



Etude de l'effet de purification et de modification d'une argile locale sur les propriétés structurales et texturales (Investigation of the effect of purification and modification of a local clay on its structural and textural properties)

Soukaina Haffane, Ouafae Achak*, Tarik Chafik

Laboratoire de Génie chimique et valorisation des Ressources (UAE/L01FST), Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Université Abdelmalek Essaâdi, Maroc.

*auteur correspondant : - Email: wafacha@yahoo.com Tel: +212-539393954/55

Abstract

This work is dedicated to the investigation of the effect of purification and chemical modification of Moroccan clay on its structural and textural properties. The purified and modified samples were characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), Atomic emission Spectroscopy (ICP-AES), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive analysis (EDS). The textural properties, S_{BET} and pore size distribution were determined by N_2 physisorption at $-196^\circ C$. The present study is a part of work devoted to the application of these materials in environmental control technology.

Keywords: purified clay, modified clay, structure, adsorption isotherm, porosity.

Résumé

Le présent travail porte sur la purification et la modification chimique d'une argile marocaine dans le but d'améliorer ses propriétés structurales et texturales. Les échantillons purifiés et modifiés ont été caractérisés par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF), la spectroscopie d'Emission Atomique (ICP-AES), la diffraction des rayons X (DRX) et l'Analyse Dispersive en Energie (EDS). Les propriétés texturales, S_{BET} et la distribution des tailles des pores ont été déterminées par physisorption de N_2 à $-196^\circ C$. Cette étude préliminaire fait partie d'une recherche dédiée à l'application de ces matériaux dans les technologies de dépollution.

Mots clés: argile purifiée, argile modifiée, structure, isotherme d'adsorption, porosité

Introduction

Compte tenu de l'abondance des argiles, de ses propriétés excellentes particulièrement texturales [1,2], nous avons cherché dans un contexte de développement durable local de revaloriser cette importante ressource par traitement physico-chimique en vue d'élargir son domaine d'utilisation.

Dans le souci de préserver l'environnement, différents procédés de dépollution sont utilisés. Parmi ces procédés, l'adsorption reste une technique relativement facile à mettre en œuvre. La recherche d'un adsorbant efficace et moins couteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son cout accessible et son abondance [3,6].

Les propriétés adsorbantes des argiles, issus du nord du Maroc, ont fait l'objet de plusieurs travaux au sein de notre laboratoire [7]. Dans ce contexte, la présente contribution vise à étudier l'effet de différentes méthodes

de traitement de ces argiles dans le but de chercher à augmenter la surface spécifique et le volume poreux afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes et ce en vue de leur valorisation entre autres dans les technologies de dépollution.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériels

1^{er} traitement

L'argile brute utilisée dans ce travail est une argile prélevée d'un bassin naturel de la région Tanger-Tétouan (Maroc), broyée et tamisée pour obtenir des fractions inférieures à 100 µm puis séchée à 105°C pendant 24 h. Ensuite, cette argile subit une étape de purification par HCl (0.1 M) et par H₂O₂ (1.66 M) afin d'éliminer toute impureté avant de subir plusieurs lavages par l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale du Cl. Finalement, l'argile est activée par une solution H₂SO₄ à température et concentration appropriées puis séchée à l'étuve à 60 °C pendant 48 heures, broyée, tamisée puis conservée à l'abri de l'humidité [8-9]

Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1: Conditions opératoires de l'activation de l'argile brute et purifiée (**T_a** : Température d'activation ; **t_a** : temps d'activation ; **T_s** : température de séchage ; **t_s** : Temps de séchage)

Echantillons	m _i (g)	C _{H₂SO₄} (mol.l ⁻¹)	T _a (°C)	t _a (heure)	T _s (°C)	t _s (heure)	m _f (g)
argile brute puis activée	10	0.5	25	3	60	48	9.830
argile brute puis activée	10	5	25	3	60	48	9.220
argile purifiée puis activée	10	0.5	25	3	60	48	8.470
argile purifiée puis activée	10	5	25	3	60	48	8.120

2^{ème} traitement

L'argile prélevée du bassin naturel de la région Tanger-Tétouan (Maroc), est broyée et tamisée pour obtenir des fractions inférieures à 100 µm puis agitée avec d'eau distillée pendant 24h puis décantée et séchée. Ensuite, cette argile subit une étape d'échange cationique en utilisant une solution de NaCl (1M) avec un temps de contact de 3 jours ; cette opération est répétée 3 fois avant de subir plusieurs lavages par H₂O distillée puis séchée dans l'étuve à 80°C pendant 24h. On obtient donc deux types de suspensions : fraction argileuse >2µm et fraction argileuse <2µm. Finalement, ces deux fractions sont intercalées par un agent d'intercalation de Fer préparé à partir d'une solution de FeCl₃.6H₂O (0,5M) et d'une solution de NaOH (0,225M), puis calcinées à 450°C sous air pendant 4 heures. [10,11].

Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2: Conditions opératoires de l'intercalation de l'argile

Solution pontante	Polycation de Fer
Formule de polycation	Non identifiée
Symbole	Fe _x (OH) _y
Rapport molaire	OH/Fe=2
Temps de vieillissement	48h
Masse initiale	1g
Masse finale	0.55g

2.2 Techniques de caractérisation structurales et texturales

L'application d'adsorbants solides dépend de leurs caractéristiques chimiques et structurales. Les isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K sont appliquées comme norme pour mesurer la surface spécifique et la distribution de la taille des pores de l'adsorbant [12-13]. Les isothermes d'adsorption / désorption par N₂ ont été réalisées par l'ASAP 2020 Micromeritics à -196°C disponible dans notre laboratoire (photo1).



Photo 1 : Dispositif de mesure de surface spécifique BET et porosité

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée dans les conditions ambiantes de température et de pression au moyen d'un diffractomètre de poudre type Bruker D8-500 récemment acquis par la Faculté des Sciences et techniques de Tanger. L'analyse des spectres des rayons X par la méthode de Rietveld a été faite sur la base du programme Fullproof. Les spectres EDS ont été obtenus en utilisant un microscope électronique à balayage Quanta-200 (Philips). La caractérisation par spectroscopie infrarouge (Spectrophotomètre Jasco FTIR-410) est enregistrée sur une gamme d'ondes ($\nu = 1/\lambda$) allant de 400 à 4000 cm⁻¹. La détection des éléments présents dans l'échantillon se fait par émission atomique ICP-AES.

3. Résultats et discussion

✓ Résultats des traitements

La structure cristalline de l'argile brute et des différentes phases obtenues après traitement a été déterminée par la technique de Diffraction des Rayons X (Figure 1). Les diffractogrammes révèlent la présence des phases cristallines phylliteuses : Illite, Kaolinite et Vermiculite, en plus de la présence dominante de silice, principalement sous forme de quartz.

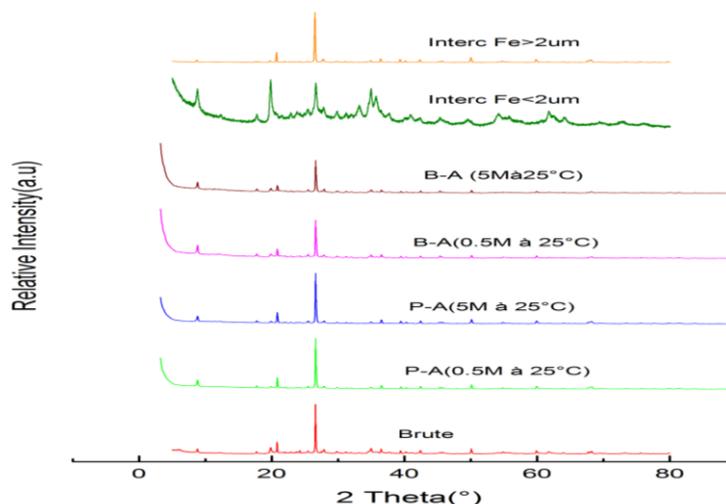


Figure. 1 : Diffractogrammes de l'argile brute et traitée

La structure chimique de l'argile étudiée a été identifiée en utilisant la technique IR-FT (Figure 2). Sur ces spectres apparaissent des bandes correspondant au mode d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique entre 3600 et 3800 cm^{-1} . Ainsi, une bande attribuée au mode de vibration de la molécule d'eau est observée vers 3400 cm^{-1} et est due à une hydratation du matériau. Une autre bande, située vers 1630 cm^{-1} , correspond aux vibrations de valence du groupement OH, due à l'eau de constitution de l'argile. A noter la présence de la bande localisée à 1400 cm^{-1} attribuée aux vibrations de valence de la liaison C-O, du groupement CO_3^{2-} . Par ailleurs, les bandes situées entre 1000 et 400 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation et de déformation des liaisons Si-O, Si-O-Si, Si-O-Al, Al-O-Al, Al-OH

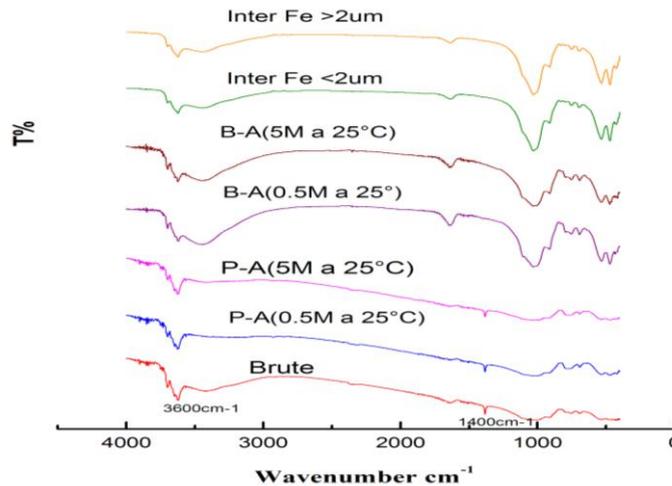


Figure 2 : Spectre Infrarouge (IR-FT) des échantillons traités (**P-A** : Argile purifiée puis activée ; **B-A** : argile brute puis activée ; **Inter Fe<2µm** : Argile de fraction <2µm intercalée par Fer ; **Inter Fe >2µm** : Argile de fraction >2µm intercalée par Fer.)

D'autre part, l'analyse EDS des argiles brutes confirme la présence d'éléments habituellement contenus dans les matériaux d'aluminosilicate (SiO_2 et Al_2O_3) (Tableau 3)

Tableau 3: Analyse élémentaire de l'argile par EDS (% massique)

Eléments	C	O	Na	Mg	Al
Concentration	0.4	39.3	0.3	0.8	13.2
Eléments	Si	K	Ca	Fe	Ti
Concentration	23.4	5.3	0.6	16.3	0.4

Les matériaux étudiés ont été également caractérisés par ICP dans le but de quantifier, essentiellement l'élément fer dans les échantillons étudiés. Comme indiqué par la figure 3, la teneur en fer est plus élevée dans l'argile brute que dans les matériaux traités, confirmant la couleur rougeâtre de cet échantillon.

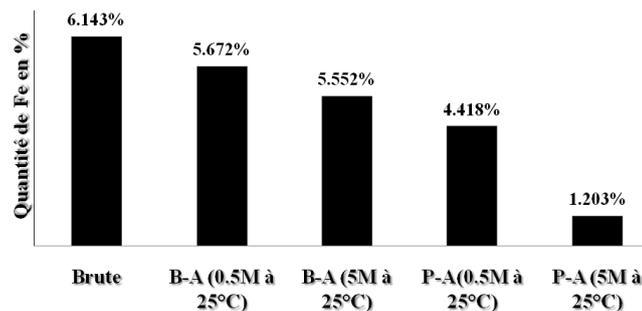


Figure 3 : Analyses par (ICP-AES) des différents échantillons

L'étude texturale de ces matériaux par adsorption/désorption de l'azote a permis la détermination de l'évolution de la surface spécifique, le volume et la taille des pores, permettant de suivre les changements de structures de ces matériaux résultant du processus d'activation (fig.1).

La figure 4 montre une superposition de différentes isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K sur l'Argile Locale brute, purifiée et/ou activée.

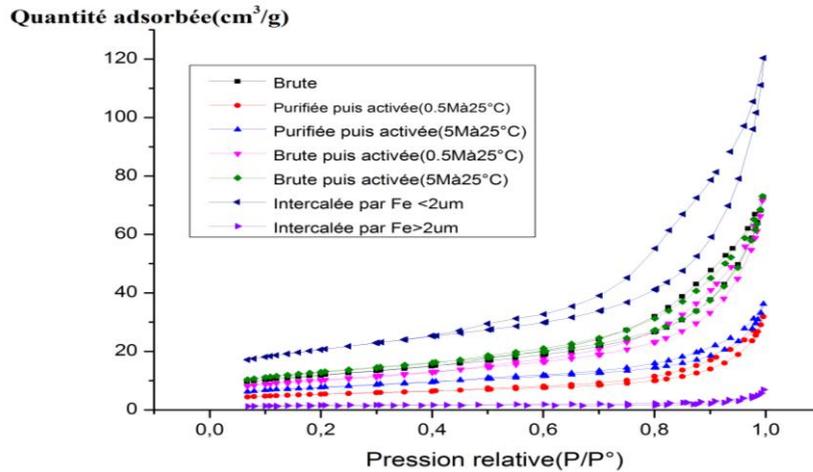


Figure 4 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ à -196 °C

Ces isothermes sont du type IV, caractéristiques de solides mésoporeux compte tenu de la présence d'hystérise avec une branche de désorption rejoignant celle d'adsorption pour une pression relative supérieure à 0,5. Pour les échantillons activés sans purification, une légère augmentation de la quantité absorbée nécessaire pour la saturation des pores est observée, due à un développement de la porosité. Par contre, une forte augmentation de cette quantité est observée pour l'échantillon intercalé.

La surface spécifique des différents échantillons a été calculée par l'application de l'équation transformée BET dans le domaine de pression située entre $P/P^{\circ}=0.07$ et $P/P^{\circ}=0.3$. Le volume microporeux est déterminé par la méthode t-plot et le volume poreux total a été obtenu à ($P/P^{\circ}\approx 0.97$). L'ensemble des valeurs obtenues est regroupé dans le tableau 4.

Les résultats des essais d'activation chimique des matériaux étudiés par H₂SO₄ ou bien les résultats d'intercalation par Fe montrent que, dans les conditions opératoires utilisées, l'attaque de l'Argile locale par une solution de 5M de concentration à 25°C donne une surface spécifique plus élevée. Par contre on remarque que, la valeur de cette surface est presque doublée dans le cas de l'intercalation (Tableau 4).

Tableau 4: Propriétés texturales des argiles étudiées par traitement des isothermes d'adsorption/désorption de N₂

Echantillons	Surface spécifique m ² /g	Volume des pores cm ³ /g		
		Micropores	Mésopores	Total
Brute	41.141	2.38. 10 ⁻³	7.8.10 ⁻⁴	3.16.10 ⁻³
Brute puis Activé (0.5M à 25°C)	41.712	1.25. 10 ⁻³	2.19.10 ⁻³	3.44.10 ⁻³
Brute puis Activé (5M à 25°C)	45.827	2.36. 10 ⁻³	1.75.10 ⁻³	4.11.10 ⁻³
Purifiée puis Activé (0.5M à 25°C)	35.753	1.49. 10 ⁻³	4.10 ⁻⁴	2.94.10 ⁻³
Purifiée puis Activé (5M à 25°C)	26.756	1.27.10 ⁻³	4.45.10 ⁻⁴	1.72.10 ⁻³
Intercalée par Fe<2um	70.6809	7.386.10 ⁻³	164.463.10 ⁻³	171.849.10 ⁻³
Intercalée par Fe>2um	5.3503	4.9710 ⁻⁴	2.726.10 ⁻⁴	7.696.10 ⁻⁴

Conclusion

Le présent travail avait pour objectif principal l'étude de l'effet du traitement chimique sur les caractéristiques d'une argile locale en vue d'une application en technologie de dépollution. Les résultats obtenus ont permis de révéler l'effet de traitement des argiles sur les propriétés structurales et texturales. Il est montré sur la base des mesures des isothermes d'adsorption / désorption de N₂ à 77K, qu'il est possible d'améliorer la surface spécifique sans pour autant attaquer la structure de l'argile.

Ainsi, en adoptant une approche empirique l'Argile locale brute traitée avec une solution d'acide concentré à des températures relativement faibles conduit à une légère augmentation au niveau de la taille des mésopores. Par contre, le traitement par HCl et H₂O₂ ne permet pas une amélioration notable de la texture.

D'autre part, un simple échange cationique par NaCl suivie d'une intercalation par le Fer permet une amélioration significative de surface spécifique.

Ces résultats préliminaires seront exploités dans une étude dédiée à l'application de ces argiles activés pour le traitement d'effluents contaminés avec des composés organiques volatiles

Références

1. Chafik T., Harti S., Cifredo G., Gatica J.M., Vidal H.: Easy extrusion of honeycomb-shaped monoliths using moroccan natural clays and investigation of their dynamic adsorptive. *J. Hazardous Materials*. 170 (1) (2009) 87-95
2. Harti S., Cifredo G., Gatica J.M, Vidal H., Chafik T.: Physicochemical characterization and adsorptive properties of some Moroccan clay minerals extruded as lab-scale monoliths. *J. Applied Clay Science* (36) (2007) 287–296
3. Bennani K.A., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M., Yaacoubi A.: Adsorption of cationic dyes onto Moroccan clay: Application for industrial wastewater treatment, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (9) (2015) 2483-2500
4. Maghri I., Kenz A., Elkouali M., Tanane O., Talbi M.: Textile Dyes removal from industrial waste water by mytilus edulis shells I, *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (1) (2012) 121-13
5. Saad MEK, Mnasri N, Mhamdi M, Chafik T, Elaloui E, Moussaoui Y, Removal of methylene blue onto mineral matrices, *Desalination and Water Treatment*, 56 (10) (2015) 2773-2780
6. Zaitan, H.; Ferronato, C.; Bianchi, D.; Achak, O.; Chafik, T. Etude des propriétés texturales et adsorbantes d'une diatomite marocaine: Application au traitement d'air chargé d'un polluant de type composé organique volatil. *Ann. Chim. Sci. Mat.* (2006) 31(2), 183-196
7. Korrir A., Kasmi AE., Assebban M., Souikny A., Haffane S., Achak O., Chafik T.: Non-Calorimetric Determination of the Adsorption Heat of Volatile Organic Compounds under Dynamic Conditions, *J. Catalysts* 5 (2) (2015) 653-670
8. Bouguerra Neji S., Trabelsi M., Hédi Frikha M.: Activation d'une argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile. *J. Société Chimique de Tunisie*, (11) (2009) 191-203
9. Jarraya I., Fourmentin S., Benzina M. : Adsorption De Cov Par Un Matériau Argileux Tunisien Organo Modifié. *J. Société Chimique de Tunisie*, (12) (2010) 139-149
10. Sanabria N.R., Centeno M.A., Molina R., Moreno S.: Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe Synthesis and catalytic activity. *J. Applied Catalysis A* (356) (2009) 243–249
11. Bennani Karim A., Badia M., Hachkar M., Bakasse M., Yaacoubi A.: Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi. *J. Water Science*. 23(4) (2010) 375-388
12. Lahbabi N., Rais Z., Hajjaji M., Kacim S. : Oxydation du phenol sur un catalyseur à base de Fer supporté sur une argile marocaine. *J. Afrique SCIENCE*. 05(3) (2009) 14 - 24
13. Gürses A., Karaca S., Dogar Ç., Bayrak R., Açikyıldız M., Yalçın M : Determination of adsorptive properties of methylene blue sorption. *J. Colloid and Interface Science*. 269 (2004) 310–314

(2016) ; <http://www.jmaterenvirosci.com/>