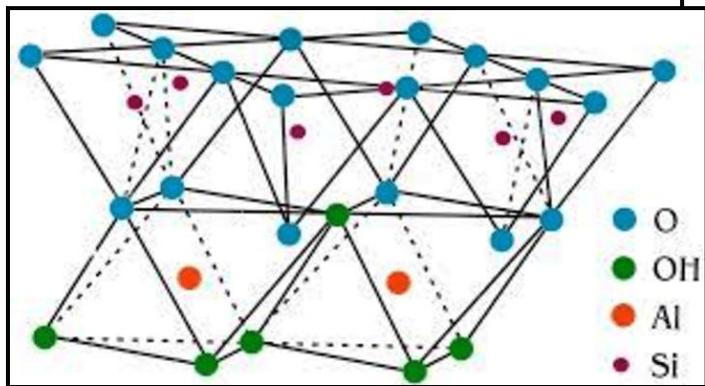
Les géotechniciens s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelque soit leur taille.

Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage.

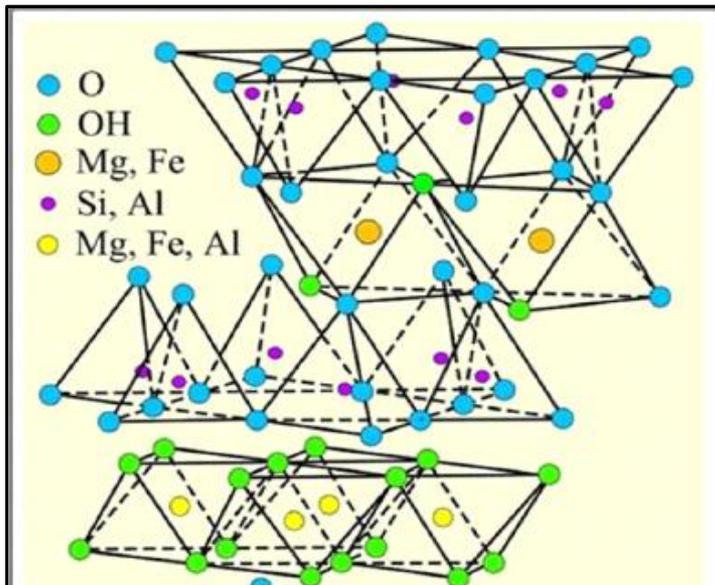
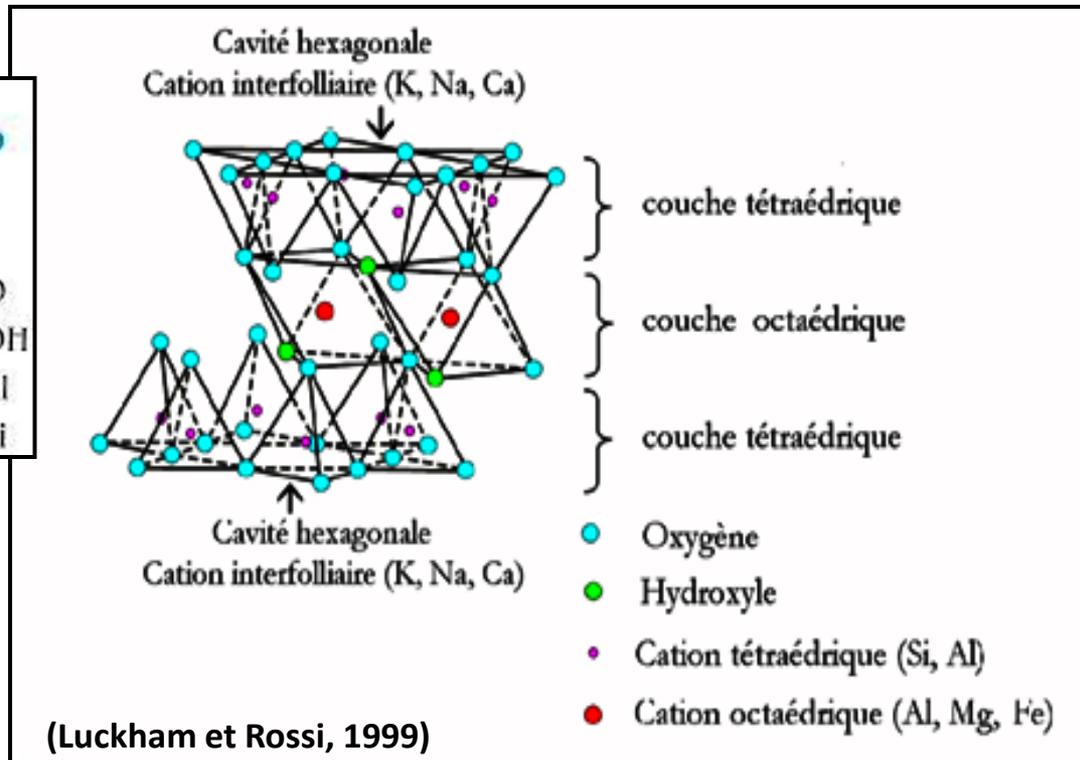
Généralement (Matériaux), les minéraux argileux sont des **phyllosilicates hydratés de petite taille**.

Structures cristallines des argiles

Type: 1:1 (T-O); Kaolinite

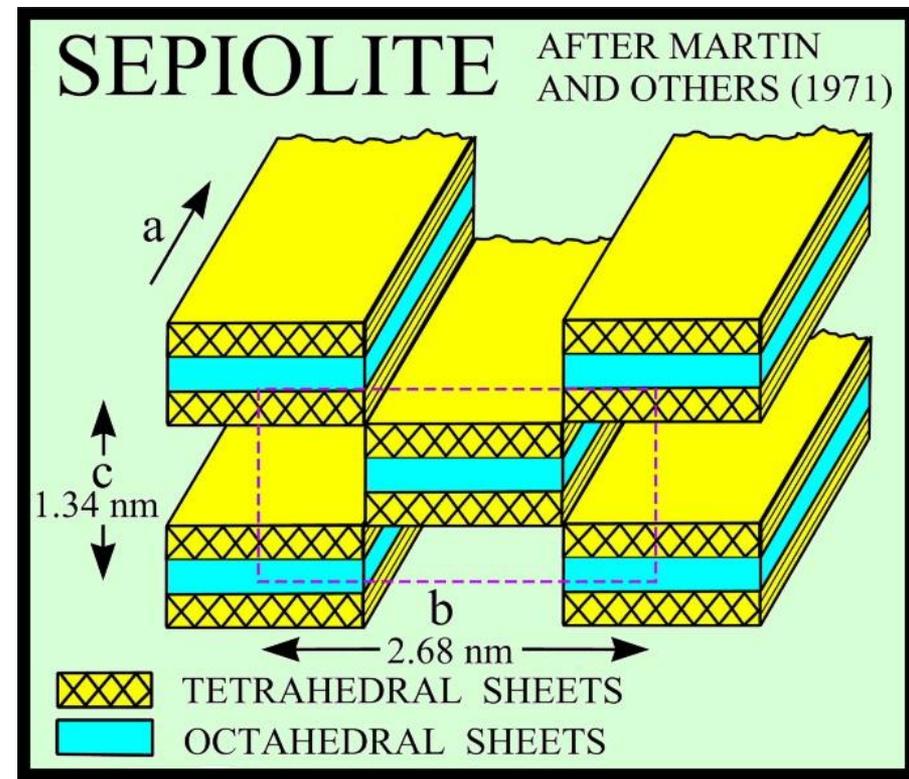
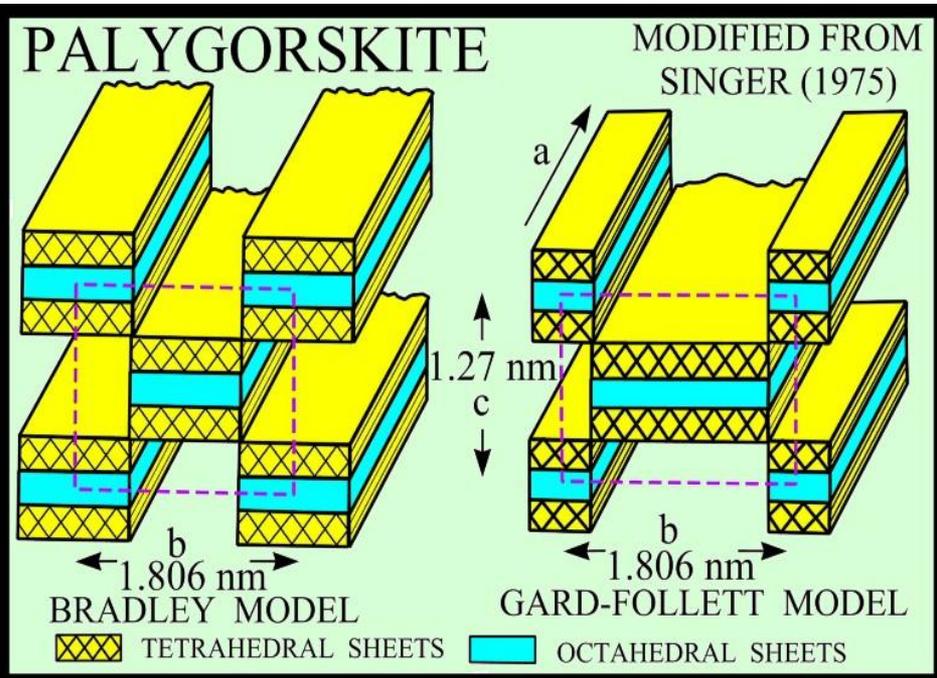


Type: 2:1 (T-O-T); Smectite, Illite

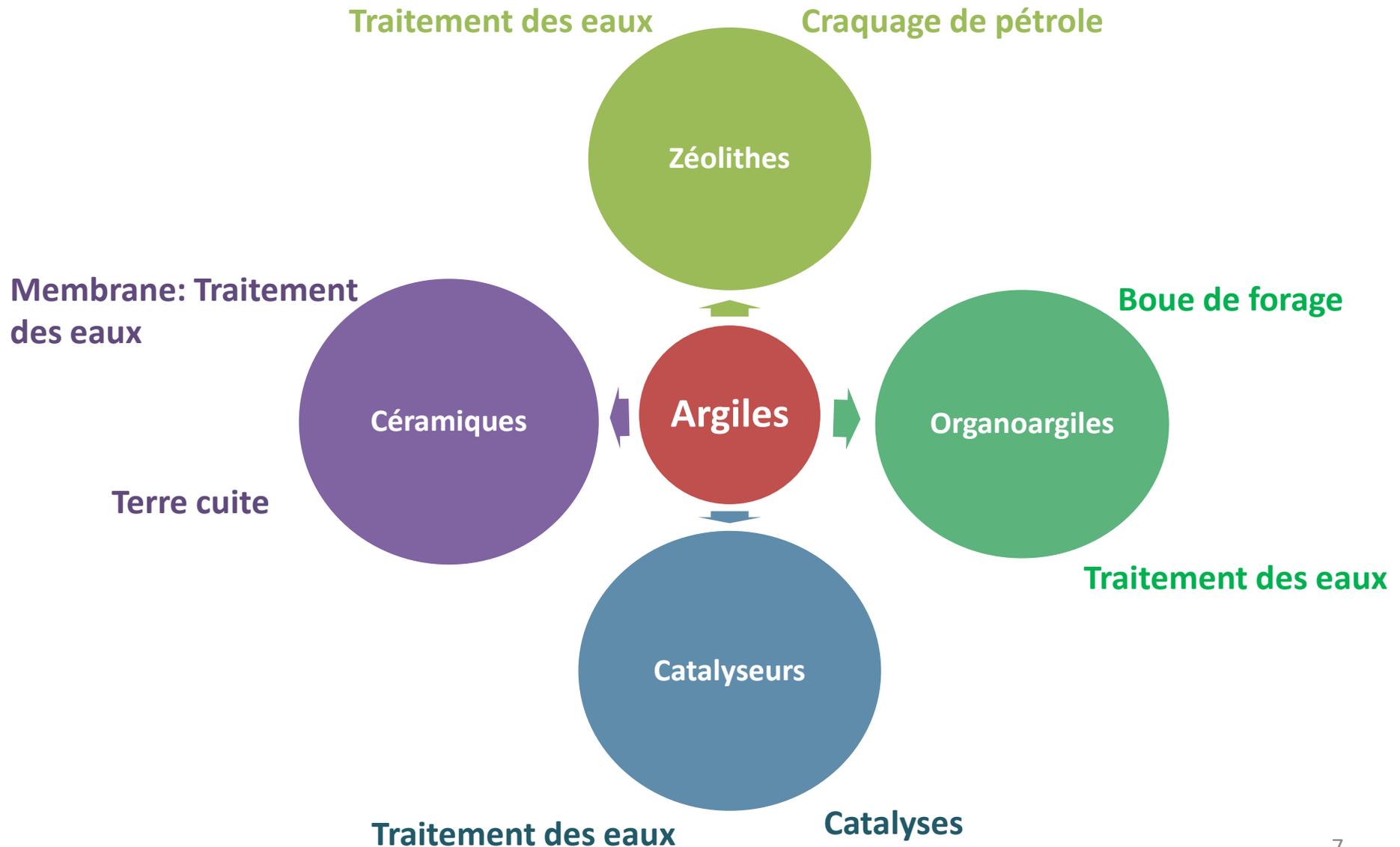


Type: 2:1:1 (T-O-T-O'); Chlorite

Type: Fibreux 2:1 (T-O-T); Palygorskite, Sépiolite



Matériaux à base d'argile et leurs applications

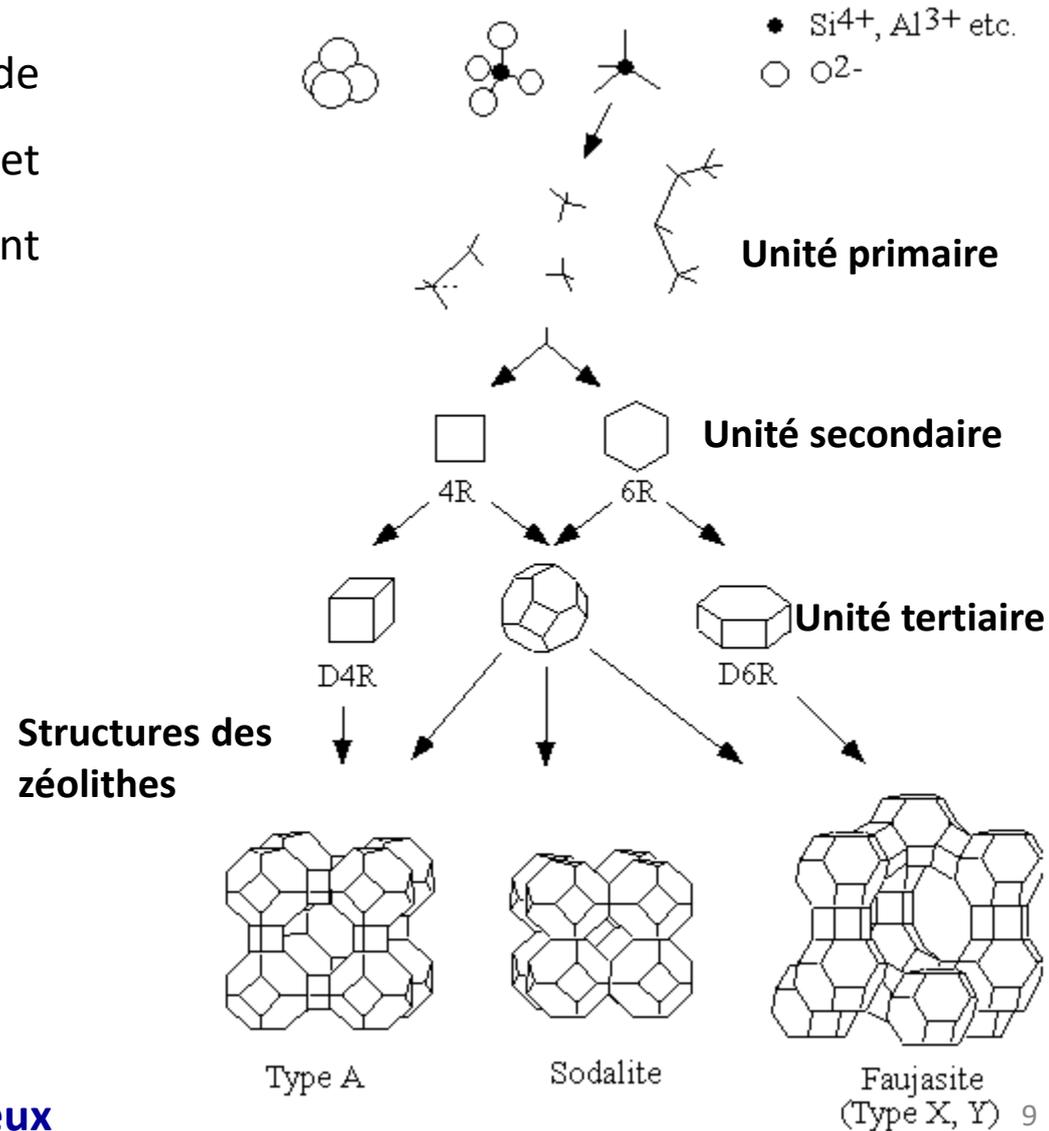




2.
**Synthèse des Zéolithes à base
d'argile et applications**

Généralités sur les zéolites

La structure de zéolithe résulte de l'assemblage de tétraèdres TO₄ (T = Si et Al) ; chaque atome d'oxygène « O » étant commun à deux tétraèdres.

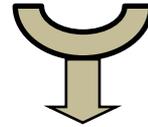


- Régulateur des porosités
- Échangeur d'ions
- Tamis moléculaire
- Catalyseur pour le craquage de pétroles
- Adsorbant des polluants liquide ou gazeux

Méthode de synthèse des zéolites

10 g d'argile Tabarka

12 g de NaOH



Broyage Solide/Solide

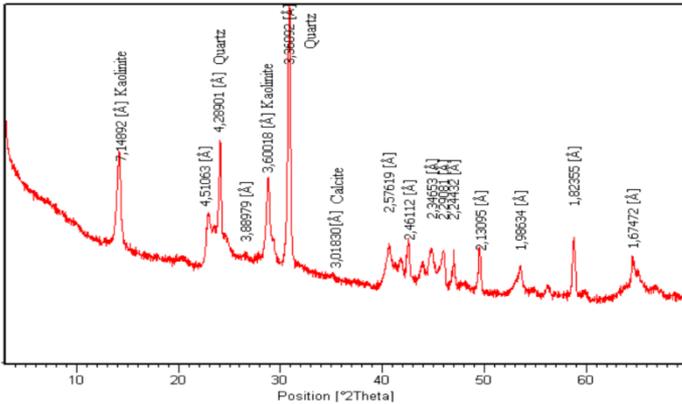
Calcination à 600°C

Viellissement dans l'eau distillée 24h

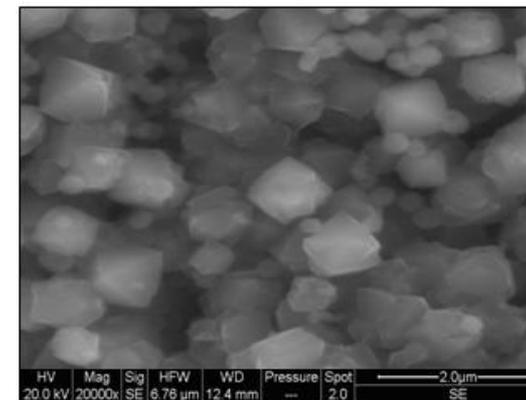
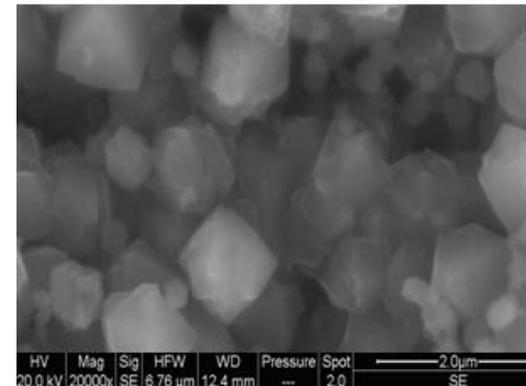
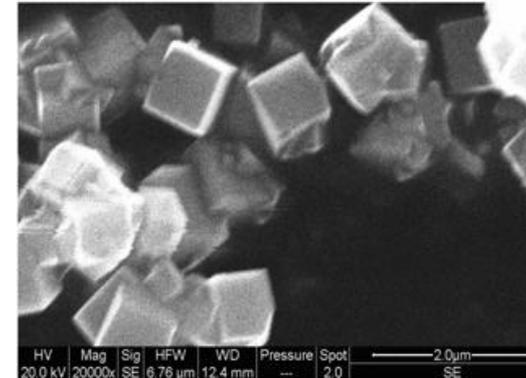
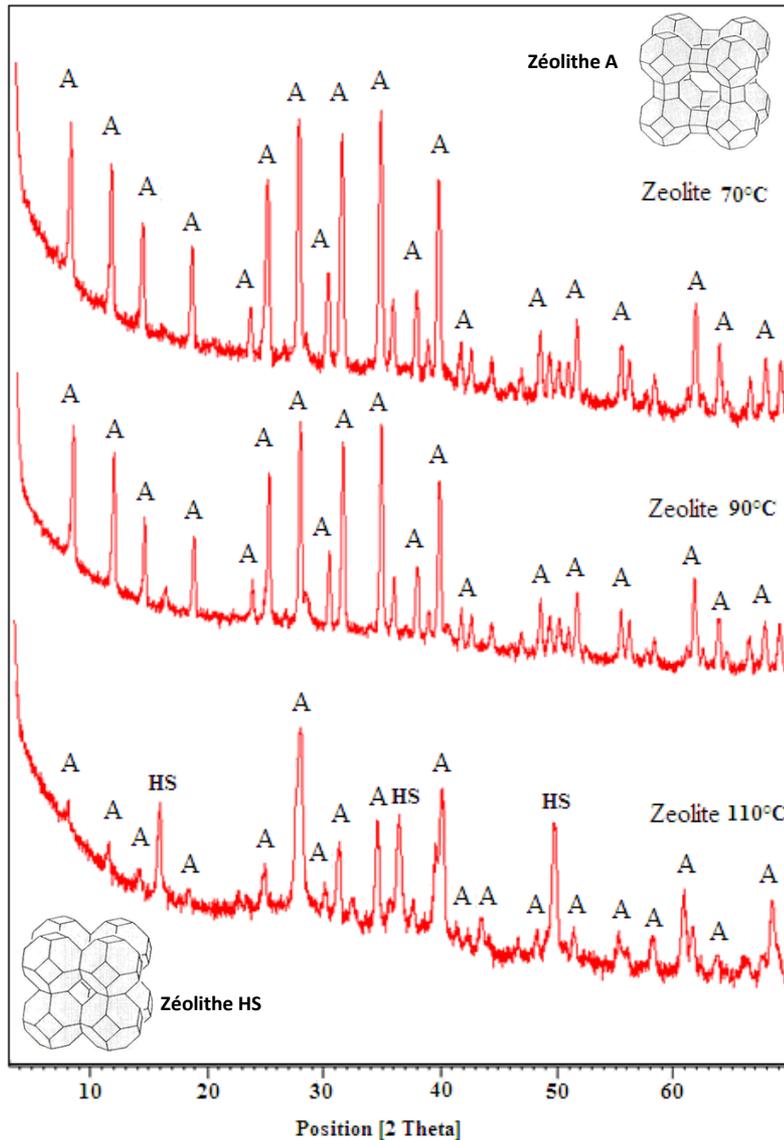
Cristallisation à 70°C, 90°C et 110°C pendant 12h

DRX, BET, MEB,

Adsorption des ions phosphatés



Caractérisation physico-chimique des zéolites synthétisées



Caractérisation physicochimique des argiles et des zéolites synthétisées

Surfaces spécifiques et CEC des zéolites synthétisées

	S_{BET} (m ² /g)	CEC (meq\100g)
Zéolithe 70°C	174,4	330
Zéolithe 90°C	105,2	282
Zéolithe 110°C	74,5	208

Rétention des ions phosphate

Surfaces spécifiques et de CEC des argiles étudiées

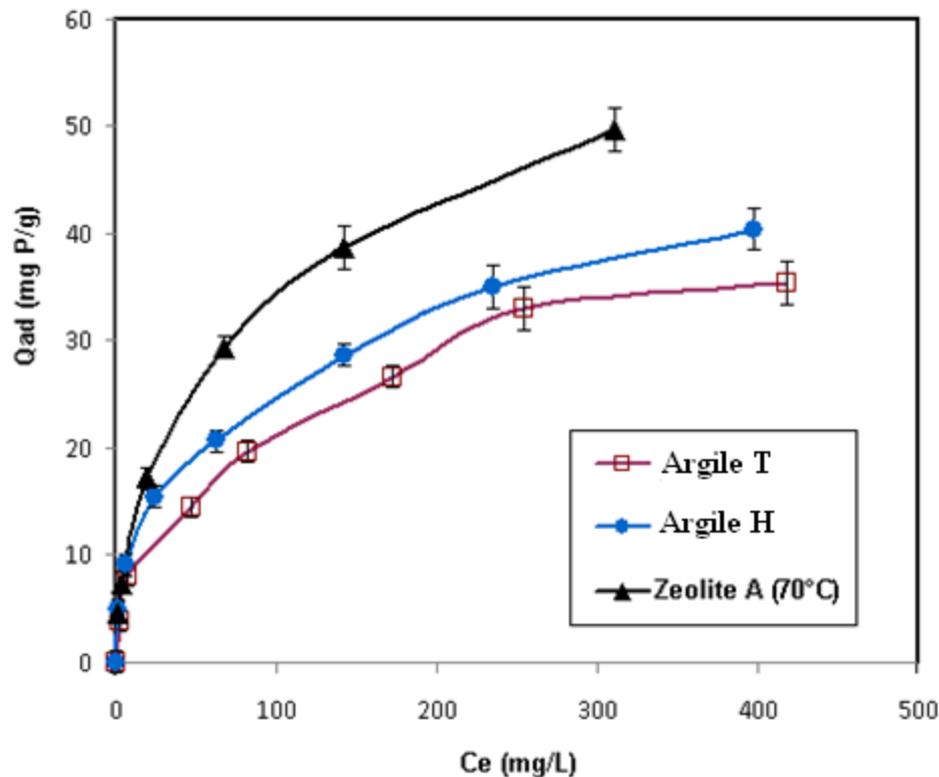
	S_{BET} (m ² /g)		CEC (meq\100g)	
	Brute	Purifiée	Brute	Purifiée
Argile T	35,3	68,5	16	24
Argile H	69,8	106,2	56	83

Rétention des ions phosphatés par les zéolithes et les argiles

pH=5-6, T=25° C,
Temps de contact=2h

$$Q_{ad} = \frac{Q_M K_L C_{\text{éq}}}{1 + K_L C_{\text{éq}}}$$

$$Q_{ad} = K_f \cdot C_{\text{éq}}^n$$



	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Q _M (mg P/g)	K _L	R ²	K _F	1/n	R ²
Argile T	38,46	0,0184	0,9712	3,07	0,408	0,9878
Argile H	42,19	0,0259	0,9762	4,61	0,369	0,9959
Zéolithe (70°C)	52,91	0,0292	0,9779	4,40	0,434	0,9950

Conclusions

❖ Synthèse d'une zéolithe A pure à basse température (70°C) à partir d'une argile kaolinitique tunisienne.

❖ La zéolithe A est dotée d'une cristallinité excellente et présente des propriétés texturales et d'échanges très importantes.

❖ L'étude de l'adsorption des ions phosphatés en solution aqueuse a montré que la zéolithe A:

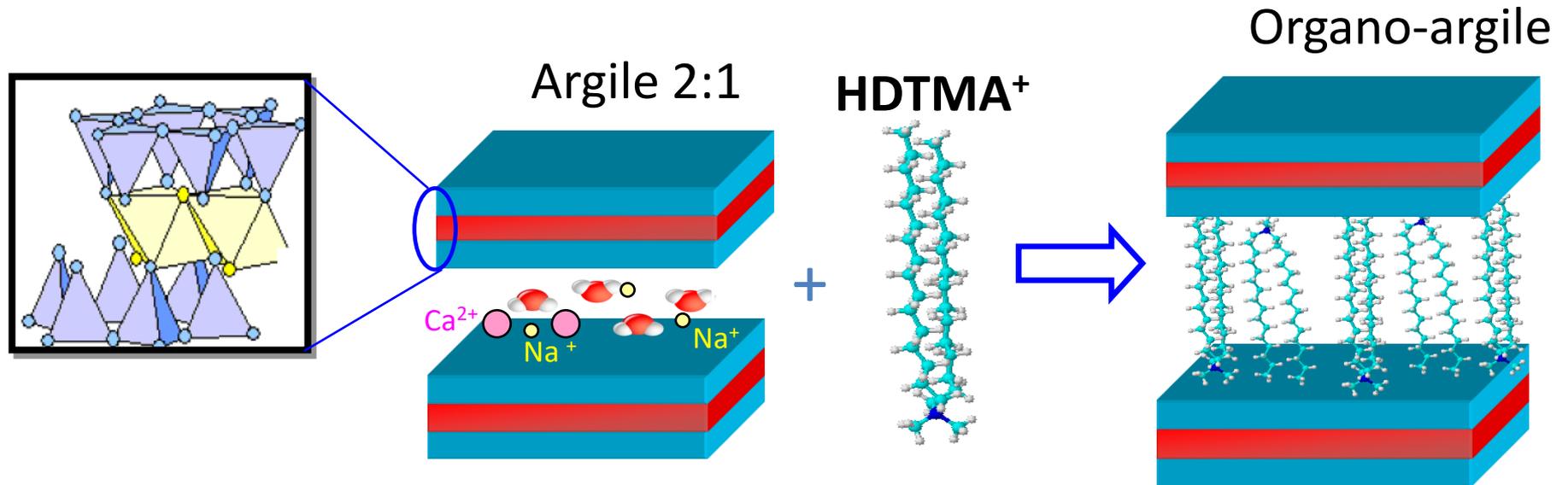
✓ Suit une cinétique relativement lente,

✓ Révèle des propriétés d'adsorption intéressantes (la quantité d'adsorption est le double que celle de l'argile kaolinitique du départ) .

A decorative graphic on the left side of the slide, featuring stylized white and light blue floral and vine motifs against a dark blue background. The design includes a small five-petaled flower, several leaves, and flowing, swirling lines that create a sense of movement and elegance.

3. Préparation des argiles organophiles et applications

Introduction



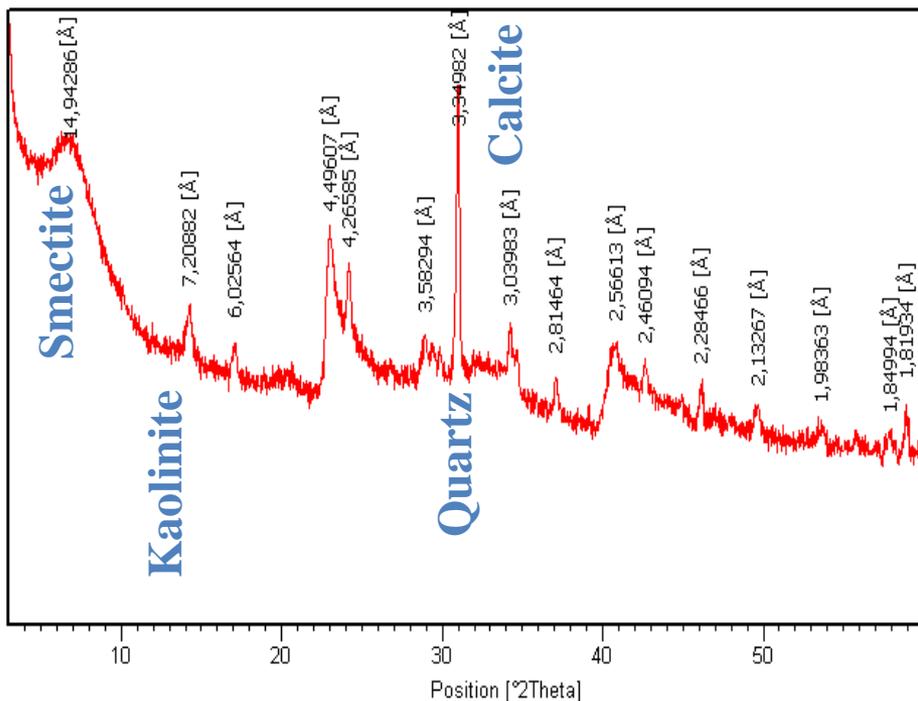
- Adsorption des polluants organiques,
- Utilisées comme boue de forage
- Développement des nanocomposites polymères

Objectifs

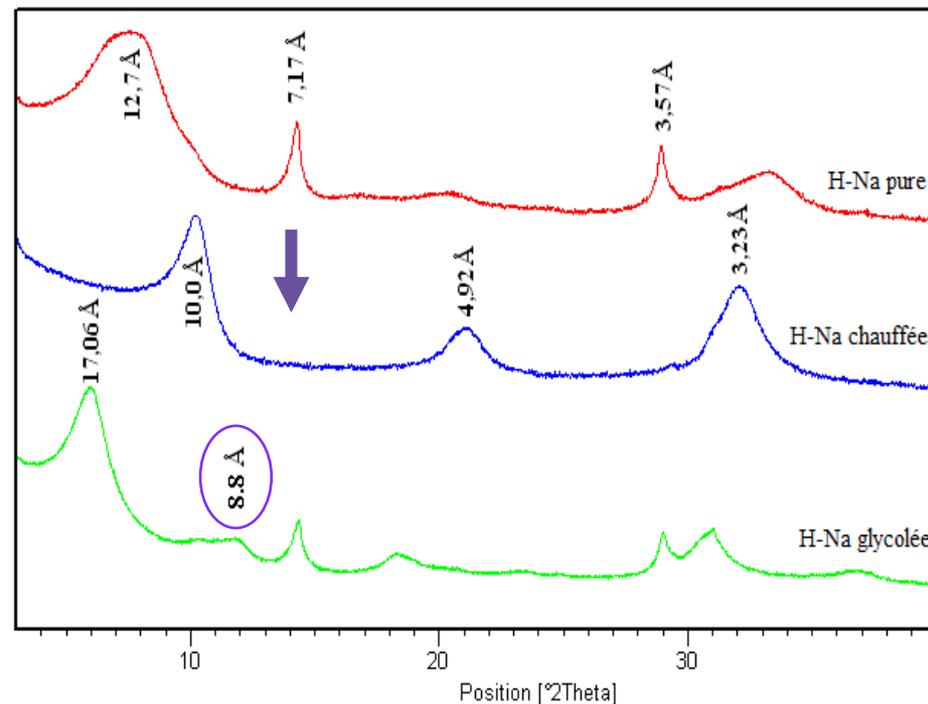
1. Préparation et caractérisation des argiles modifiées par des tensioactifs cationiques (organo-argile).
2. Étude de la rétention des polyphénols (tanin) par ces argiles modifiées.

Caractérisation d'argile brute et purifiée

Argile brute



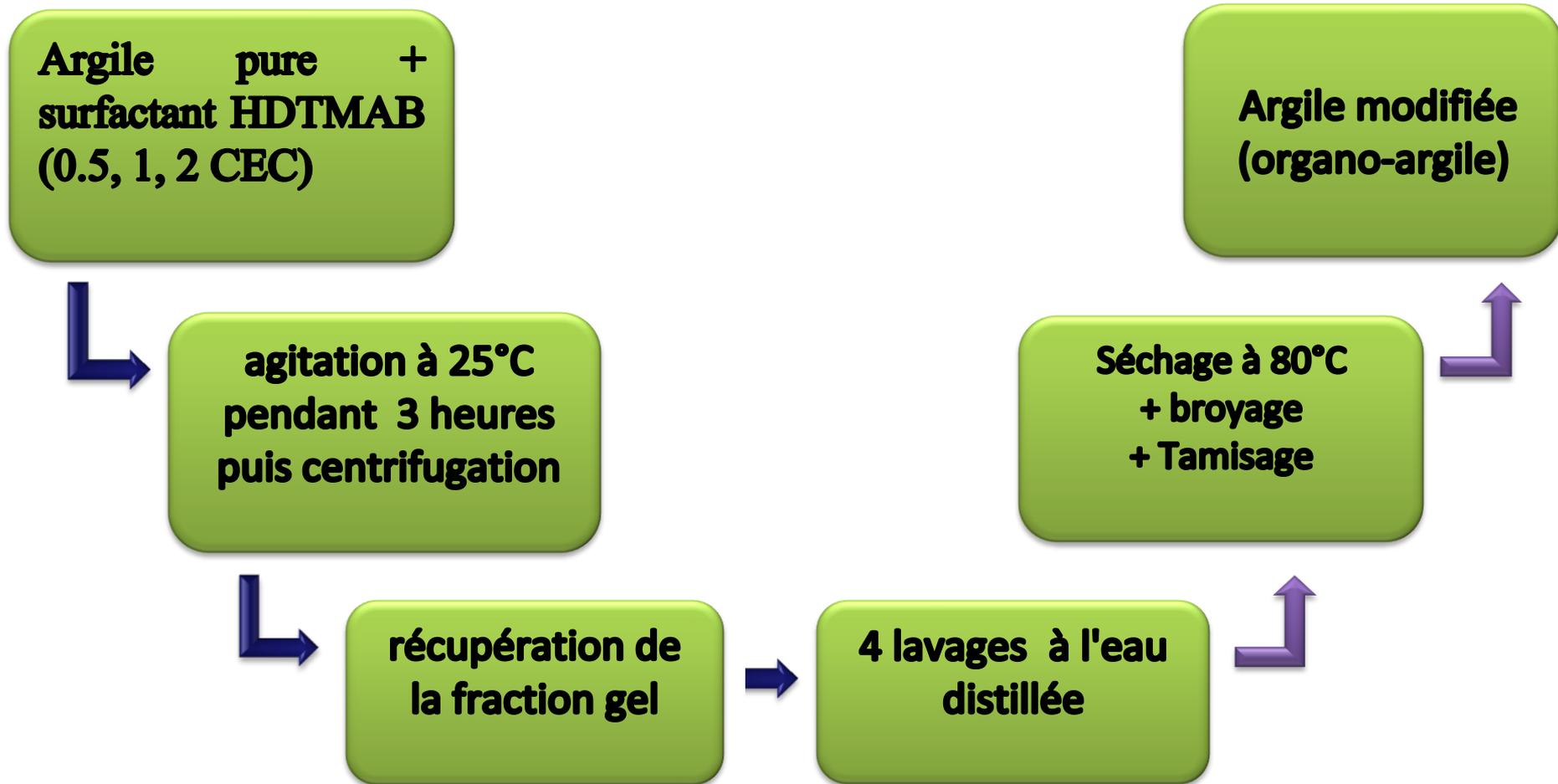
Argile purifiée



Argile du type smectite.
Quantité faible de Kaolinite.
Les impuretés: quartz, calcite.

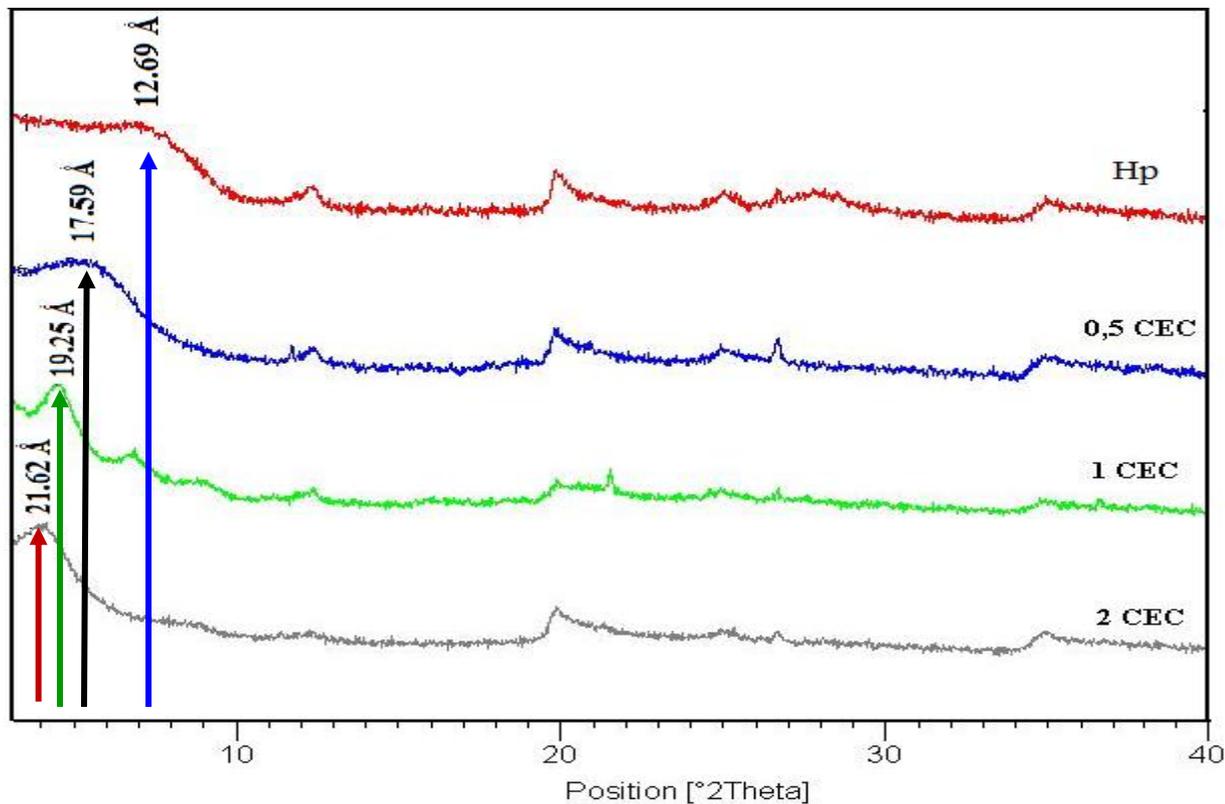
Test à l'éthylène glycol:
Une faible fraction interstratifiée illite-smectite

Préparation d'argile organophile



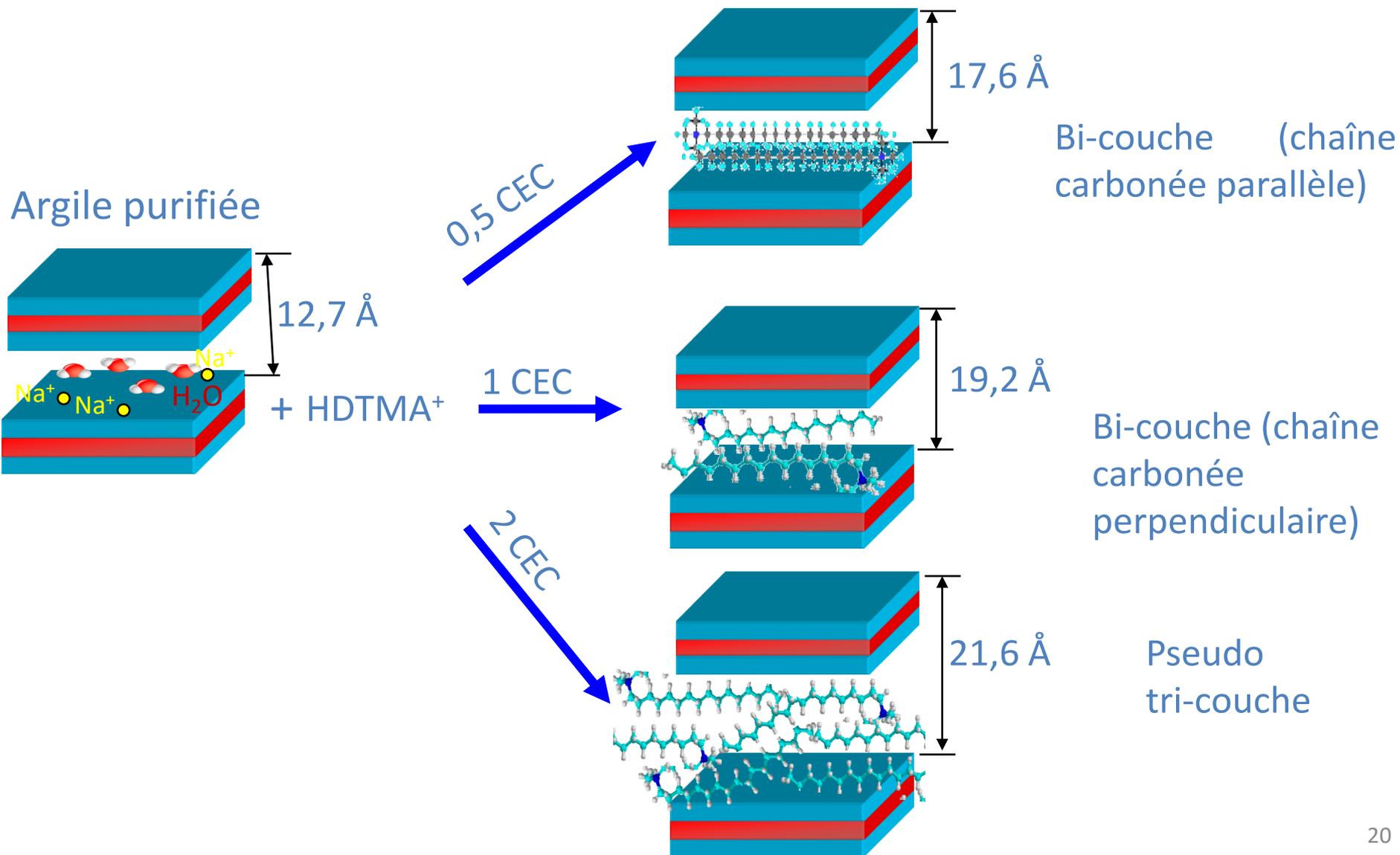
Caractérisation des argiles modifiées

DRX



Selon la concentration de HDTMA, d_{001} augmente de 17,59Å à 21,62Å

Caractérisation des argiles modifiées



Propriétés des argiles modifiées

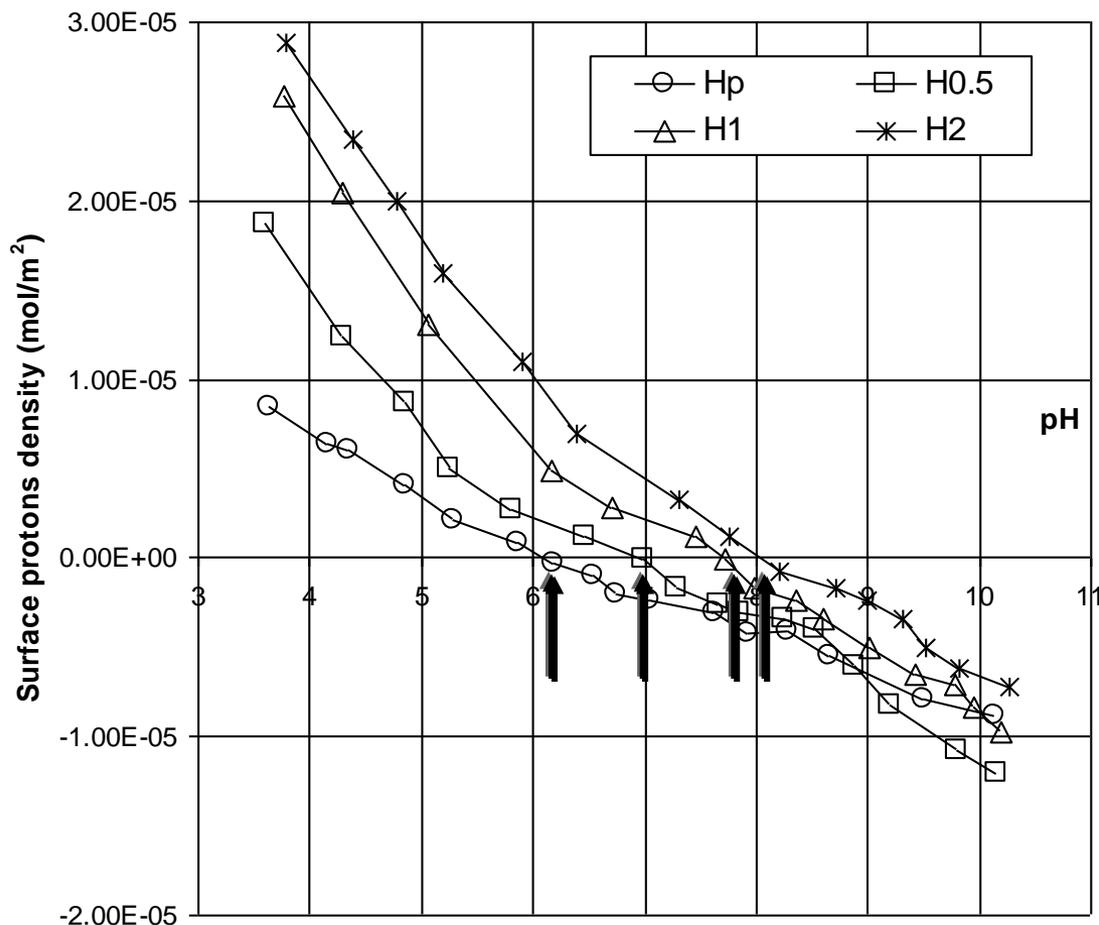
<i>Échantillons</i>	$S_{BET} (m^2/g)$	$S_{\mu p} (m^2/g)$	$V_p (cm^3/g)$	CEC (méq/100g)
<i>Argile purifiée</i>	106,2	8,31	0,171	83,5
H 0,5	14,83	0,00	0,086	56
H 1	3,42	0,00	0,015	33
H 2	1,96	0,00	0,0006	28

● Diminution des propriétés texturales ($S_{\mu p}$, S_{BET} , V_p) des organo-argiles

● Diminution de CEC des organo-argiles

Propriétés des argiles modifiées

PZC et charge de surface



	pH _{PZC}
Hp	6,2
H0,5	7
H1	7,7
H2	8

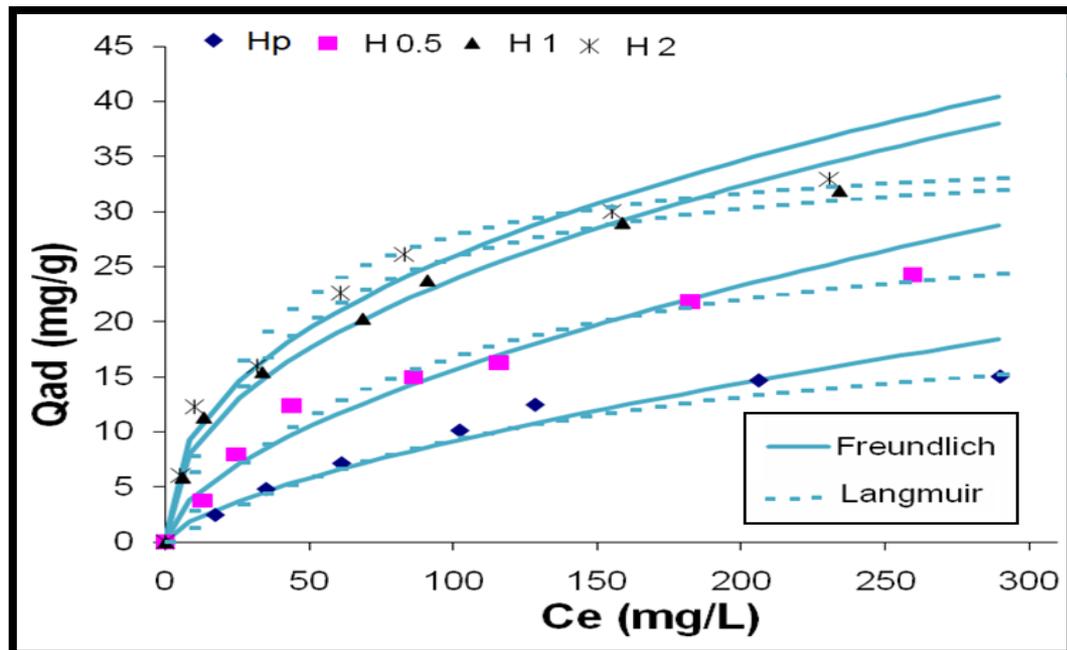
Augmentation de PZC des organo-argiles (l'argile devient à caractère plus basique)

Rétention de Tanin par les argiles modifiées

pH=5,5, T=25° C,
Temps de contact=6h

$$Q_{ad} = \frac{Q_M K_L C_{\text{éq}}}{1 + K_L C_{\text{éq}}}$$

$$Q_{ad} = K_f \cdot C_{\text{éq}}^{1/n}$$



		Hp	H0.5	H1	H2
Modèle de Langmuir	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	22,67	31,645	36,36	36,63
	K _L	0,007	0,011	0,025	0,032
	R ²	0,977	0,974	0,987	0,992
Modèle de Freundlich	K _F	0,446	1,109	3,133	3,768
	1/n	0,656	0,574	0,440	0,418
	R ²	0,961	0,940	0,974	0,944

Conclusions

❖ L'argile smectitique du Jebel Hidoudi a été utilisée pour la préparation des argiles organophiles par intercalation de TA (HDTMA⁺) à des concentrations qui correspondent à 0,5, 1 et 2 CEC.

❖ L'examen par DRX des organo-argiles H0,5 et H1 montre que l'arrangement moléculaire de HDTMA⁺ est bi-couche au sein de l'espace interfoliaire, alors que pour l'échantillon H2 l'arrangement est de type pseudo tri-couche ($d_{001}=21,62 \text{ \AA}$).

❖ L'adsorption de tanins par les organo-argiles montre que un temps de contact de 6h est nécessaire pour atteindre l'équilibre. Le modèle cinétique du 2^{eme} ordre est le plus adéquat.

❖ Les quantités adsorbées de tanins par H-Na et les argiles organophiles suivent l'ordre suivant H-Na < H 0,5 < H 1 < H 2.



4.
**Préparation des membranes
céramiques et applications**

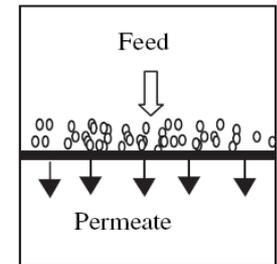
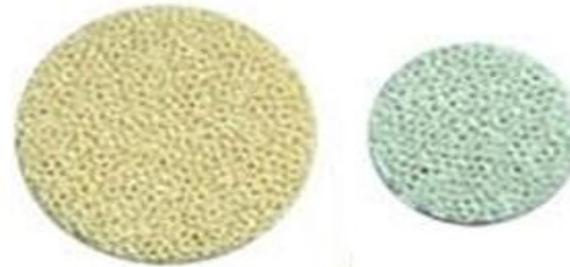
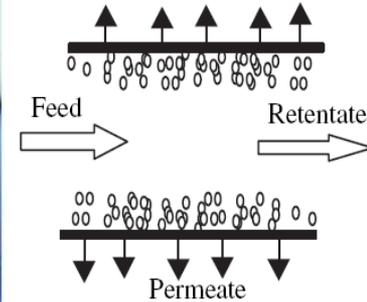
Introduction

Membranes céramiques

Deux types de membranes:

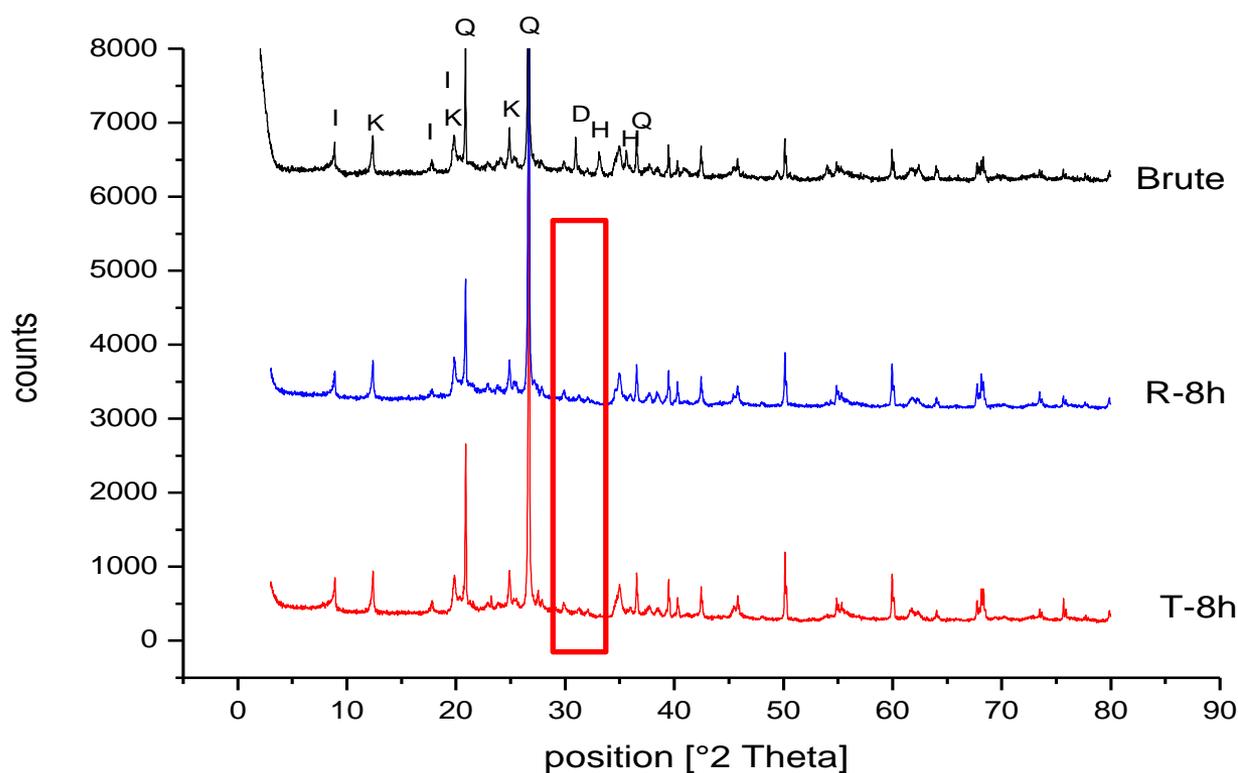
✓ **Tubulaire;** filtration tangentielle: utilisée pour des solutions concentrées

✓ **Plane;** filtration frontale: utilisée pour des solutions à faible matière en suspension.



Caractérisation des matériaux utilisés

DRX



7.07 and 3.56 Å kaolinite
 9.92 Å and 4.97 Å Illite
 2.88 Å Dolomite
 2.69 Å Hématite

Argile kaolino illitique

B : argile brute
R-8h : argile activée sous reflux
P-8h : argile activé sous pression

➔ **Argile Activée** : Disparitions des pic caractéristiques du dolomite et hématite

Elaboration des supports céramiques

Supports plats



- Pressage uniaxiale
- Disques plats
- Grignons d'olives : % d'ajout 20, 30 et 40% volumique



Supports tubulaires



- Extrusion
- supports tubulaires



Caractérisation des supports céramiques

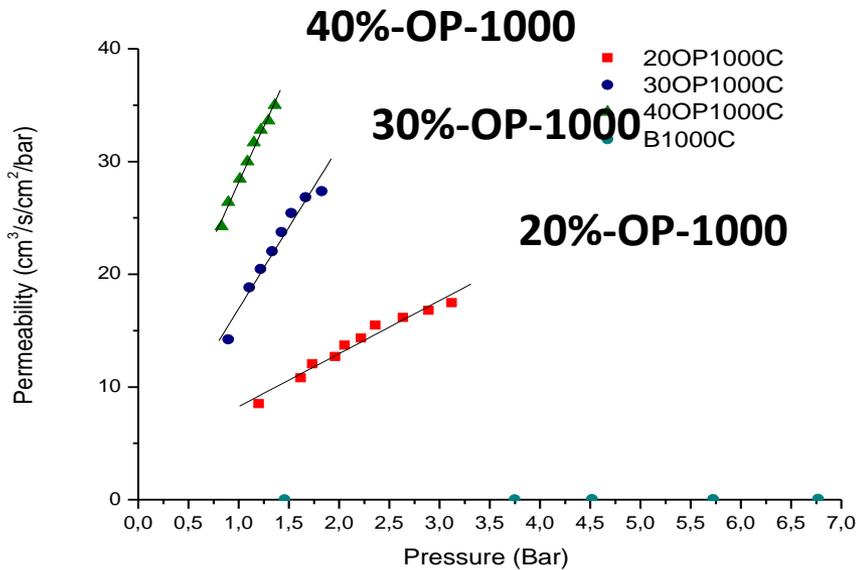
Supports plats

Température	Echantillon	Résistance à la compression diamétrale (Mpa)	Porosité ouverte (%)
900°C	20% OP	0,9	32
	30% OP	0,8	45
	40% OP	0,7	47
1000°C	20% OP	6,7	30
	30% OP	2,3	40
	40% OP	2	41
1100°C	20% OP	20	25
	30% OP	12	36
	40% OP	9	37

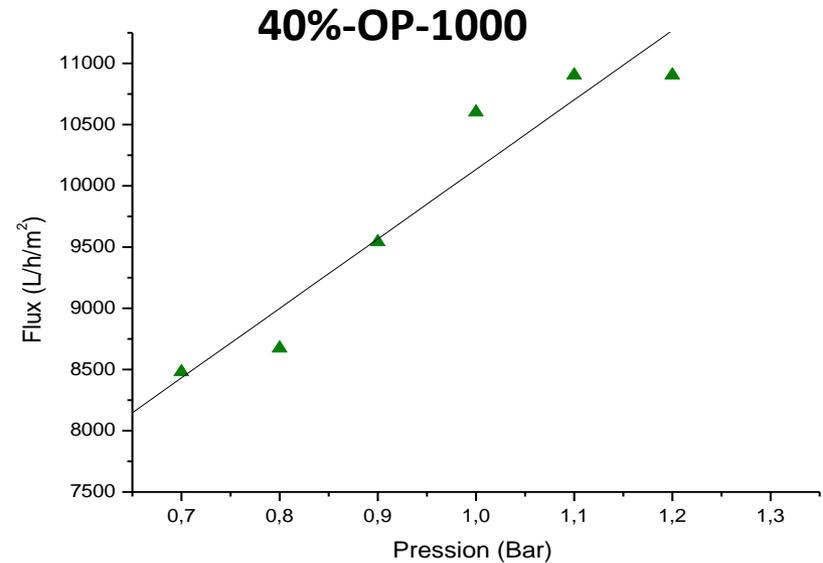
Caractérisation des supports céramiques

Supports plats

PERMÉABILITÉ À GAZ



PERMÉABILITÉ À L'EAU



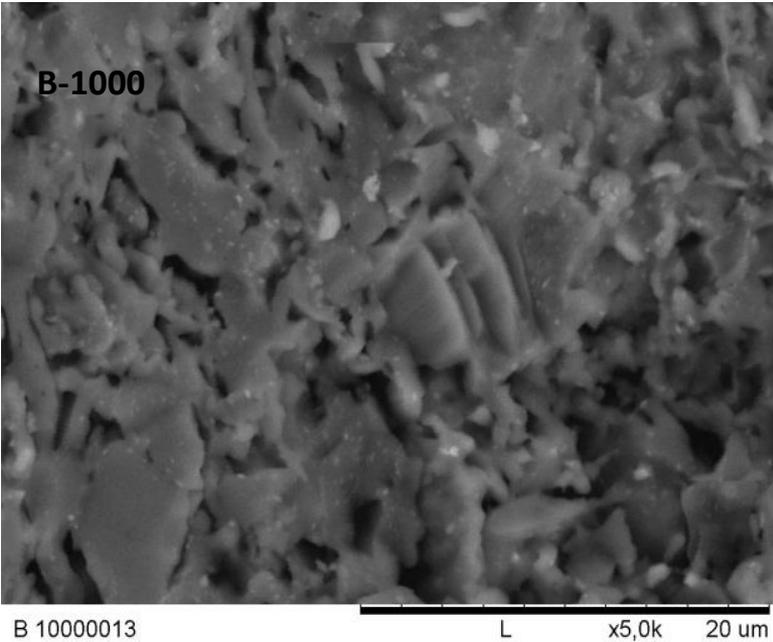
~ 10150 L.h⁻¹.m⁻²
 À 1 bar

Diamètre pores **6,3 μm** Porosité **41 %**

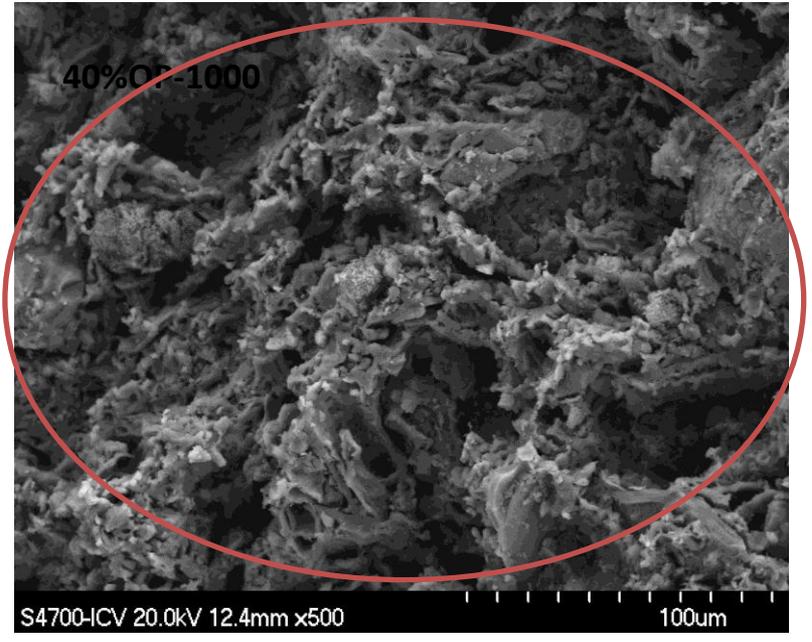
Caractérisation des supports céramiques

MEB

Supports plats



Argile brute



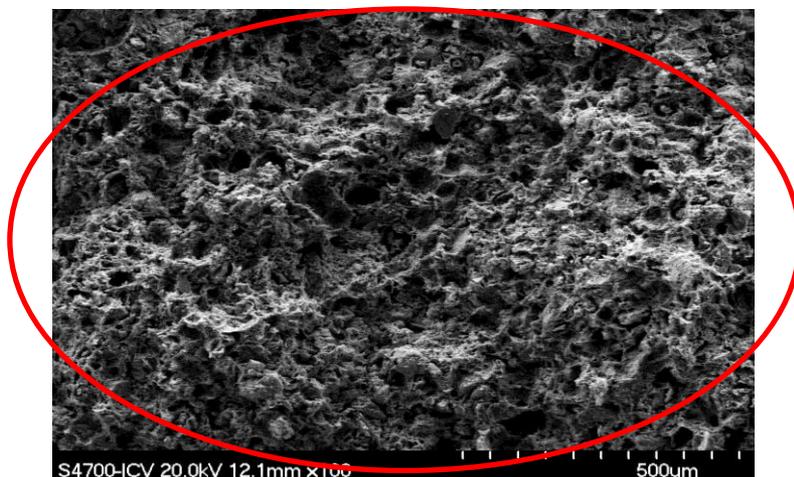
Argile brute + 40% grignons d'olives

Caractérisation des supports céramiques

Supports tubulaires

	Densité apparente	Résistance à la compression diamétrale (MPa)	Diamètre de pore (μm)	Porosité ouverte (%)
Argile brute-Tub	2,0	35	0,51	22
40% OP-Tub	1,5	10	5,2	41

MEB



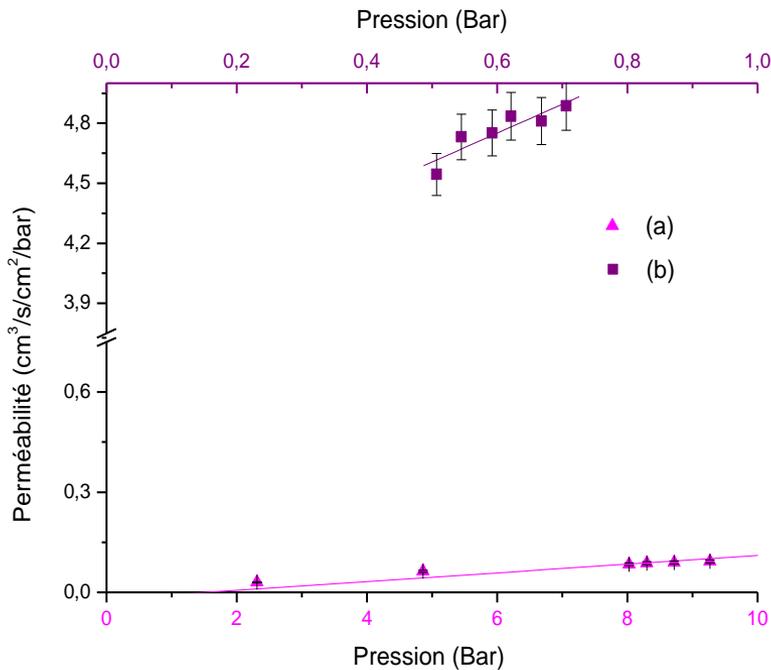
RÉSISTANCE CHIMIQUE

	Perte de masse (%)
HCl (0,1M)	4,69 \pm 0,05
NaOH (0,1M)	0,63 \pm 0,01

Caractérisation des supports céramiques

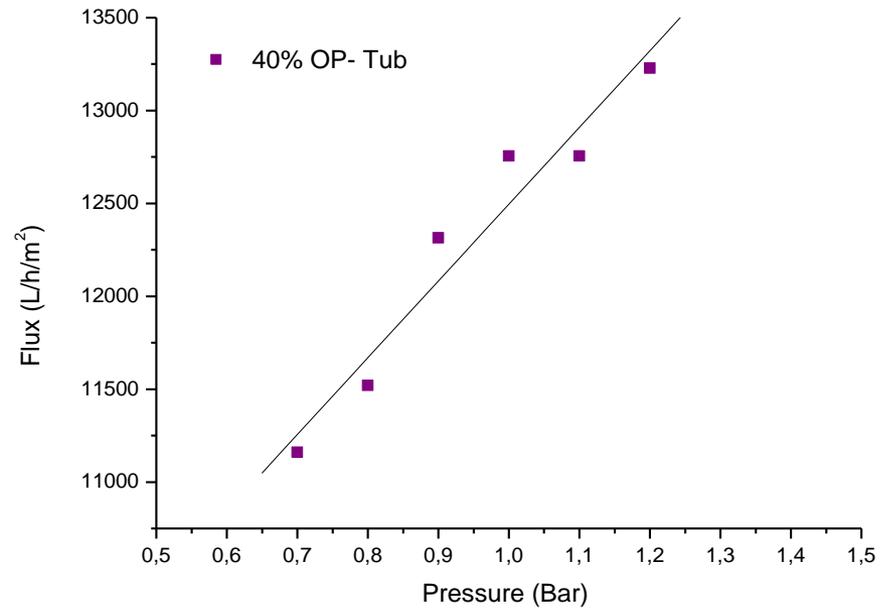
Supports tubulaires à base d'argile brute et grignons d'olives

PERMÉABILITÉ À GAZ



4,5 cm³.s⁻¹.cm⁻².bar⁻¹ à 0,6 bar

PERMÉABILITÉ À L'EAU

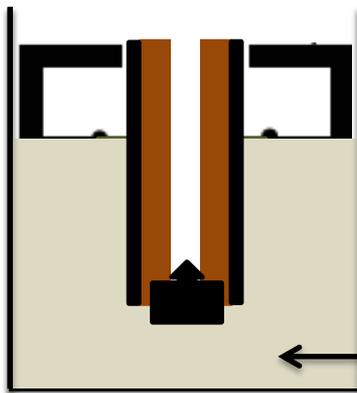
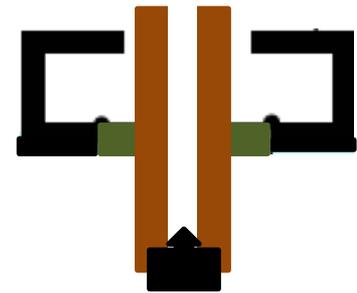


Un flux de ~ 12500 L.h⁻¹m⁻² à 1 bar.

Préparation et caractérisation de la couche intermédiaire

- ❑ Suspension de l'argile activée
- ❑ Eliminer la grande rugosité de la surface du support

Couche intermédiaire (membrane d'ultrafiltration)



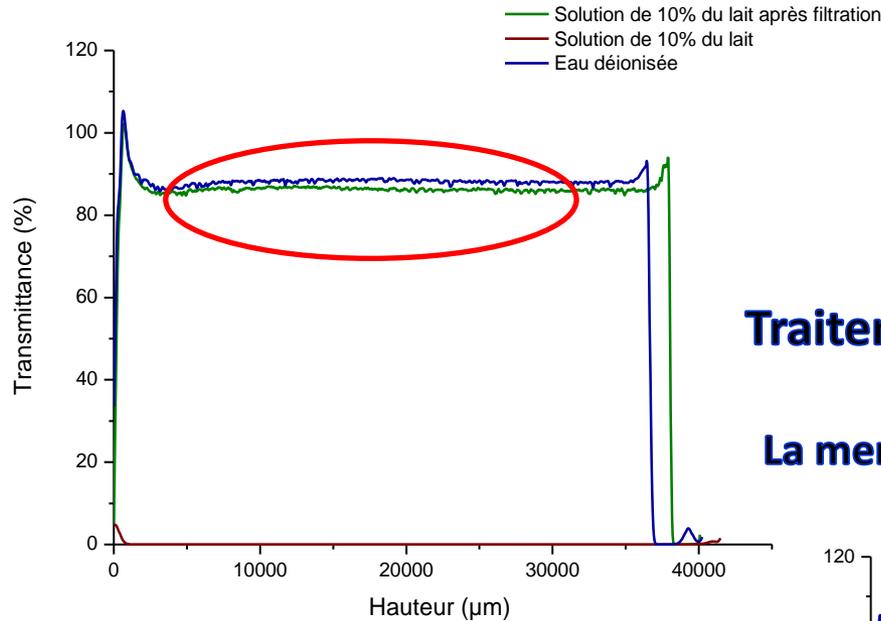
← Suspension d'argile activée



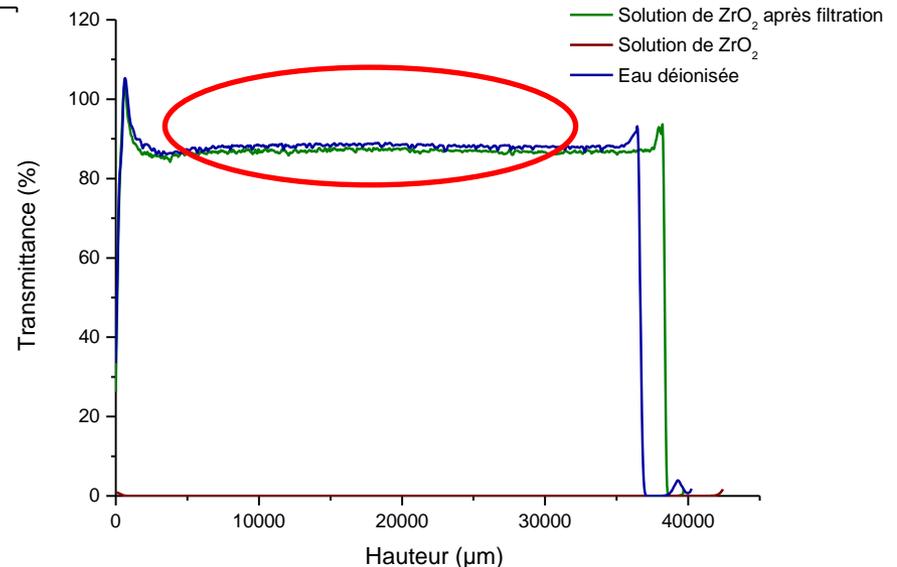
- ❑ Séchage à l'étuve à 60 °C pendant 1 heure
- ❑ Frittage pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage / refroidissement de 5 °C/min.

Application au traitement des eaux

Traitement des eaux usées contenant du lait La membrane d'argile activée : membrane d'ultrafiltration



Traitement d'une solution contenant de l'oxyde de zirconium nonométrique La membrane d'alumine: membrane de nanofiltration



Conclusions

❖ Synthèse des membranes céramiques à base des argiles tunisiennes en utilisant les grignons d'olives comme agent de porosité.

❖ Les résultats montrent que l'augmentation de la température de cuisson améliore la résistance mécanique et permet la diminution de la porosité.

❖ La meilleure membrane obtenue pour 40% des grignons d'olives et une Température de cuisson de 1000°C.

➤ Membrane d'ultrafiltration (couche d'argile activée)

➤ Membrane de nanofiltration (couche d'alumine)

❖ Membrane d'ultrafiltration: Élimination complète de la matière grasse contenue dans une solution de 10% de lait entier

❖ Membrane de nanofiltration : Élimination complète des nanoparticules de ZrO₂

Merci de votre attention

Noureddine Hamdi

nouryhamdi@gmail.com

hamdinoureddine@yahoo.fr

<https://www.researchgate.net/profile/N-Hamdi>

<https://scholar.google.com/citations?user=FxYepKoAAAAJ&hl=en>