



Mise au point et caractérisation des membranes minérales de micro-filtration déposées sur des supports céramiques tubulaires à base d'une argile Marocaine naturelle (Development and characterization of inorganic membranes for micro-filtration deposited on tubular supports ceramic based on natural Moroccan clay)

Iaich Soulaïman*, Messaoudi Lahcen

Equipe des Matériaux, des Membranes et des Procédés de Séparation, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Moulay Ismaïl, BP 11201 Zitoune Meknès, Maroc.

Received 26 Mar 2014; Revised 7 July 2014; Accepted 8 July 2014.

**Corresponding Author: soulaimano@gmail.com ; Tel : (+212 6 76 83 45 59)*

Résumé

Le but de cette étude est la préparation des membranes de micro-filtration, à base d'une poudre d'argile Marocaine à faible coût, déposées sur des supports céramiques macro-poreux. Les pourcentages en argile utilisée dans la préparation de la Barbotine est de 10, 12 et 15 % (p/p). Dans certaines préparations des couches membranaires, nous avons introduit un liant organique appelé Alcool Poly-Vinyle (25 % (p/p) APV). Les dépôts sont faits par la technique d'engobage, suivis des procédés de séchage et de frittage. L'analyse des résultats montre que les membranes obtenues sont caractérisées par un bon accrochage entre les couches membranaires (M10, M12 et M10/25APV) et les supports céramique (S15), une bonne résistance chimique et la membrane de micro-filtration M10/25APV fournit des débits de perméation très importants (Débit = 908 L/h.m²) par rapport aux deux autres membranes M10 (Débit = 881 L/h.m²) et M12 (Débit = 696 L/h.m²) traitées à 900 °C/3h.

Mots clés : Argile, Membrane de micro-filtration, Barbotine, Engobage, Dépôt, APV.

Abstract

The aim of this study is the preparation of the micro-filtration membranes, based on a natural Moroccan clay powder with a low cost, deposited on macro-porous ceramic supports. The percentages of clay used in the preparation of the Barbotine are 10, 12 and 15 % (w/w). In the some preparations of membranes layers, we have introduced the organic binder such as Poly-Vinyl Alcohol (25 % (w/w) PVA). The deposits were made by slip-casting technique, followed by drying processes and sintering. The analysis of the results shows that the obtained membranes are characterized by a good adhesion between the membrane layers (M10, M12 and M10/25APV) and ceramic supports (S15), a good chemical resistance and the micro-filtration membrane M10/25APV provided a very large permeation flow (Flow = 908 L/h.m²) compared to the others membranes such as M10 (Flow = 881 L/h.m²) and M12 (Flow = 696 L/h.m²) treated at 900 °C/3h.

Keywords: Clay, Micro-filtration membrane, Barbotine, Slip-Casting, Depot, PVA.

Introduction

La technologie de membranes est un processus largement utilisé dans plusieurs procédés de séparation tels que l'industrie alimentaire, l'industrie chimique, le dessalement de l'eau de mer et la dépollution des eaux usées, etc. En raison des performances mécanique, thermique, chimique et longue durée de vie que peuvent présenter les membranes minérales, elles sont plus appréciées au milieu professionnel par rapport aux membranes organiques [1]. Avec l'exigence de protection de l'environnement, le besoin d'unités énormes de filtration tangentielle à faible coût, avec une haute performance de traitement des grands volumes d'effluents

liquides, qui concordent avec des normes environnementales est devenu nécessaire. Au cours des dernières années, les membranes céramiques poreuses à base de minéraux ont été considérées pour leurs faibles coûts (matières premières et processus de préparation) [2-4]. Plusieurs matériaux ont été testés pour préparer des membranes céramiques de micro et d'ultra-filtration, à savoir l'alumine γ , ZrO_2 et TiO_2 par voie sol-gel [5-7]. La sélectivité de la membrane est obtenue par le dépôt d'une mince couche poreuse sur la surface interne du support. La mise au point de membranes céramiques à base de matières naturelles telles que des argiles et des déchets en poudre, tels que les cendres a été étudié par plusieurs auteurs [8-14]. Dans nos études précédentes, nous avons développé un nouveau support céramique pour membrane de micro-filtration, avec une configuration tubulaire à base d'une argile naturelle Marocaine (argile de la région Meknès-Tafilalet) [15]. Le support est élaboré par extrusion de la pâte avec un frittage à 1000 °C pendant 3 heures. Le support et les couches membranaires de micro-filtration sont élaborés à la fois à partir de la même argile qui est en abondance, ce matériau présentant une grande stabilité thermique, chimique et mécanique est un matériau de choix pour l'élaboration des membranes céramiques de micro-filtration. Les membranes obtenues sont caractérisées par la microscopie électronique à balayage avec l'analyse EDAX, la résistance chimique et par des tests de perméabilité de l'eau à l'aide d'un pilote de filtration à l'échelle du laboratoire.

2. Matériels et méthodes

2.1. Préparation des supports pour membranes de micro-filtration :

Les supports utilisés pour déposer les couches membranaires de micro-filtration, sont des supports céramiques tubulaires élaborés à partir de la même argile (région Meknès-Tafilalet) utilisée pour les membranes de micro-filtration. L'analyse chimique de l'argile révèle la présence d'une grande quantité de silice ($SiO_2 = 57,61\%$), d'alumine ($Al_2O_3 = 16,97\%$) et aussi la présence d'une proportion non négligeable d'oxyde de fer ($Fe_2O_3 = 5,10\%$) responsable de la coloration rouge des supports après le traitement thermique [15].

Une pâte céramique avec des caractéristiques idéales (la plasticité, la dureté, la cohésion et l'homogénéité) pour l'extrusion est préparée en mélangeant la poudre de l'argile avec des ajouts organiques et l'eau dont des proportions sont bien définies [15]. La pâte est ensuite mise dans un sac en plastique fermé et conservé dans un frigo pendant un temps appelé temps de vieillissement (t_v). Après l'étape de vieillissement, la pâte est ensuite extrudée pour former des supports tubulaires mono-canaux. Après le séchage à l'air libre les supports sont traités dans un four électrique à 1000 °C/3h selon un programme thermique bien défini (figures 1 et 2).

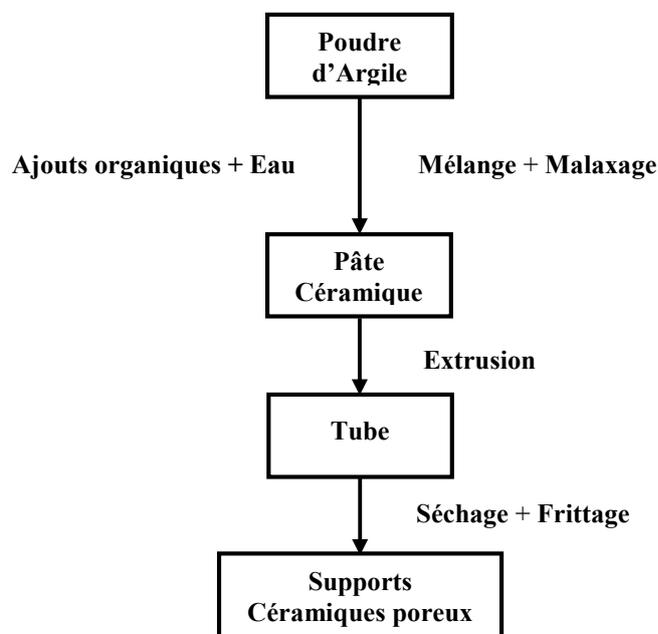


Figure 1 : Procédé de préparation des supports céramiques pour membranes de micro-filtration



Figure 2 : Supports tubulaires poreux de 15 % (p/p) en poudre de bois (S15) après frittage à 1000 °C/3h

Les caractéristiques des supports utilisés pour les dépôts membranaires sont les suivantes :

- Géométrie : support mono-canal ;
- Diamètre extérieur : $d_{\text{ext}} = 24$ mm ;
- Diamètre intérieur : $d_{\text{int}} = 18$ mm ;
- Epaisseur : $e = 3$ mm ;
- Longueur après frittage : $L = 19,5$ cm ;
- Température finale de frittage : $T_F = 1000$ °C et Temps final de frittage : $t_f = 3$ heures ;
- Composition : 15 % (p/p) de la matière organique, 85 % (p/p) de la poudre d'argile et 33 % (p/p) d'eau ;
- Porosité totale : 36 % ;
- Bonne résistance chimique : 1,11 % / 1N (HNO_3) et 0,28 % / 1N (NaOH) ;
- Meilleure performance mécanique : $R_{\text{méc}} = 1,98$ MPa ;
- Très bonne perméabilité à l'eau potable : Débit_{S15/1bar} = 2066 L/h.m² et Débit_{S15/2bar} = 2996 L/h.m² après 80 min de filtration.

2.2. Elaboration des membranes de micro-filtration :

2.2.1. Préparation de la poudre :

Pour la préparation de la membrane, il a été nécessaire de broyer la poudre d'argile d'origine à l'aide d'un broyeur qui est ensuite tamisée à l'aide d'un tamis. La taille granulométrique de la poudre exploitée est inférieure à 63 μm .

2.2.2. Préparation de la Barbotine (Suspension):

La méthode utilisée est l'engobage. Cette technique consiste à déposer une suspension stable sur la face interne du support. Cette suspension appelée Barbotine, est préparée à partir de la matière minérale dans l'eau. Elle doit répondre à un certain nombre de critères pour qu'elle soit utilisable dans le dépôt tels que : sa viscosité qui doit être adaptée à l'utilisation, son homogénéité et sa stabilité pour éviter l'apparition de phénomènes indésirables comme la floculation. Il est donc nécessaire pour préparer une suspension convenable, d'utiliser des ajouts organiques tels que des défloculants, des plastifiants. Les quantités introduites dans la suspension sont optimisées de façon à obtenir, après séchage et traitement thermique, une membrane poreuse, reproductible et sans défauts (figure 3).

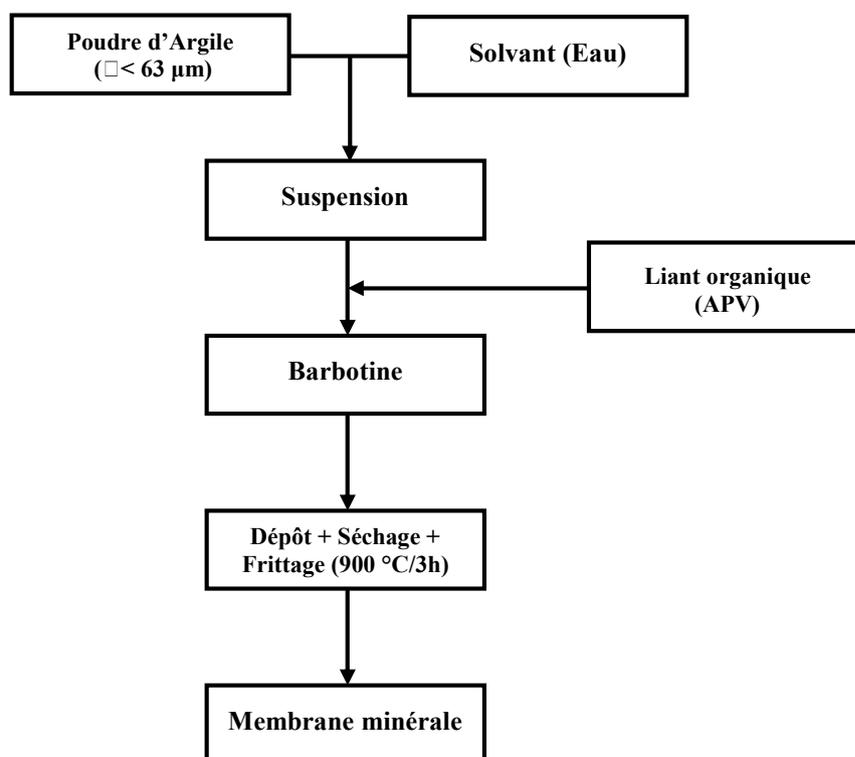


Figure 3 : Etapes de préparation d'une membrane minérale de micro-filtration

Le tableau 1 illustre les préparations effectuées de la barbotine sur les parois internes des supports céramiques.

Tableau 1 : Compositions de la Barbotine pour les membranes de micro-filtration M10, M12, M15 et M10/25APV

Composition de la Barbotine avec 30 min d'agitation et (T_F , t_f)	Temps de dépôt (min)
10 % (p/p) en poudre d'argile ; 90 % (p/p) d'eau ; (900 °C, 3h) ; (M10)	1
	1,5
	2
12 % (p/p) en poudre d'argile ; 88 % (p/p) d'eau ; (900 °C, 3h) ; (M12)	1
	1,5
	2
15 % (p/p) en poudre d'argile ; 85 % (p/p) d'eau ; (900 °C, 3h) ; (M15)	1
	1,5
	2
10 % (p/p) en poudre d'argile ; 25 % (p/p) de l'alcool Poly-Vinyle en solution aqueuse (APV 12 % (p/p)) ; 65 % (p/p) d'eau ; (900 °C, 3h) ; (M10/25APV)	1
	1,5

2.2.3. Technique de dépôt :

La technique utilisée pour le dépôt est appelée Slip-Casting (Engobage), de telle sorte le support est mis en position verticale et bouché à une extrémité. On remplit le support avec la suspension pendant un temps variant de 1 à 2 min suivant l'épaisseur désirée [16], puis au bout d'un temps déterminé on le vide, la figure 4 montre les étapes de dépôt de la barbotine d'une membrane de micro-filtration.

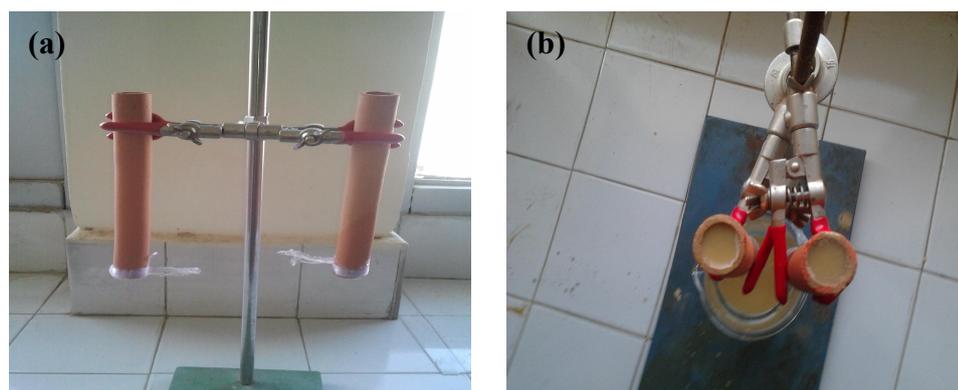


Figure 4 : Etapes de dépôt de la barbotine sur les supports céramiques (S15), (a) : supports avant dépôt et (b) : supports avec Barbotine

2.2.4. Séchage et traitement thermique :

Après dépôt, les membranes sont alors séchées à température ambiante pendant 24 heures en position verticale afin de permettre l'égouttage de l'engobe en surplus. Lorsque toute l'eau est évaporée, les membranes sont consolidées par une calcination dans un four électrique selon un programme thermique (figure 5).

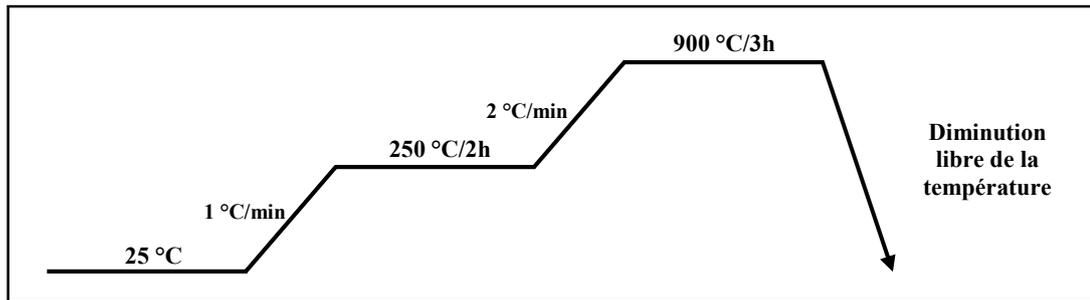


Figure 5 : Programme thermique pour les membranes de micro-filtration

Sur ce programme nous avons établi deux intervalles de température distincts. Le premier de la température ambiante à 250 °C dont la vitesse de cuisson est fixée à 1 °C/min pour évaporer l'eau d'humidité résiduelle. Un palier de 2 heures à 250 °C permet une meilleure dégradation de la matière organique dans la Barbotine et principalement l'APV. Dans le deuxième intervalle de 250 °C à 900 °C avec une vitesse de chauffe de 2 °C/min, et le temps final de frittage est de 3 heures.

2.3. Tests de filtration :

Les tests de filtration sont réalisés en utilisant un pilote de filtration à l'échelle du laboratoire (figure 6). Le pilote a été équipé d'une pompe électrique à débit réglable (P) avec une pression maximale de 3 bars, d'un manomètre de pression (m), d'une vanne de sécurité (V), d'un module membranaire (M), d'un régulateur de pression (R), d'un bac de récupération de l'eau filtrée (perméat) (B) et d'un réservoir d'alimentation de l'eau potable (FW).

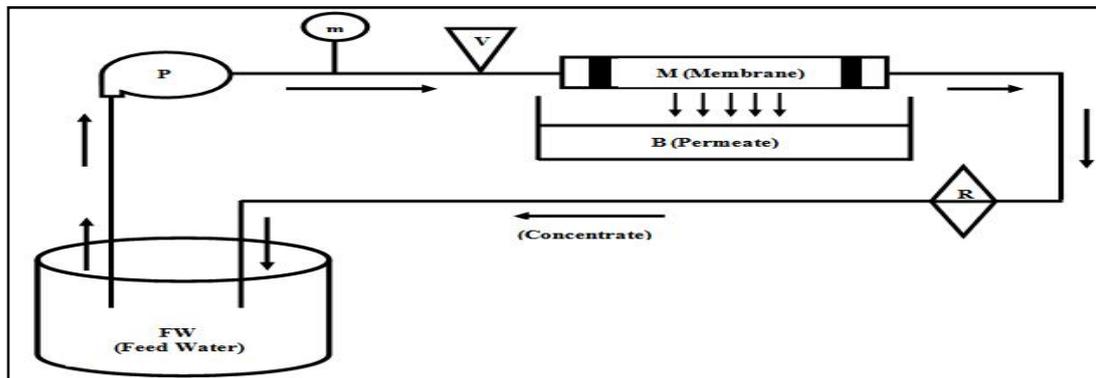


Figure 6 : Pilote de filtration tangentielle à l'échelle du laboratoire

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation des membranes de micro-filtration :

3.1.1. Microscopie électronique à balayage – Analyse EDAX :

Les micrographies obtenues par le MEB montrent, un bon arrangement des particules sphériques de la poudre d'argile sous l'effet de la température finale de frittage. Les joints de grain sont observés à la surface joignant les couches membranaires de micro-filtration (M10, M12 et M10/25APV) et les supports céramiques (S15), ceci nous assure du bon accrochage entre la couche membranaire et le support céramique [2, 3, 16, 17] (figure 9, photo (a)). En plus d'une porosité statistiquement bien répartie sur l'ensemble de la membrane (figures 7 et 8, photos (a) et figure 9, photo (b)). Nous constatons aussi que la surface est homogène et sans défauts car il y a absence d'agglomération et de fissurations.

L'analyse EDAX des membranes montre que, l'intensité des pics du silicium, d'aluminium et de calcium caractéristique des oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 et CaO), qui apparaît très élevée dans les membranes M10, M12 et M10/25APV (figures 7 (b), 8 (b) et figure 9 (c)). Ces observations sont parfaitement confirmées par l'analyse chimique de l'argile brute [15]. Par ailleurs, il importe de noter d'après ces spectres EDAX que la composition chimique élémentaire des membranes de micro-filtration est prédominée par les éléments Si, Al, Ca et Fe.

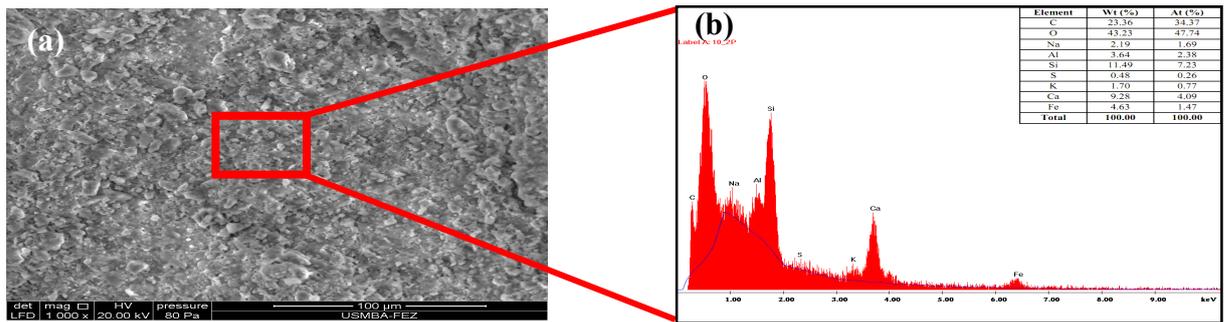


Figure 7 : Micrographie de la membrane M10 (temps de dépôt = 2 min) traitée à 900 °C/3h, (a) : Vue de la surface et (b) : Analyse EDAX

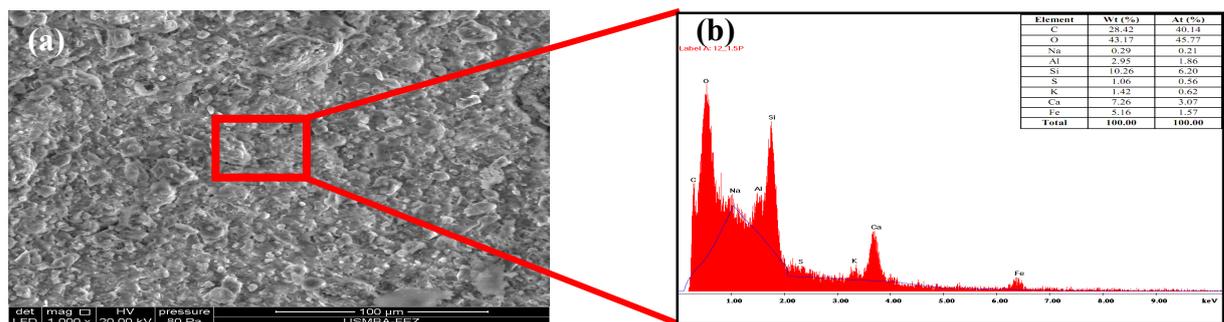


Figure 8 : Micrographie de la membrane M12 (temps de dépôt = 1,5 min) traitée à 900 °C/3h, (a) : Vue de la surface et (b) : Analyse EDAX

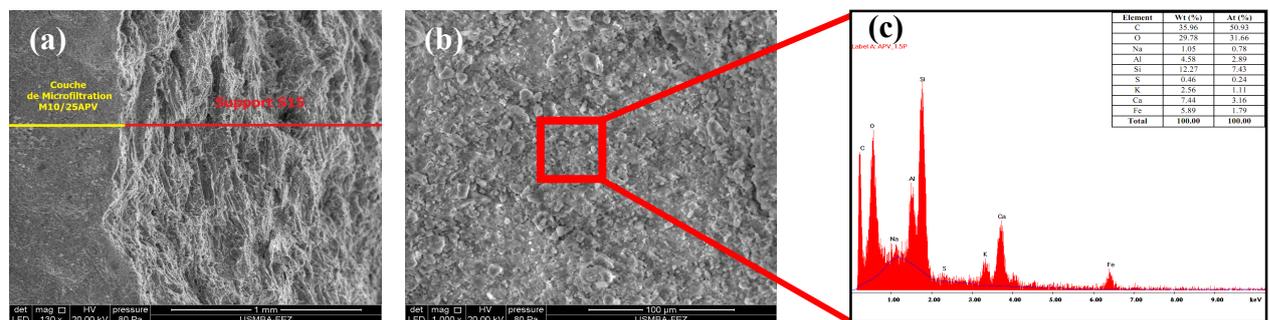


Figure 9 : Micrographie de la membrane M10/25APV (temps de dépôt = 1,5 min) traitée à 900 °C/3h, (a) : Vue de la tranche (Couche de Microfiltration M10/25APV / Support S15), (b) : Vue de la surface, et (c) : Analyse EDAX

3.1.2. Résistance chimique :

Des tests de l'attaque chimique ont été conduits pendant 24 heures dans des solutions acide d'une part (HNO₃ ; 0,3N) et basique d'autre part (NaOH ; 0,5N) à 25 °C. Après lavage et séchage, les résultats obtenus (la perte de masse varie entre 0,11 % et 0,16 % pour l'attaque acide HNO₃/0,3N, et varie entre 0,21 % et 0,42 % pour l'attaque basique NaOH/0,5N) montrent que les membranes élaborées M10, M12 et M10/25APV sont caractérisées par une bonne résistance chimique et peuvent être utilisés dans les opérations de filtration tangentielle des effluents liquides.

3.1.3. Tests de filtration :

La figure 10 donne la variation du débit en fonction du temps ($D = f(t)$, (a)) et en fonction de la pression ($D = f(P)$, (b)), pour les trois membranes de micro-filtration. On constate sur la figure 10 (a) que les trois courbes des membranes M10, M12 et M10/25APV ont la même allure que la courbe de support S15. Le débit qui passe à travers la membrane M12 (Débit = 696 L/h.m²) est inférieur à celui pour la membrane M10 (Débit = 881 L/h.m²), qui est lui-même inférieur pour la membrane M10/25APV (Débit = 908 L/h.m²). Donc on peut conclure que le dépôt de chaque membrane est réussi, et aussi nous constatons que les valeurs de débit sont plus élevées pour tous les membranes au début de filtration tangentielle, puis nous avons observé une

diminution de débit en fonction du temps, cette diminution est due au blocage partielle des pores par des particules en suspension existantes dans l'eau potable utilisé. Après 75 minutes de filtration nous observons une stabilisation de débit, qui explique par le phénomène de polarisation de concentration [18, 19], c'est-à-dire formation d'une couche d'eau très mince à la surface filtrant dont la concentration est supérieure à celle de la solution d'alimentation (l'eau potable), et aussi reste immobile et diminuent ainsi la taille apparent des pores. Dans la figure 10 (b), on peut noter que le débit est une fonction croissante de la pression, par ailleurs le débit se stabilise au cours de filtration à partir de 2 bars pour les trois membranes élaborées, ce phénomène peut s'expliquer par une formation d'un dépôt (réarrangement des particules en suspension contenues dans l'eau potable de robinet utilisée) sur la surface de la membrane, et aussi par l'augmentation de la résistance spécifique du dépôt sous l'action des pressions croissantes.

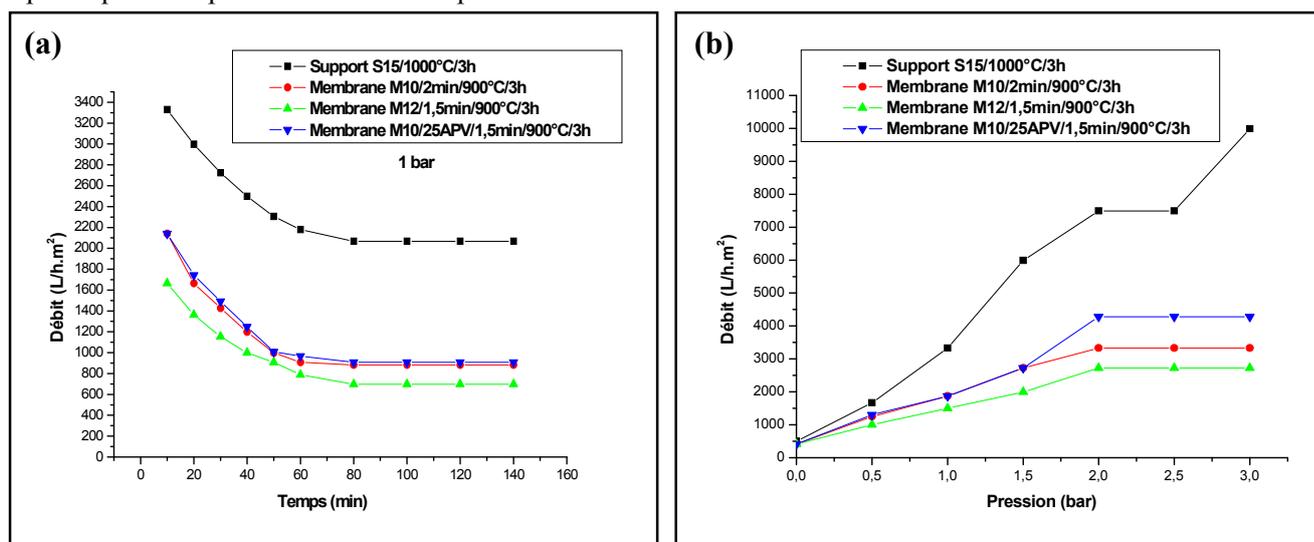


Figure 10 : Variation du débit en fonction du temps (a) et en fonction de la pression (b) pour les membranes M10, M12 et M10/25APV

Conclusion

Dans ce travail, nous avons montré la possibilité de la mise au point des membranes minérales de micro-filtration moins chère, déposées sur des supports céramiques mono-canaux, macro-poreux à base d'une argile Marocaine frittés à 900 °C pendant 3 heures, et caractérisées par différentes techniques expérimentales.

Il faut remarquer que, nous avons fait plusieurs essais de préparations de la Barbotine par l'introduction des taux différents en argile (10, 12 et 15 % (p/p) de la poudre d'argile), le bute est d'optimiser la porosité membranaire après cuisson. Les membranes de 15 % (p/p) en argile (M15) présente des fissures remarquables au cours de séchage et après traitement thermique, et pour cela nous sommes limités à un taux de 12 % (p/p) d'argile. Au cours de cette étude, nous avons aussi introduit l'Alcool Poly-Vinylque (25 % (p/p)) avec 10 % (p/p) de la poudre d'argile pour atteindre une membrane M10/25APV de bonne porosité et de meilleures valeurs de flux de perméation. Et les résultats obtenus sont les suivants :

- Les surfaces sont homogènes et sans défauts car il y a absence d'agglomération et de fissurations, et un bon accrochage entre la couche membranaire et le support céramique.
- L'examen de la résistance chimique montre que les membranes M10, M12 et M10/25APV sont caractérisées par une bonne résistance chimique acide et basique à la corrosion.
- La membrane céramique M10/25APV traitée à 900 °C/3h fournit des débits de perméat très importants (Débit = 908 L/h.m²) par rapport aux membranes M10 (Débit = 881 L/h.m²) et M12 (Débit = 696 L/h.m²).

Enfin, ces résultats sont très prometteurs pour l'utilisation de ces membranes dans le traitement des eaux usées domestiques et industrielles par le procédé de la micro-filtration tangentielle (MFT).

Références

1. Messaoudi L., Préparation de nouveaux supports céramiques microporeux pour membranes minérales à base d'argile Marocaines, Thèse de 3^{ème} Cycle, Université Sidi Mohammed ben Abdellah, Faculté des Sciences Dhar El Mehraz, Fès, Maroc, (1987), 104 p.

2. Majouli A., Tahiri S., Alami Younssi S., Loukili H., Albizane A., Elaboration of new tubular ceramic membrane from local Moroccan Perlite for microfiltration process : application to treatment of industrial wastewaters, *Ceramics International*. 38 (2012) 4295-4303.
3. Majouli A., Alami Younssi S., Tahiri S., Albizane A., Loukili H., Belhaj M., Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite, *Desalination*. 277 (2011) 61-66.
4. Jedidi I., Khemakhem S., Larbot A., Ben Amar R., Elaboration and characterisation of fly ash based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes, *Ceramics International*. 35 (2009) 2747-2753.
5. Saffaj N., Persin M., Alami Younssi S., Albizane A., Bouhria M., Loukili H., Dach H., Larbot A., Removal of salts and dyes by low $ZnAl_2O_4-TiO_2$ ultrafiltration membrane deposited on support made from raw clay, *Separation and Purification Technology*. 47 (2005) 36-42.
6. Seffaj N., Alami Younssi S., Persin M., Cretin M., Albizane A., Larbot A., Processing and characterization of $TiO_2/ZnAl_2O_4$ ultrafiltration membranes deposited on tubular support prepared from Moroccan clay, *Ceramics International*. 31 (2005) 205-210.
7. Saffaj N., Alami Younssi S., Albizane A., Messouadi A., Bouhria M., Persin M., Cretin M., Larbot A., Elaboration and characterization of $TiO_2-ZnAl_2O_4$ ultrafiltration membranes deposited on cordierite support, *Separation and Purification Technology*. 36 (2004) 107-114.
8. Khemakhem S., Larbot A., Ben Amar R., New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: application for the cuttlefish effluents treatment, *Ceramics International*. 35 (2009) 55-61.
9. Bentama J., Ouazzani K., El Garouani A., New membranes made of sintered clay application to crossflow microfiltration, *African Journal of Science and Technology*. 4 (2003) 38-41.
10. Saffaj N., Persin M., Alami Younssi S., Albizane A., Cretin M., Larbot A., Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: application to filtration of solution containing dyes and salts, *Applied Clay Science*. 31 (2006) 110-119.
11. Saffaj N., Alami Younssi S., Albizane A., Messouadi A., Bouhria M., Persin M., Larbot A., Preparation and characterisation of ultrafiltration membranes for toxic removal from wastewater, *Desalination*. 168 (2004) 259-263.
12. Saffaj N., Loukili H., Alami Younssi S., Albizane A., Bouhria M., Persin M., Larbot A., Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay, *Desalination*. 168 (2004) 301-306.
13. Jana S., Purkait M K., Mohanty K., Preparation and characterization of low-cost ceramic microfiltration membranes for the removal of chromate from aqueous solutions, *Applied Clay Science*. 47 (2010) 317-324.
14. Dong Y C., Chen S F., Zhang X B., Yang J K., Liu X Q., Meng G Y., Fabrication and characterization of low cost tubular mineral based ceramic membranes for microfiltration from natural zeolite, *Journal of Membrane Science*. 281 (2006) 592-599.
15. Iaich S., Messaoudi L., Preparation of new ceramic supports macro-porous for microfiltration and ultrafiltration membranes based Moroccan clay, *Journal of Mechanical and Civil Engineering*. 11 (2014) 56-62.
16. Messaoudi L., Larbot A., Rafiq M., Cot L., Mise au point d'une membrane de microfiltration sur supports tubulaires à base d'une argile Marocaine, *L'industrie Céramique et Verrière*. (910) (1995) 831-835.
17. Palacio L., Bouzerdi Y., Ouammou M., Albizane A., Bennazha J., Hernandez A., Calvoa J I., Ceramic membranes from Moroccan natural clay and phosphate for industrial water treatment, *Desalination*. 245 (2009) 501-507.
18. Michaels A S., New separation technique for the CW, *Chemical Engineering Science*. 64 (1968) 31-43.
19. Blatt W F., David A., Michaels S., Nelson L., Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration : causes, consequences and control techniques, *Membrane Science and Technology*. (1970) 47-67.