

INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps. Each original is also photographed in one exposure and is included in reduced form at the back of the book.

Photographs included in the original manuscript have been reproduced xerographically in this copy. Higher quality 6" x 9" black and white photographic prints are available for any photographs or illustrations appearing in this copy for an additional charge. Contact UMI directly to order.

UMI

A Bell & Howell Information Company
300 North Zeeb Road, Ann Arbor MI 48106-1346 USA
313/761-4700 800/521-0600

NOTE TO USERS

The original manuscript received by UMI contains pages with slanted print. Pages were microfilmed as received.

This reproduction is the best copy available

UMI



Université d'Ottawa • University of Ottawa



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-36739-8

REMERCIEMENTS

Je remercie mon directeur de recherche, le professeur Christian Detellier ainsi que mon co-superviseur le professeur Raymond Le Van Mao, de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires. Les conseils prodigués et les discussions que nous avons eues ensemble m'ont grandement aidée.

Mes remerciements s'adressent également au professeur Taak Matsuura ainsi qu'à Daniel Brinza du département de génie chimique pour leur grande collaboration dans ce projet.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à mon époux, Jean-Marie, pour son amour, sa grande patience, ses nombreux conseils et encouragements durant la préparation de ma thèse.

Je remercie aussi mes collègues du laboratoire d'Ottawa : Marie-Josée Binette, Harouna Dramé, Andrew Szabo et ceux de Concordia : Le Si Tuan, David Ohayo, Ali M.Saberi qui m'ont aidée dans l'accomplissement de ce projet. Les discussions enrichissantes lors de nos rencontres hebdomadaires ainsi que l'ambiance créée dans le laboratoire m'ont stimulées dans mon travail.

Ma gratitude s'adresse aussi aux Dr. Corinne Bensimon, Dr. Laïla Raki et Dr. Kerstin Brandt pour le temps qu'elles m'ont consacré, leur encouragement et leurs conseils judicieux.

Je ne saurais oublier mes parents ainsi que toute ma famille qui durant toutes ces années d'études, m'ont beaucoup soutenue et appuyée jusqu'à ce jour. C'est particulièrement à mes parents ainsi qu'à mon mari que je souhaite dédier cette thèse.

Je voudrais surtout remercier Dieu, de m'avoir accordé la force, l'intelligence et la persévérance pour mener à terme ce projet de recherche.

Cette recherche a été rendue possible grâce aux supports financiers de "Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada" (NSERC) et de l'Université d'Ottawa.

RÉSUMÉ

Une nouvelle approche pour le développement de nouvelles membranes inorganiques a été mise au point. Ces membranes inorganiques sont utilisées dans la séparation des gaz, en échange cationique et en ultrafiltration. En premier lieu, des matériaux argileux sont utilisés dans la préparation de ces membranes. Des polymères organiques sont intercalés dans la kaolinite afin d'améliorer la flexibilité (élasticité) et réduire la présence des fissures dans les membranes inorganiques à base de kaolinite. La sépiolite qui est une argile fibreuse a donné des résultats très intéressants. En effet, il a été possible de préparer une membrane faite à 100% de sépiolite sans fissures. L'épaisseur de ces membranes non-supportées variait de 100 à 150 μ m.

Afin d'améliorer la sélectivité de ces membranes dans les procédés de séparation de gaz, la zéolite Na-X ainsi que d'autres types de zéolite sont employées. Les zéolites sont ainsi incorporées dans les membranes à base de sépiolite.

Ces nouvelles membranes inorganiques ont été caractérisées par la porosimétrie par adsorption de gaz pour déterminer leur microporosité, diamètre moyen des pores ainsi que leur distribution de la tailles des pores. De plus, les tests de résistance mécanique et de résistance à l'écoulement ont permis de voir la pression de rupture de ces membranes.

L'échange cationique a pu être effectué sur ces membranes composites. Les résultats nous ont permis de conclure que la présence de la zéolite Na-X dans la membrane composite joue un rôle moins important en phase liquide comparativement en phase gazeuse. Ceci est confirmé par les tests de séparation de gaz réalisés avec un mélange d'hydrocarbures. En effet les résultats ont révélé qu'en phase liquide, la diffusion est préférentielle càd le liquide passe à travers les mésopores et macropores

de la membrane alors qu'en phase gazeuse, les micropores de la zéolite interviennent lors de la diffusion car on obtient une bonne séparation du mélange d'hydrocarbures.

En procédé d'ultrafiltration, les résultats sont aussi très intéressants avec les membranes à base de sépiolite dont l'épaisseur est de 100 μ m et la résistance mécanique d'environ 8 bars.

ABSTRACT

A new approach to prepare inorganic membranes has been developed. Those inorganic membranes are used in cation exchange, gas separation and in ultrafiltration processes. Clay and zeolite materials are used in the preparation of the inorganic membranes. First organic polymers are intercalated in kaolinite in order to improve the flexibility and to reduce cracks in the membranes. Sepiolite which is a natural hydrated magnesium silicate mineral with an interesting fibrous and porous morphology gives crack free membranes. The thickness of those unsupported membranes was 100-150 μ m.

The main objective of this work was to prepare membranes with high percentages of microporosity in order to ensure a high selectivity in gas separation. For this purpose, zeolite was incorporated in the membrane together with sepiolite. The new inorganic membranes were tested and characterized using BET by adsorption-desorption of nitrogen to determine the microporosity, average pore diameter and pore size distribution. The porosity of these membranes were found to give a high surface area dominated by micropores. The membranes showed a good mechanical and thermal resistance.

The liquid phase operation with microporous zeolitic materials is affected by the low diffusion rates of the liquids through the micropores. In cation exchange we have the diffusion through preferential pathways. Nevertheless, gas separation tests showed that although zeolitic membranes contained some connecting-through large pores, the relative fast diffusion of gaseous molecules through the zeolite micropores prevented their search for preferential diffusion pathways as in the case of liquid diffusing molecules.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ	ii
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES FIGURES ET SCHÉMAS	vii
LISTE DES TABLEAUX	x
SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	xi
CHAPITRE I : INTRODUCTION	1
I.1 GÉNÉRALITÉS	1
I.2 NOTIONS STRUCTURALES DES ARGILES	2
I.3 NOTIONS STRUCTURALES DES ZÉOLITES	5
I.4 REVUE DE LA LITTÉRATURE SUR LES MEMBRANES	9
I.4.1 Historique	9
I.4.2 Définition et Fonctions	11
I.4.3 Principes fondamentaux	14
I.5. OBJECTIFS DU PROJET	16
CHAPITRE II : DESCRIPTION DES MATÉRIAUX UTILISÉS	18
II.1 MINÉRAUX MODIFIÉS	18
II.2 MINÉRAUX TUBULAIRES ET FIBREUX	23

II.3	ZÉOLITES Na-X	29
CHAPITRE III:	PARTIE EXPÉRIMENTALE	30
III.1	PURIFICATION DES ARGILES	30
III.2	SYNTHÈSE DE L'IMOGOLITE	32
III.3	PRÉPARATION DES MEMBRANES INORGANIQUES	34
III.3.1	Membranes non supportées	34
III.3.2	Membranes supportées	43
CHAPITRE IV :	TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	46
IV.1	DIFFRACTION DES RAYONS X	46
IV.1.1	Théorie	46
IV.1.2	Appareillage	51
IV.2	ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE	51
IV.2.1	Théorie	51
IV.2.2	Appareillage	53
IV.3	SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE	53
IV.3.1	Théorie	53
IV.3.2	Appareillage	55
IV.4	MESURE DE SURFACE SPÉCIFIQUE (BET) ET POROSITE	55
IV.4.1	Surface spécifique BET	56
IV.4.2	Distribution de la taille des pores	58
IV.4.3	Analyse t-plot et volume des micropores	59

IV.4.4	Isotherme d'adsorption-désorption	60
IV.4.5	Instrument utilisé	61
IV.5	MICROSCOPIE À BALAYAGE ÉLECTRONIQUE (S.E.M)	63
IV.6	SPECTROSCOPIE D'ADSORPTION ATOMIQUE	64
CHAPITRE V.	RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION	67
V.1	CARACTÉRISATION DES ARGILES ET DES MEMBRANES	67
V.1.1	Résultats de DRX, FTIR, TGA/DSC	68
V.1.2	Mesures de BET et de porosité	77
V.1.3	Analyse par SEM	87
V.2	ÉTUDE DE LA RÉSISTANCE DES MEMBRANES	90
V.2.1	Résistance mécanique et thermique	90
V.2.2	Résistance à l'écoulement	94
V.3	APPLICATIONS DES MEMBRANES	95
V.3.1	Séparation des gaz	95
V.3.2	Ultrafiltration	99
V.3.3	Séparation d'hydrocarbures en phase liquide	100
V.3.4	Perméation des vapeurs d'hydrocarbures	101
V.3.5	Echange cationique	106
CONCLUSION		113
BIBLIOGRAPHIE		115
ANNEXE		121

LISTE DES FIGURES

1.1	Représentation schématique d'une argile de structure en couche 2:1	3
1.2	Structure architecturale de quelques zéolites	6
1.3	Illustration typique de la dimension des pores des zéolites	7
1.4	Représentation schématique des principaux types de pores et membranes	13
2.1	Structure schématique de la Kaolinite	19
2.2	Intercalation des molécules invitées dans la Kaolinite	21
2.3	Représentation du matériel nanocomposite organokaolinite	22
2.4	Structure schématique de la Palygorskite et de la Sépiolite	24
2.5	Structure schématique de l'halloysite	26
2.6	Structure schématique de l'imogolite	28
2.7	Structure schématique de la zéolite Na-X	29
3.1	Tracé de la perte du poids en fonction du temps de séchage	38
3.2	Tracé de la microporosité en fonction du pourcentage de Zéolite Na-X	41
3.3	Pression de rupture en fonction du pourcentage de Zéolite Na-X	42
3.4	Diagramme schématique de la préparation des membranes inorganiques à base d'argile et de zéolite	45
4.1	Diagramme typique des radiations obtenues en DRX	47
4.2	Principe de la diffraction des rayons X	48
4.3	Spectre de diffraction d'une argile lamellaire	50
4.4	Courbe schématique d'une analyse thermogravimétrique d'une réaction	52

en une seule étape

4.5	Représentation du modèle de physisorption de BET	57
4.6	Les cinq différentes classes d'isotherme d'adsorption	60
4.7	Illustration du système ASAP 2000	62
4.8	Principe du microscope à balayage électronique	63
5.1	Spectre de diffraction de la kaolinite pure	69
5.2	Spectre infrarouge de la kaolinite	70
5.3	Spectre infrarouge de Kao-DMSO	70
5.4	Spectre infrarouge de Kao-PEG3400	71
5.5	Spectre RMN CPMAS du ^{13}C de Kao-PEG3400	71
5.6	Effet d'intercalation de DMSO et PEG1000 sur la kaolinite	72
5.7	Analyse thermogravimétrique de la sépiolite	73
5.8	Spectre infrarouge de l'halloysite	74
5.9	Spectre infrarouge de l'imogolite	76
5.10	Spectre RMN MAS de ^{29}Si de l'imogolite	76
5.11	Isotherme d'adsorption de l'azote de Kao-PEG 3400	77
5.12	Isotherme d'adsorption de l'azote de l'halloysite	78
5.13	Isotherme d'adsorption de l'azote de l'imogolite	78
5.14	Isotherme d'adsorption de l'azote de la sépiolite	79
5.15	Désorption du volume des pores de la sépiolite	79
5.16	Isotherme d'adsorption de l'azote de la Zéolite Na-X	80

5.17	Isotherme d'adsorption de l'azote de la membrane Sépiolite 40%-Zéolite 60%	86
5.18	Distribution de la taille des pores par la technique de Horvath-Kawazoe	86
5.19	Résultats obtenus par SEM de la membrane Sepiolite 100%	88
5.20	Résultats obtenus par SEM de la membrane Sépiolite 40%-Zéolite Na-X 60%	89
5.21	Schéma expérimental du montage utilisé pour les tests de résistance mécanique	93
5.22	Montage de différents éléments du procédé expérimental de la séparation des gaz	97
5.23	Montage de la membrane fixée sur un papier d'aluminium	98
5.24	Schéma du montage expérimental utilisé pour les tests de séparation d'hydrocarbures en phase vapeur	103
5.25	Résultats de la séparation d'hydrocarbures	105
5.26	Schéma du montage expérimental utilisé pour les tests d'échange cationique	108
5.27	Pourcentage d'échange cationique de la membrane Sépiolite 100%	111
5.28	Pourcentage d'échange cationique de la membrane Sépiolite 40%-Zéolite 60%	112

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Classification des argiles	4
1.2	Classification de quelques zéolites	8
1.3	Classification des pores selon leur diamètre	14
5.1	Résultats de BET et de porosité des argiles utilisés	80
5.2	Résultats de BET et de porosité des membranes à base d'argiles	81
5.3	Résultats de BET et de porosité des membranes Sépiolite/Zéolite	83
5.3b	Résultats sur la résistance mécanique des " " "	91
5.4	Résultats de la résistance à l'écoulement de la membrane	94
5.5	Résultats de la séparation des gaz avec la membrane à base de sépiolite	96
5.6	Résultats des tests de l'ultrafiltration de la membrane sépiolite 100%	99
5.7	Résultats des tests de séparation des vapeurs d'hydrocarbures	104
5.8	Résultats des tests d'échange cationique opérés avec différentes membranes	110

Chapitre I

Introduction

I.1 Généralités

Depuis très longtemps, les argiles ainsi que les zéolites existent sur notre planète et sont utilisées pour divers besoins de l'homme. Le domaine d'applications des argiles et des zéolites est très vaste et varié. C'est ainsi qu'on retrouve des adsorbants industriels, des catalyseurs, échangeurs d'ions etc... faits à partir des matériaux argileux et zéolitiques.

Au cours des dernières années, les besoins se sont aussi fait ressentir au niveau des techniques de séparation. C'est pourquoi ces derniers sont employés dans la préparation des membranes inorganiques, ce qui fera l'objet de cette thèse.

Les argiles sont des minéraux issus de l'érosion physique et surtout chimique des roches. On les rencontre souvent dans les régions où il y a des variations de conditions climatiques (surtout la température et l'humidité).

Les familles des argiles et zéolites étant très larges, nous nous limiterons dans notre étude aux zéolites de type X, Y, ZSM-5 et Silicalite ainsi qu'aux argiles suivants : Sépiolite, Kaolinite, Imogolite et Halloysite. La zéolite est indispensable à cause de ses propriétés de sélectivité et en ce qui

concerne les argiles, leur pouvoir d'adsorption est utile dans la préparation des membranes. De plus, les argiles ainsi que les zéolites sont connues comme étant des matériaux microporeux; ce qui constitue un avantage au niveau des applications de ces membranes en pervaporation et séparation des gaz. En effet, ce sont des matériaux de porosité contrôlable, qui devraient jouer le rôle de tamis moléculaires pour la séparation des gaz.

Le succès de la mise en pratique des technologies membranaires depuis quelques années, relève de la recherche d'équipements industriels rentables et performants. Actuellement il y a une diversité des procédés de séparation à l'aide des membranes qui sont compétitifs par rapport aux autres procédés de séparation traditionnels tels que distillation, cristallisation, filtration etc...

Ainsi, les membranes sont utilisées en industrie alimentaire, chimique, pétrochimique, pharmaceutique, électronique, en biotechnologie et en environnement (traitements des eaux).

I.2 Notions structurales des argiles

Les argiles sont des aluminosilicates caractérisés par une structure en couche. Elles sont classées selon :

- le type de structure en couche (1:1 ou 2:1)
- la charge de couche
- la structure interlamellaire.

Nous distinguons selon le type de structure en couche, deux catégories qui comprennent les tectosilicates (silicates à réseau tridimensionnel) et les phyllosilicates (silicates à réseau bidimensionnel). À la première catégorie se rattachent les zéolites et à la dernière les minéraux des argiles.

Deux motifs structuraux sont à la base de l'organisation des phyllosilicates. On retrouve d'une part le motif tétraédrique formé de 4 atomes d'oxygène et d'autre part le motif octaédrique dont les sommets sont constitués par 6 atomes d'oxygène dont certains peuvent être liés à un atome d'hydrogène (groupes hydroxyles). Le centre du motif octaèdre est occupé par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou bivalent (Mg^{2+} , Fe^{2+}).

Les motifs tétraédriques et les motifs octaédriques forment des plans distincts et sont reliés les uns aux autres par des atomes d'oxygène communs. L'empilement régulier des couches octaédriques et tétraédriques est à l'origine de la structure feuilletée caractéristique des phyllosilicates¹.

La figure 1.1 suivante illustre la représentation schématique d'une argile de structure en couche 2:1.

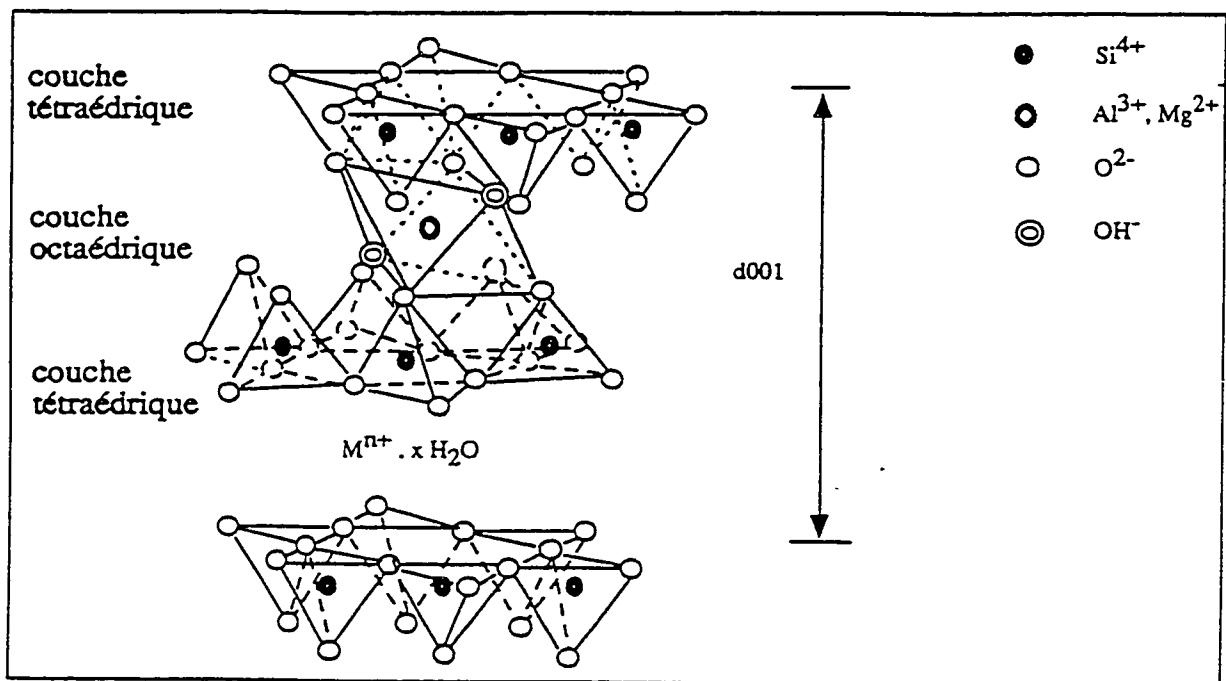


Figure 1.1 Représentation schématique d'une argile de structure en couche 2:1

Les argiles sont différentes aussi par la nature de leur structure interlamellaire comme mentionné ci-haut ; La distance entre deux couches dans un empilement régulier est appelée espace interlamellaire. Chez certaines argiles, cette distance n'est pas fixe mais plutôt extensible. Ceci nous démontre donc les propriétés de tumescence et d'intercalation des argiles.

Le tableau 1.1 représente la classification des principales familles d'argiles selon leur structure en couche et la nature de leur structure interlamellaire.

Tableau 1.1: Classification des argiles

Feuillet	Type de couche	Famille	Expansion	Exemples d'argiles
1:1	dioctaédrique	Kandites	stable	Kaolinite
			expansible	Halloysite
	trioctaédrique	Septechlorite	stable	Antigorite
2:1	dioctaédrique	Micas	stable	Glaucosite, Illite.
		Smectites	expansible	Beidellite, Montmorillonite, Nontronite
		Vermiculites	expansible	Vermiculite dioc.
	trioctaédrique	Micas	stable	Ledikite
		Smectites	expansible	Hectorite, Saponite, Sauconite
		Vermiculites	expansible	Vermiculite trioc.
		Hormites	stable	Sépiolite, Palygorskite
2:2	di-triocta.	Chlorites		Argiles chlorites

Les phyllosilicates argileux sont connus depuis très longtemps pour leurs propriétés catalytiques mais depuis les années soixante les argiles ont été largement supplantées par des tectosilicates (zéolites) qui présentent une activité et une sélectivité remarquables². La micro-porosité des zéolites fait en sorte que ces matériaux sont adéquats dans la préparation de membranes inorganiques.

L3 Notions structurales des zéolites

La zéolite a été découverte et reconnue par Cronstedt comme un nouveau groupe de la classe cristalline minérale d'alumino-silicates en 1756³. L'origine du mot zéolite dérive de 2 mots grecs signifiant pierre à ébullition de part sa nature d'intumescence exhibée en présence d'une flamme et par son aptitude à perdre de l'eau lorsqu'elle est chauffée.

La zéolite peut être utilisée comme adsorbants, catalyseurs, échangeurs d'ions. Leurs activités catalytiques sont associées à la présence des sites acides et des pores dans leur charpente.

Il existe deux sources où la zéolite trouve son origine⁴ :

1. Zéolites d'origine minérale composée de modernite, chabazite, erionite, clinoptilote qu'on peut retrouver dans la nature.

2. Zéolites synthétiques représentées par les zéolites de type A, X, Y, ZSM-5... préparées en laboratoire.

La zéolite est un alumino-silicate formé d'un réseau à trois dimensions. Le réseau renferme des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène partagés. La figure 1.2 représente l'architecture structurale des zéolites . Les charges négatives provenant des substitutions isomorphes, résultant du remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} au sein d'un certain nombre des motifs tétraédriques, sont compensées par des cations principalement alcalins situés en général entre les

feuillet, dans l'espace interlamellaire. Les cations compensant les charges négatives du réseau sont échangeables par d'autres espèces cationiques ¹.

Le nombre de charges échangeables par d'autres espèces cationiques s'appelle la capacité d'échange cationique (C.E.C). On peut la considérer comme une mesure de type particulier de défauts de structure. Par exemple dans le cas des zéolites ces défauts sont créés par la substitution isomorphe d'un cation tétravalent Si^{4+} par un cation trivalent Al^{3+} dans le motif tétraédrique.

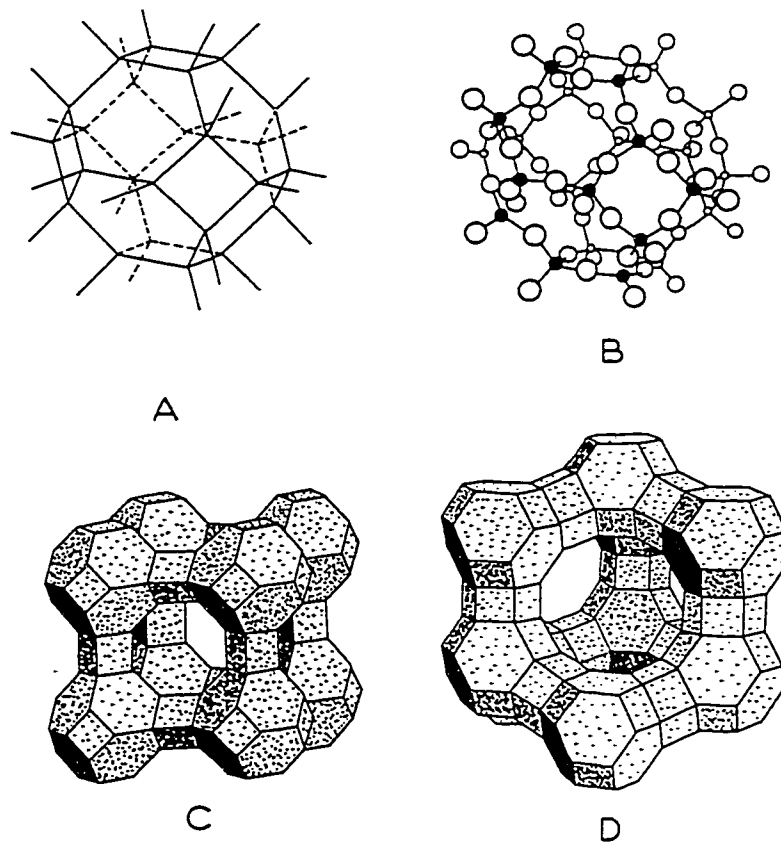


Figure 1.2 A. Réseau de tétraèdres formant le cubooctaèdre et la cage caractéristique du réseau de la Faujasite et du tamis moléculaire A. En B, tous les atomes sont représentés. C, Réseau du tamis moléculaire Linde A. D, Réseau de la Faujasite¹.

La composition chimique de la maille unitaire de la zéolite est représentée par la formule générale suivante : $M_{x/n}[(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot w H_2O$

M^{n+} = cation assurant l'électroneutralité

n = valence des cations

w H_2O = eau intercrystalline du réseau

Les cavités ou canaux présents dans la charpente des zéolites peuvent renfermer différents sels ou des molécules d'eau. La teneur et l'emplacement des molécules d'eau dépendent:

- de la taille, la dimension, la forme des cavités et canaux présents.
- du nombre et de la nature des cations présents dans la structure.

Il est intéressant de voir que la zéolite renferme des pores de petites dimensions (inférieurs à 10nm). La figure 1.3 donne une illustration typique de la dimension des pores des zéolites⁵.

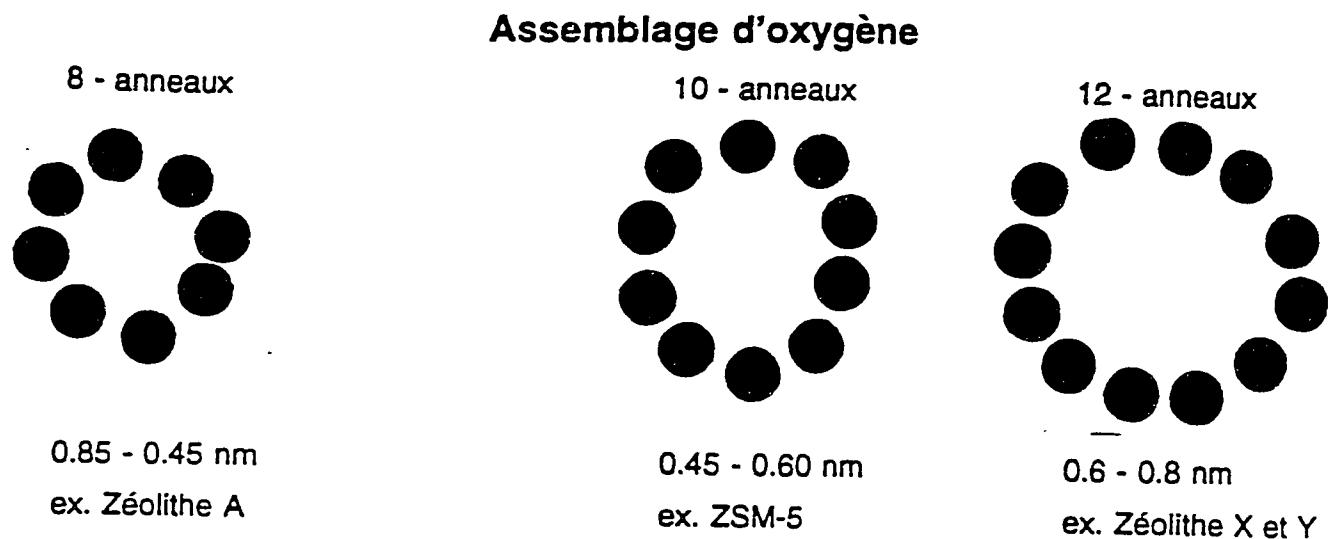


Figure 1.3 Illustration typique de la dimension des pores des zéolites

Le tableau 1.2 nous donne la classification de quelques zéolites selon leur dimension des pores⁶.

Tableau 1.2 Classification de quelques zéolites

zéolites à pores	Diamètre des pores (nm)	Molécules volumineuses pouvant être absorbées	Exemples de zéolites	Code
étroits	≤ 0.45	Paraffines linéaires	Erionite Zéolite A	ERI LTA
moyens	0.5 - 0.6	Paraffines monosubstituées Hydrocarbures aromatiques monocycliques	ZSM-5 ZSM-11 ZSM-48	MFI MEL FER
larges	0.65 - 0.75	Hydrocarbures aromatiques multibranchés	Modernite X,Y, ZSM-20	MOR FAU FAU

Rappelons que les zéolites que nous avons utilisées dans la préparation des membranes sont de la famille des Faujasites (de type X et Y) et de la famille MFI (de type ZSM-5). Leur diamètre moyen des pores varie entre 0.65 et 0.75 nm.

I.4 Revue de la littérature sur les membranes

I.4.1 Historique

Depuis longtemps, les procédés de séparation jouent un rôle important dans le milieu industriel. Nous retrouvons parmi ces procédés l'application des membranes comme élément principal de séparation. Ceci a été un apport enrichissant au niveau des techniques conventionnelles de séparation mentionnées plus haut. La littérature en fait mention car beaucoup de livres ont été écrit sur les procédés membranaires ⁷⁻¹².

Les techniques membranaires se développent très largement actuellement étant donné leurs nombreux avantages tels que fiabilité, simplicité, rentabilité.

Les membranes sont utilisées dans la séparation des mélanges en phase gazeuse, liquide et solide-liquide. Le domaine des applications des membranes est réellement varié. Nous pouvons notamment citer le domaine d'alimentation, d'industrie laitière, de traitements des eaux où les membranes sont également utilisées.

De plus, comparativement à plusieurs techniques de séparation, celles utilisant les membranes sont souvent les plus rapides et rentables en coût d'énergie. C'est ainsi que les membranes ont connu jusqu'à présent un intérêt important et croissant. Toutefois il en existe diverses sortes : organiques, inorganiques, céramiques...

Notons que les membranes organiques ne sont pas stables à haute température ou lorsqu'elles sont exposées face aux agents oxydants ou à la radiation ionisante¹³. Par conséquent les membranes céramiques et inorganiques sont les plus utilisées dans beaucoup d'industries depuis les années 1980. Celles-ci présentent plusieurs avantages tels que la stabilité thermique, l'abilité de résister aux milieux non aqueux ainsi que la stabilité dans les solvants organiques et le fait de posséder une structure rigide

de pores bien définies¹⁴. Néanmoins, il y a des inconvénients tels que la faible sélectivité et la fragilité de ces membranes. Ces inconvénients demeurent un défi pour les processus de séparation au moyen des membranes inorganiques. Cependant beaucoup de progrès sont effectués afin de remédier à ces problèmes ; citons entre autres l'utilisation des supports dans la préparation des membranes en cas de fragilité. Des études considérables sont donc faites sur le développement des membranes inorganiques.

Les membranes généralement utilisées sont constituées des polymères non poreux (polysulfones, polyéthylènes, polyacrylonitrile...)¹⁵⁻¹⁷. Celles-ci sont beaucoup utilisées dans les opérations telles que osmose inverse, ultrafiltration et microfiltration. Dans ce projet, nous étudions des membranes inorganiques poreuses agissant comme barrière sélective en phase gazeuse et liquide.

Parmi les grands types de séparations rencontrées, nous pouvons citer le cas des gaz tels que l'azote, l'oxygène, l'éthylène ou dioxyde de carbone qui sont utilisés à grande échelle et qui doivent être isolés à partir des mélanges.

La séparation des gaz utilisant des membranes en argile a été peu explorée. La littérature ne fait état que de quelques brevets sur des matériaux composites contenant de l'argile¹⁸⁻²⁰. Cependant de nombreuses tentatives sont réalisées sur la conception des membranes inorganiques séparatrices de gaz. La tendance est de trouver des matériaux poreux avec des plus petits pores dans le but d'obtenir une meilleure sélectivité. Uhlhorn et al.^{21,22} ont étudié une membrane composite en alumine dont la couche supérieure est constituée de la silice microporeuse. Cette couche supérieure a une épaisseur de 30-60 nm et est stable à de hautes températures allant jusqu'à 800°C. Le diamètre des pores correspond aux dimensions moléculaires d'une moyenne de 0.5 à 1 nm et peut être variée lors de la synthèse. La sélectivité pour plusieurs gaz a été déterminée. Pour le mélange CO₂/CH₄, la sélectivité

a été réalisée entre 60°C et 100°C. Le dioxyde de carbone dont le diamètre cinétique est de 3.3Å, est le perméat préférentiel comparativement au méthane qui a un diamètre cinétique de 3.8 Å. Pour le mélange H₂/C₃H₆, elle a été réalisée entre 260 et 300 °C où H₂ est le perméat préférentiel. La perméabilité s'est aussi révélée grande (des milliers de bar).

D'autre part, le développement des membranes zéolitiques constituées d'un support et d'un film ultra fin de zéolite en forme de cage a été effectué par Suzuki²³ et par T.Bein¹³. Le diamètre moyen des pores se situe entre 3 et 12 Å et peut varier par synthèse. Il y a beaucoup d'applications pour de telles membranes, non seulement pour la séparation mais aussi pour des applications catalytiques²³.

En résumé, on peut dire que les membranes microporeuses ayant de très minces épaisseurs offrent de loin une grande sélectivité et une perméabilité raisonnables dans un intervalle de température assez large. Cependant le traitement de ces matériaux n'est pas encore totalement compris et exploité²⁴.

I.4.2 Définition et Fonction

Une membrane peut être décrite comme étant une barrière semi-perméable entre deux phases, prévenant tout contact entre elles. La semi-perméabilité de cette barrière veut dire qu'elle possède une sélectivité vis-à-vis des molécules dans un sens donné. Les membranes peuvent être inorganiques ou organiques, homogènes ou hétérogènes, symétriques ou assymétriques. Elles constituent une classe de filtres séparant des mélanges en accord avec les processus chimiques et physiques²⁵.

La performance d'une membrane dans une application de séparation donnée dépend des détails morphologiques et microstructuraux du système membranaire. Ces derniers sont déterminés par la

méthode de synthèse dont les moindres détails opératoires doivent être considérés^{14, 25}. Autrement dit, pour tirer le meilleur parti des avantages de membranes inorganiques (résistance à des températures élevées et aux milieux agressives, longévité accrue) l'étude spéciale au niveau des processus technologiques et la mise au point des conditions opérationnelles particulières sont souvent indispensables²⁶.

L'efficacité d'une membrane est déterminée par deux paramètres importants qui sont: la sélectivité et la perméabilité. Cependant, il est difficile de retrouver dans les membranes inorganiques, une grande sélectivité ainsi qu'une grande perméabilité en même temps.

La perméabilité est souvent décrite comme étant le transport d'un composé à travers la membrane et la sélectivité comme étant l'abilité d'une membrane à séparer deux composés différents^{14,55}. Divers procédés membranaires existent comprenant la microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose-inverse, la dialyse, l'électrodialyse, la séparation des gaz et la pervaporation.

Le tableau A qui se trouve en annexe, renferme les techniques relevant de ces procédés membranaires²⁹.

La figure 1.4 nous donne une représentation schématique des principaux types de pores et membranes²⁵.

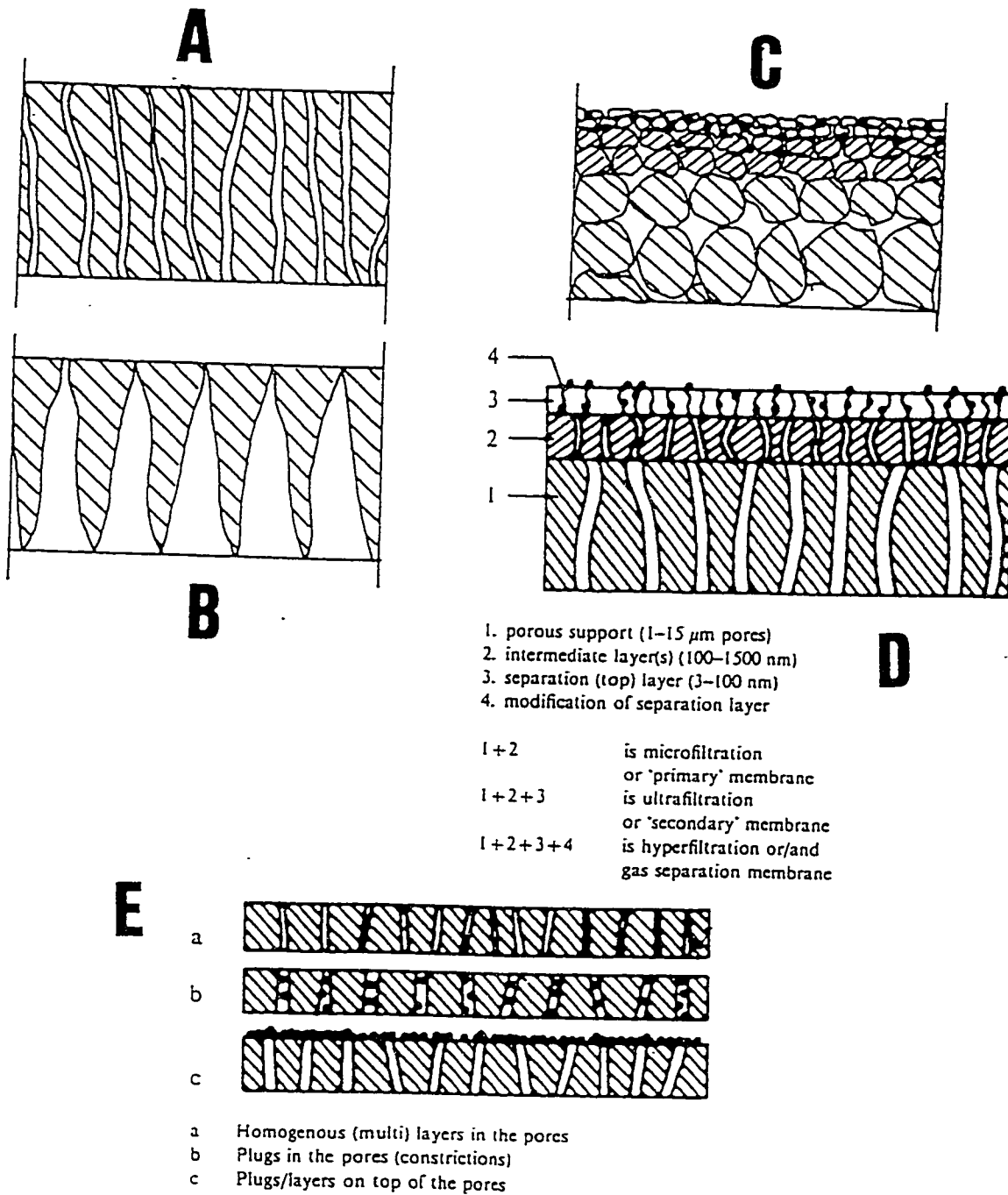


Figure 1.4 Représentation schématique des principes types de pores et membranes.

A et B: Membrane non supportée homogène avec des pores droits.

C: Membrane assymétrique supportée avec des pores interconnectés.

D: Membrane assymétrique composite.

E: Microstructure d'une membrane modifiée.

I.4.3 Principes fondamentaux

L'ultrafiltration ainsi que la séparation des gaz ont été choisies comme procédés membranaires afin de mener une étude sur l'efficacité de nos membranes inorganiques qui ont été préparées à partir des matériaux poreux argileux. Ceci a été fait avec la grande collaboration de Daniel Brinza, étudiant en maîtrise au département de Génie Chimique de l'université d'Ottawa. Nous avons combiné les matériaux argileux avec les matériaux zéolitiques pour la préparation de nouvelles membranes ensuite des tests de pervaporation et d'échange cationique ont été opérés sur celles-ci.

Les matériaux poreux peuvent contenir une large aire de surface spécifique. Les pores sont classifiés selon leur diamètre³⁸ (tableau 1.3). Cette classification a été proposée par Dubinin. Les plus petits pores appelés micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm et les macropores possédant un diamètre supérieur à 50nm. Les mésopores se situent entre les micropores et macropores (entre 2 et 50 nm). Il est à noter que les zéolites ainsi que la plupart des argiles sont des matériaux microporeux.

Tableau 1.3: Classification des pores selon leur diamètre

Type de pore	Diamètre
Micropores	< 2nm
Mésopores	entre 2 et 50nm
Macropores	>50nm

- Principe de perméation :

Le concept de la séparation des gaz avec membrane implique le passage d'un mélange de gaz (A+B) à travers une membrane où le gaz A passe en premier et est recueilli dans le courant perméable tandis que le gaz B passe à travers la membrane afin d'être collecté dans le courant non perméable.

Les mécanismes valables pour la séparation des gaz incluent¹⁹ :

- l'écoulement Knudsen
- les tamis moléculaires
- la solution-diffusion.

Quand la taille des pores des membranes est entre 1 et 5 nm, l'écoulement Knudsen sépare les gaz A et B du mélange.

La perméabilité (P) d'une membrane pour un gaz donné est calculée suivant l'équation suivante:

$$P = Q.d / A.\Delta p$$

où Q est la vitesse de perméation molaire exprimée en mol/s

d est l'épaisseur de la membrane exprimée en m

A est l'aire de surface de la membrane exprimée en m²

Δp est la différence de pression à travers la membrane en Pa

L'unité de perméabilité est donc mol/s.m.Pa. Très souvent la perméabilité est exprimée en bar selon l'équation:

$$P = V.d / A.\Delta p$$

V étant la vitesse de perméation volumétrique en cm³/s et d exprimée en cm, A en cm², Δp en cmHg. Le bar équivaut à cm³.cm/ cm².s. (cmHg), ceci est simplifié en cm²/s. (cmHg).

Le facteur de séparation (α) est une indication de la sélectivité de 2 composants à travers la membrane, ceci est exprimé selon l'équation suivante:

$$\alpha = (C_A / C_B)_{\text{perméat}} \cdot 1 / (C_A / C_B)_{\text{charge}}$$

où C_A et C_B sont les concentrations des composés A et B mesurées en pourcentage en poids du perméat ou de la charge.

Notons que la semipermeabilité peut être obtenue par plusieurs mécanismes^{25,29}:

- Sélectivité de forme basée sur leur propriété de tamis moléculaire (membrane poreux)
- Différences dans les charges électriques
- Différences basées sur la solubilité et sur le coefficient de diffusion
- Différences basées sur la capacité adsorptive et/ou réactive de leurs surfaces.

I.5 Objectif du projet

Ce travail présente une nouvelle approche pour le développement des membranes inorganiques qui pourront être utilisées dans la séparation des gaz en industrie, en ultrafiltration et également dans les procédés d'échange cationique.

Nous pouvons diviser ce projet en 4 parties :

- 1) Préparation des minéraux modifiés, tubulaires (utilisées dans la fabrication des membranes).
- 2) Incorporation de ces minéraux dans la solution d'alumine par voie sol-gel.
- 3) Préparation des membranes inorganiques à base d'argiles et de zéolite.
- 4) Tests et applications des membranes inorganiques préparées.

L'imogolite ainsi que d'autres minéraux naturels tubulaires sont incorporés dans les membranes d'alumine préparées par la méthode sol-gel. Le but fixé au départ était de former un système

membranaire catalytique compact et bifonctionnel. En effet l'avantage d'utiliser les membranes combinées avec des réacteurs catalytiques réside dans le fait de combiner l'étape de la séparation avec celle de la conversion. De plus, on a une meilleure sélectivité de réaction et le coût moins élevé comparativement à un réacteur catalytique séparé de l'unité de séparation en aval²⁷.

Une des applications possibles de ces membranes (CMR) est la déhydrogénation catalytique des alcanes^{19,20,28}. Certains travaux ont été faits sur le développement de membranes à piliers à base d'argile pour la séparation des gaz et des isomères hexanes^{31,32}. Peu a été fait sur le développement des membranes inorganiques catalytiques. Ainsi de nouvelles membranes inorganiques microporeuses avec des structures de pores bien définies devraient être exploitées. Le développement de ces nouvelles membranes pourrait être basé sur les matériaux microporeuses déjà existants tels que les zéolites ainsi que les argiles.

La caractérisation des argiles modifiées qui sont utilisées dans la préparation des membranes doit être faite par DRX, ATG, FTIR, RMN ²⁹Si et par BET ou mesure de la microporosité.

A part les propriétés de tumescence dans l'eau, les zéolites et argiles peuvent être le siège de nombreuses substitutions, autant dans les sites tétraédriques que octaédriques. Ceci confère aux zéolites et argiles la propriété d'échange ionique, une des propriétés que nous allons aussi élaborer plus loin dans ce travail.

Chapitre II

Description des matériaux utilisés

II.1 Minéraux modifiés (Kao-PEG)

Les minéraux modifiés sont obtenus à partir des composés organo-kaolinite dans lesquels une liaison hydrogène est formée entre une unité organique et la surface interne de la **kaolinite**.

Dans cette préparation des minéraux modifiés, la chimie d'intercalation est appréhendée au travers de la matrice bidimensionnelle de la kaolinite, une argile lamellaire dont le feuillet est formé d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique³³. Les complexes qu'on obtient sont appelés "argiles organiques". Après caractérisation de ces composés, ceux-ci sont utilisés dans la préparation des membranes.

La kaolinite possède donc une flexibilité vis à vis des molécules invitées car elle possède la faculté d'accroître ses espaces interlamellaires par insertion quasi-réversible des espèces chimiques telles que les espèces polymériques entre ses feuillets.

- Ethymologie : du nom de la localité de Kai-Ling, en Chine (Brongniart, 1807)
- Morphologie : pulvérulent, cristallin, terreux.

La kaolinite est retrouvée en abondance dans la nature et sa composition chimique de la maille unitaire est représentée par la formule générale : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_6$. La kaolinite fait partie du groupe des kaolins ayant une couche octaédrique caractérisée par des feuillets 1:1³⁴. Les feuillets adhèrent

les uns aux autres par l'intervention des forces de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des ponts d'hydrogène s'établissant entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. La figure 2.1 représente la structure schématique de la kaolinite³³. Normalement, l'espace interlamellaire de la kaolinite n'est pas dilatable et ce n'est que par traitement de l'argile par des accepteurs de protons, par exemple la formamide, qu'il est possible d'ouvrir l'espace interlamellaire en brisant les ponts d'hydrogène entre feuillets adjacents. Les réactions d'intercalation de molécules organiques entre les feuillets de la kaolinite ont été étudiées notamment par K. Wada³⁵, Weiss³⁶, et J. L. White³⁷ et leurs collaborateurs.

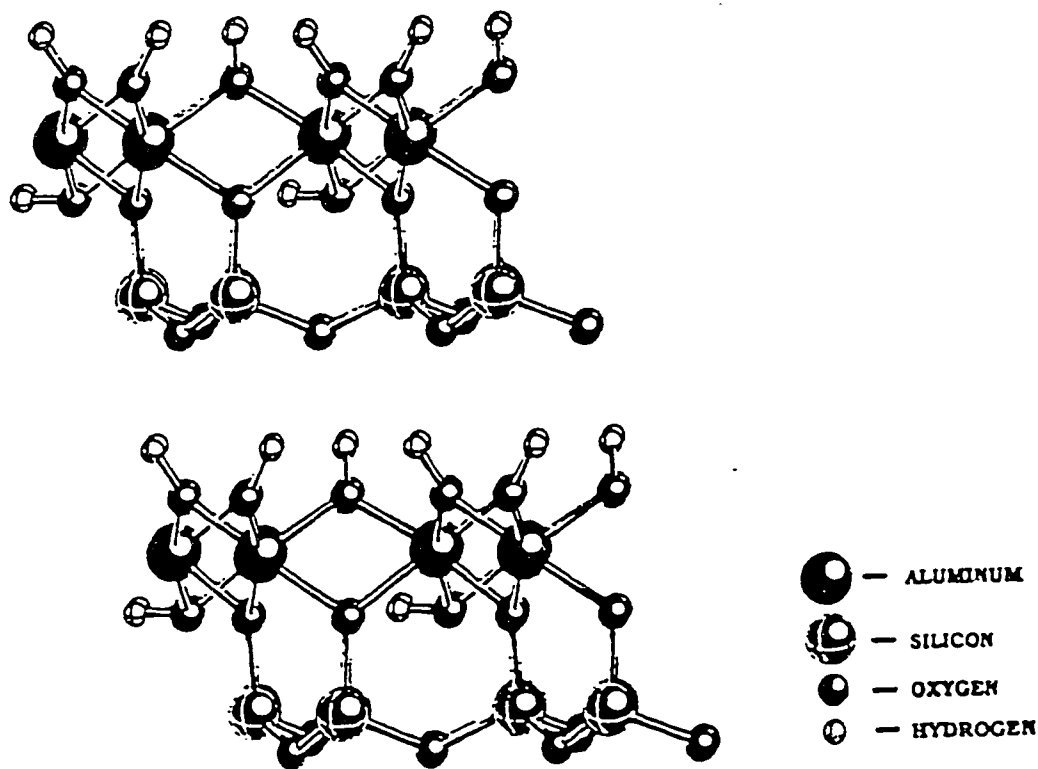


Figure 2.1 Structure schématique de la kaolinite

Souvent la surface spécifique de la kaolinite qui au départ est de l'ordre de quelques dizaines de m^2/g s'élève après traitement à plusieurs centaines de m^2/g puisque la totalité de l'espace interlamellaire devient accessible.

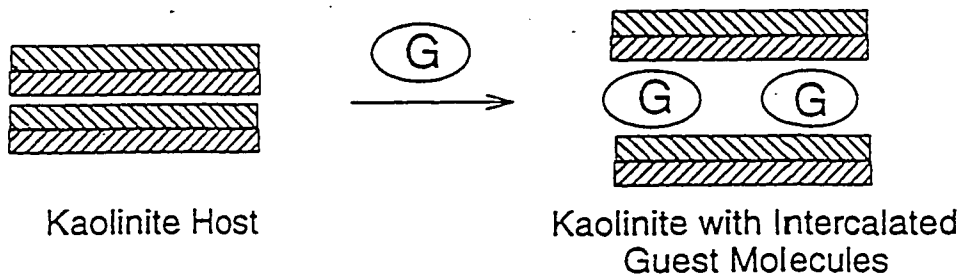
- Origine : La kaolinite naturelle a été obtenue à partir de la source d'argile de "Clay minerals society" du département de géologie de l'université du Missouri à Columbia. La purification a été basée sur des techniques de sédimentation³⁸⁻⁴⁰. Un mode opératoire détaillé figure dans la partie expérimentale.

Intercalation organique

1) Préparation de Kao-DMSO

Des travaux sur l'intercalation des polymères organiques dans les espaces interlamellaires de la kaolinite ont déjà été effectués J.J.Tunney dans le laboratoire du Dr Detellier^{41,77} et d'autres investigations ont été faites sur l'intercalation des Polymères PEO (polyéthylène oxide) dans les argiles smectites⁴²⁻⁴⁵.

Une fois la kaolinite purifiée, elle est utilisée comme matériel de départ pour l'intercalation du DMSO (diméthylsulfoxyde). Le temps alloué pour cette intercalation maximale est de 2 mois. Ensuite on procède à une intercalation directe avec un polymère organique (polyéthylène glycol) en déplaçant le DMSO du produit intercalé Kao-DMSO. La caractérisation de la kaolinite pure ainsi que de Kao-DMSO a été faite par XRD, TGA, FTIR. Les résultats sont donnés et interprétés dans le chapitre 5 (section 1). La figure 2.2 nous décrit l'intercalation des molécules invitées (diméthylsulfoxyde et polyéthylène glycol) dans les espaces interlamellaires de la kaolinite⁵⁰.



Intercalation directe de G (DMSO)



Intercalation indirecte de G1: DMSO remplacé par G2: PEG 1000 et PEG 3400

Figure 2.2 Intercalation directe et indirecte des molécules invitées dans les espaces interlamellaires de la Kaolinite.

Nous avons ici 2 types d'intercalation : la première étant une intercalation directe de la molécule invitée dans les espaces interlamellaires de la Kaolinite et la deuxième qui est une intercalation indirecte signifiant le remplacement de la molécule G1 par G2 dans la Kaolinite.

2) Préparation de Kao-PEG 1000

10g de poly(éthylène glycol)1000 ont été chauffés à 160°C dans un ballon de 50ml placé dans un bain d'huile. Au produit fondu est ajouté 2g de Kao-DMSO et le temps de réaction a été de 6 jours. La masse obtenue était de 1.5g. Lors de l'intercalation le DMSO est remplacé par le poly(éthylène glycol)1000.

On trouve à la figure 2.3, une représentation schématique du matériel nanocomposite organokaolinite où les chaînes d'oxide de polyéthylène sont intercalées dans la kaolinite⁵⁰.

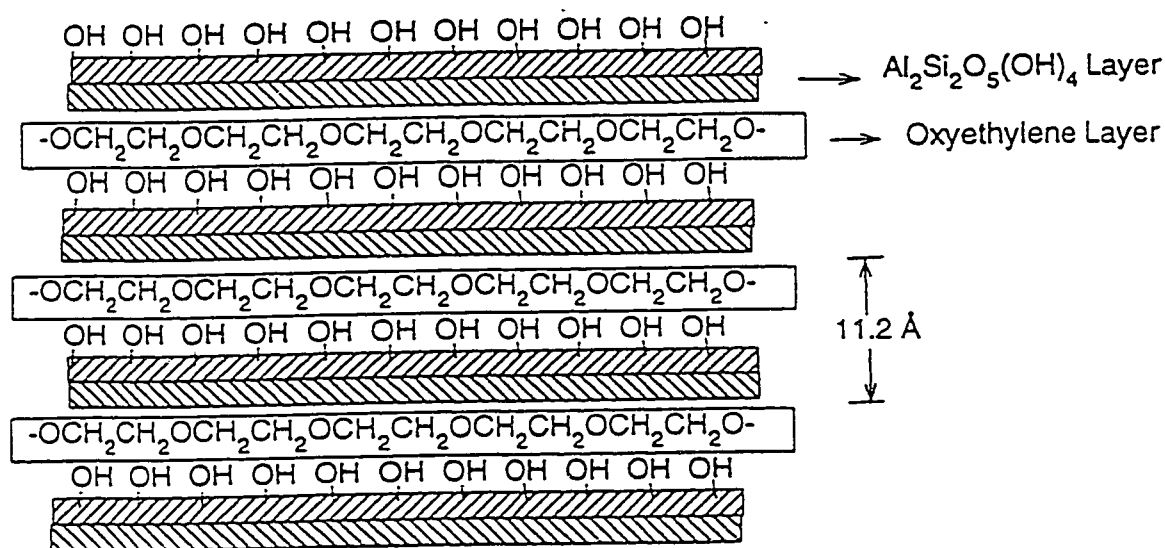


Figure 2.3 Représentation du matériel nanocomposite organo-kaolinite (chaînes de PEG intercalées dans la Kaolinite).

3) Préparation de Kao-PEG 3400

Cette réaction est semblable à la précédente excepté que la température est située entre 160-180°C et la durée de la réaction a été de 8 jours et la masse recueillie de 1g. Les produits obtenus ont été caractérisés par XRD, FTIR, TGA et les analyses ont démontré que l'intercalation avait bel et bien eu lieu. Ceci est donné dans la section des résultats du chapitre 5.

Le principe d'intercalation des polymères dans la kaolinite est appliqué tout simplement pour donner la flexibilité ainsi qu'un caractère moins cassant aux membranes inorganiques préparées à partir de la kaolinite.

II.2 Minéraux fibreux et tubulaires

- **Palygorskite et Sépiolite** : Ces minéraux fibreux de la famille des hornblende, sont proches de la famille des smectites à cause de leur composition chimique. Cependant une différente superposition des éléments tétraédrique et octaédrique conduit à une morphologie totalement différente. Ce sont des argiles constituées de pseudo-feuillets et qui ont un aspect fibreux. La maille unitaire contient des chaînes rectangulaires étroites (4x7 ou 10Å) respectivement pour le palygorskite et la sépiolite. La taille des fibres est variable mais est rangée typiquement à partir de 100 Å à 3-4 mm en longueur, 100-300 Å en largeur et 50-100 Å d'épaisseur. Parmi ces 2 minéraux fibreux, nous nous sommes arrêtés seulement à l'utilisation de la sépiolite pour la préparation des membranes. La figure 2.4 représente une structure schématique de la sépiolite et palygorskite⁴⁶.

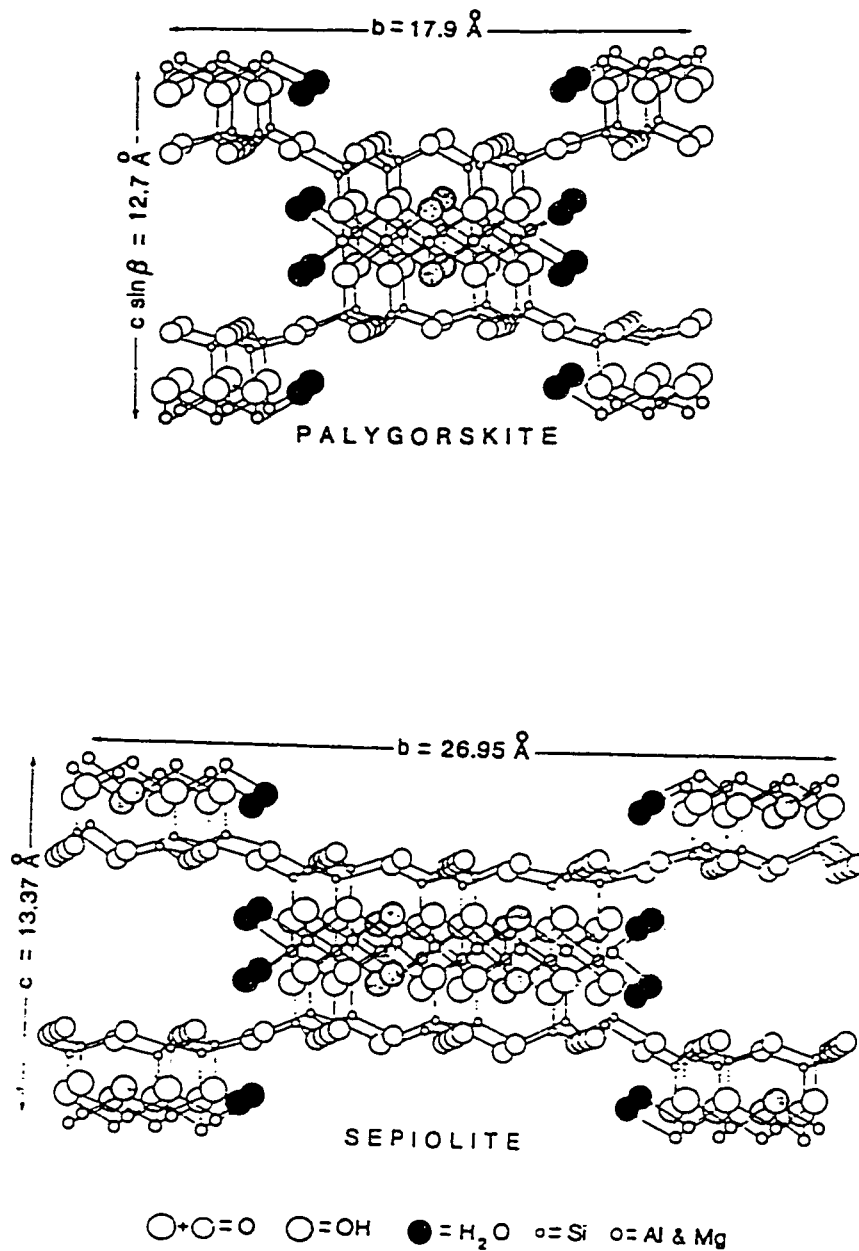


Figure 2.4 : Structure schématique de la Sépiolite et Palygorskite.

La sépiolite est un magnésium- silicate qui renferme très peu d'aluminium. Dans sa structure, la sépiolite a des fibres de 0.2 à 2 μm en longueur, 100 à 300 Å en largeur , 50 à 100 Å en épaisseur⁴⁷. La gravité spécifique de la sépiolite est de 2 à 2.3 g/cm^3 et sa capacité d'échange cationique (C.E.C) est de 175.4 me kg^{-1} .

Composition chimique⁴⁸ : SiO_2 61.2%, Al_2O_3 0.23%, CaO 0.04%, MgO 25.85, FeO 0.01, Na_2O 0.66; K_2O 0.18; H_2O 9.60%.

La sépiolite en provenance de Nevada obtenue à partir de la " source clays repository " a été purifiée suivant la procédure mentionnée dans la partie expérimentale. Les analyses par XRD, FTIR en accord avec la littérature^{49 -52}, démontre que le produit est pur. (voir section des résultats pour la caractérisation de la sépiolite).

- **Halloysite** : Il est difficile de déterminer la structure de l'halloysite. A partir des données obtenues par DRX, on peut retrouver une forme hydratée ayant la composition proche de celle de la kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ayant un espacement basal proche de 7.2 Å et une forme moins hydratée avec la composition semblable à $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et ayant un espacement basal proche de 10.1 Å. Elle devient métahalloysite par déshydratation càd en chauffant car il y a la présence d'eau dans les espaces interlamellaires de l'halloysite. Ainsi l'espacement d_{001} peut être réduit à 7.2 Å.

En général, l'halloysite a une forme tubulaire, ce qui est différent de la kaolinite qui elle, a une forme hexagonale.

L'halloysite obtenue à partir de l'établissement ward's natural science Inc. (Eureka, Utah) a été purifiée et caractérisée par DRX, FTIR et TGA/DSC.

La figure 2.5 représente la structure schématique de l'halloysite⁵⁴.

Composition chimique : Al_2O_3 34,7%, SiO_2 40,8%, H_2O 24,5% incluant Fe, Cr, Mg, Ni, Cu.

Etymologie: du nom du géologue belge O. D'Halloye (1707-1789) ; Berthier, 1826

Morphologie: agrégats pulvérulents, terreux, amorphes et compacts.

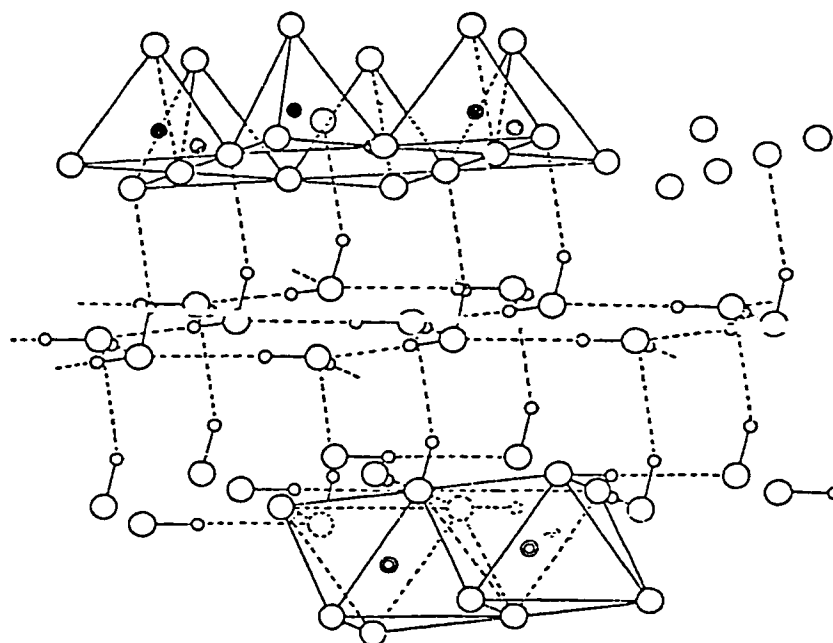


Figure 2.5 Structure schématique de l'halloysite

- **Imogolite** : Le caractère distinct de l'imogolite naturelle a été en premier lieu établi par Yoshinaga et Aomine (1962)⁵⁵ qui l'ont identifié à partir de " imogo pumice layer " qui est situé dans l'île de Kyushu au Japon. Malheureusement on en trouve pas en très grande quantité dans la nature. D'où le besoin d'en synthétiser au laboratoire.

Il s'agit d'un aluminosilicate hydraté caractérisé par une morphologie tubulaire avec des diamètres de 8.2 Å pour les chaînes internes et 23 Å pour la surface externe. Une microporosité considérable dérive de cette structure tubulaire d'ordre du nanomètre et il existe un haut degré d'ordre dans la structure. D'où notre intérêt d'utiliser l'imogolite dans la préparation des membranes inorganiques. Sa formule chimique $(OH)_3Al_2O_3 \cdot SiOH$ reflète l'arrangement des atomes rencontré en passant de l'extérieur à l'intérieur du tube. Ceci étant l'imogolite est un matériel efficace comme tamis moléculaire pour les membranes⁵⁶, les catalyseurs⁵⁷ et adsorbants.

Il est à noter que les dimensions des tubes sont plus larges pour la forme synthétique que pour l'imogolite naturelle. L'adsorption des petites molécules se produit sur les surfaces internes mais les larges espèces avec des diamètres supérieurs à 10 Å sont exclues.

Sous des conditions atmosphériques et à température ambiante, les tubes d'imogolite sont remplis d'eau. Ceci entraîne l'inefficacité de ces tubes comme adsorbants des gaz/vapeur ; d'où il est important de savoir la température minimale à partir de laquelle l'eau peut-être enlevée et la température maximale qui peut-être atteinte avant laquelle il n'y a pas destruction de la structure des tubes. Les applications pratiques apparaissent au niveau des études d'intercalation qui ont été faites dans lesquelles les diamètres externes des tubes d'imogolite sont utilisés pour contrôler l'espacement basal (structure microporeuse) des argiles à piliers⁵⁸. La figure 2.6 nous montre la structure schématique de l'imogolite⁵⁹.

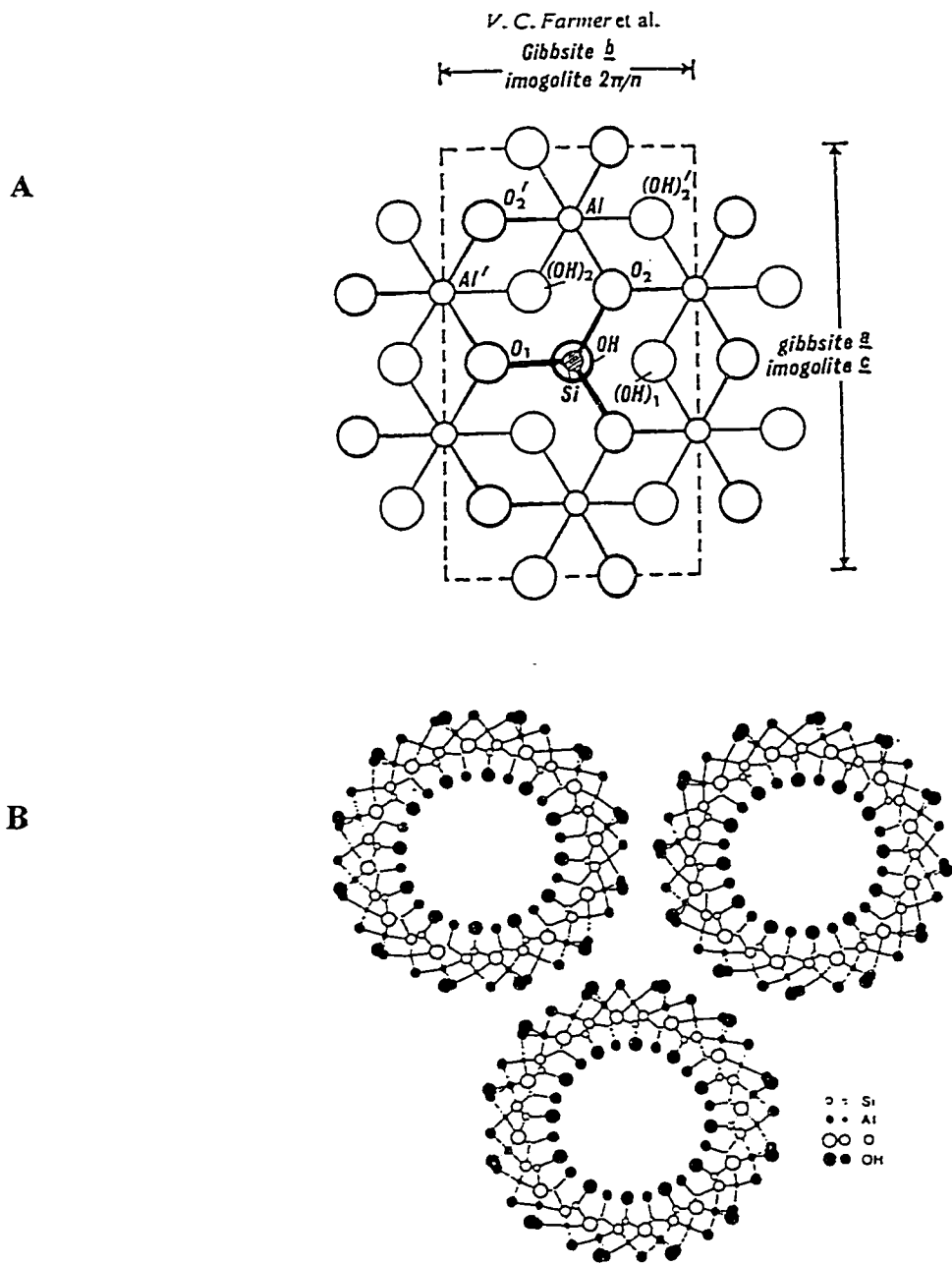


Figure 2.6 Structure schématique de l'imogolite, en A modèle de l'attachement du groupe O_3SiOH sur la face du feuillet Gibbsite. En B Section des tubes d'imogolite en forme de " hexagonal close packing ".

II.3 Zéolite Na-X

La zéolite du type Na-X étudiée est obtenue à partir de l'établissement " Union Carbide corporation" de la division Linde (Danbury, Connecticut). La zéolite X d'origine synthétique est un aluminosilicate ayant des unités de cellules cubiques avec une dimension de cellule d'environ 25 Å et contenant 192 tétraèdres de $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$. Selon la distribution des cations, La zéolite Na-X est représentée par la formule : $\text{Na}_{80}[(\text{AlO}_2)_{80}(\text{SiO}_2)_{112}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La figure 2.7 illustre l'architecture structurale de la zéolite de type X (Faujasite)⁶⁰

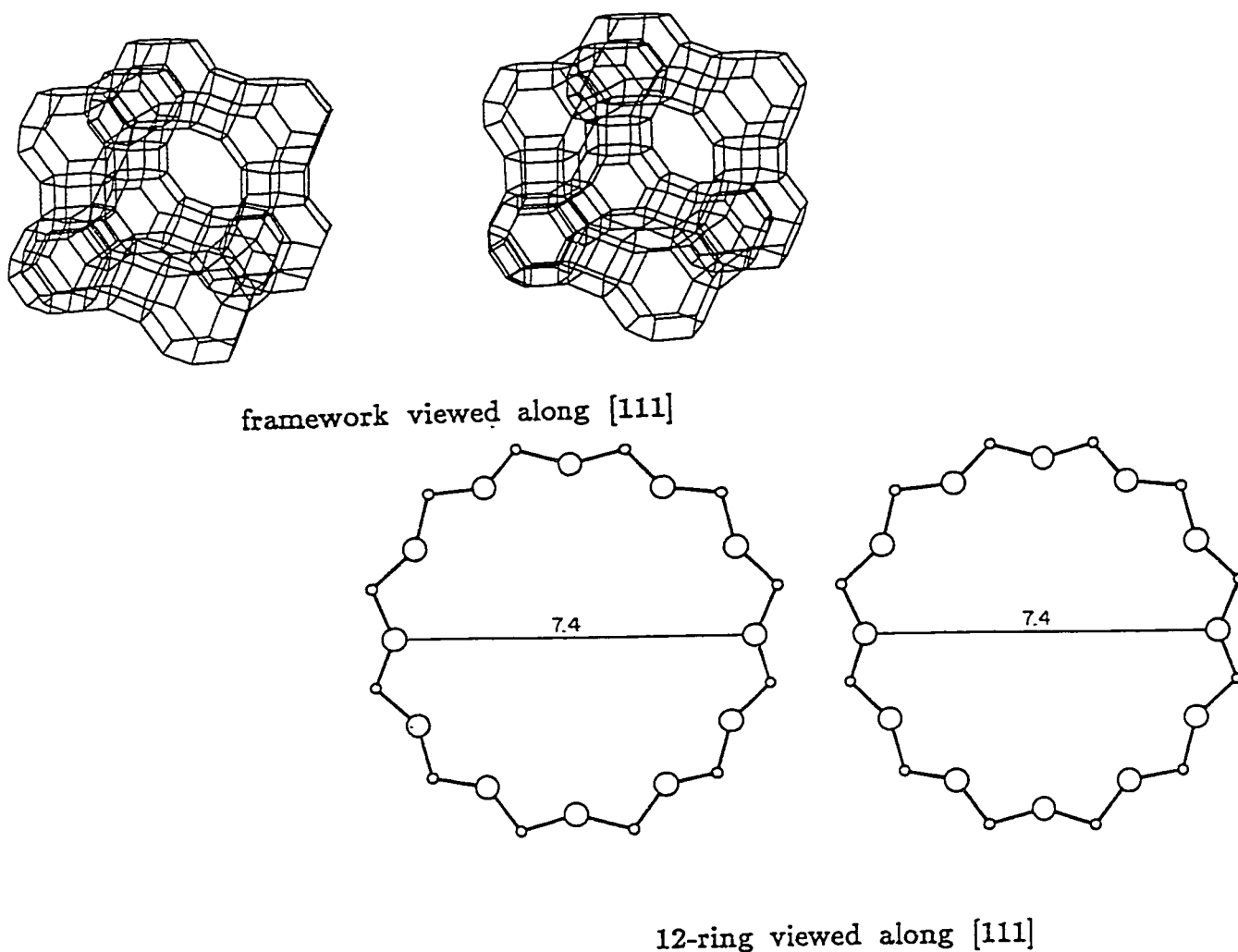


Figure 2.7: Zéolite de type X (Faujasite)

Chapitre III

Partie expérimentale

III.1 Purification des argiles

1. Kaolinite

La kaolinite est purifiée suivant le processus comprenant 3 étapes fondamentales :

- Acidification/basification : pH auquel les particules sont en suspension.
- Sédimentation : qui permet de sélectionner les particules de taille inférieure à $2 \mu\text{m}^3$
- Lavage et séchage : on procède au test avec AgNO_3 saturé pour voir si les lavages avec l'eau déionisée ont réussi à éliminer les traces de Cl^- . Le séchage est fait à l'air par évaporation de l'eau.

Mode opératoire détaillée

45 g de kaolinite non pure sont dispersés dans 3 litres d'eau déionisée. Ce qui donne une suspension floculante avec un pH situé entre 4.5 et 6. Le pH est ensuite ajusté à 9 tout en agitant vigoureusement et en ajoutant une solution de NaOH 0.1N.

A ce stade, les particules ne floculent plus mais sont en forme de suspension. La suspension est laissée au repos pendant 6h pour que la sédimentation puisse avoir lieu.

Après les 6h de repos, 15cm de la suspension au-dessus du sédiment sont soigneusement siphonnés. Cette opération est répétée 1 fois de plus. Les deux suspensions siphonnées sont rassemblées et acidifiées jusqu'à un pH égale à 6 avec l'addition d'une solution HCl 0.1N. Ensuite le surnageant est

écarté et on garde le sédiment que l'on va filtrer par succion et laver à l'eau déionisée jusqu'à ce que les lavages ne montrent aucune traces de Cl^- par le test avec AgNO_3 saturé.

Contrôle de la purification de la kaolinite

Le produit a été caractérisé par DRX et à l'aide d'un sédigraphe.

Appareillage: sédigraphe 5100 micrometrics. La distribution de tailles de particules montre qu'environ 98% de l'échantillon étaient inférieurs à 2 μm . Ce qui démontre que la technique de sédimentation et l'étape de purification ont bel et bien réussies.

Autres techniques utilisées pour vérifier l'intercalation : TGA/DSC, FTIR, ^{13}C CP/MAS NMR

2. Halloysite

40g d'halloysite non purs sont dispersés dans 1l d'eau et agités vigoureusement pendant 24h suivi d'1h de sonification. L'échantillon a été ensuite purifié par sédimentation de la même manière que pour la kaolinite.

3. Sépiolite

30g du produit brut ont été dispersés dans 4l d'une solution NaCl 1N. Le pH a été maintenu à 4 avec l'addition de HCl pendant 16h sous agitation. Après une journée de repos, le surnageant a été siphonné et écarté. Le reste est redispersé dans 4l d'eau déionisée et l'opération a été répétée jusqu'à ce que le surnageant montre aucune présence de Cl^- lors du test AgNO_3 saturé.

A ce stade, l'eau est ajoutée, jusqu'à obtention de 4 litres de solution, à la suspension colloïdale. Après une agitation vigoureuse de 5 minutes, il y a sédimentation pendant 2h. Ensuite 15 cm de suspension du dessus du sédiment est siphonné. Cette opération est répétée et les deux suspensions

sont siphonnées. Le sédiment obtenu après centrifugation est séché par lyophilisation. La caractérisation a été en accord avec la littérature^{13,94}.

4. Zéolite Na-X

Le produit obtenu de Linde Division (Danbury, CT) est déjà pur. L'étape de purification n'est donc pas nécessaire. Il en est de même pour les autres types de zéolite (Na-Y, Na-ZSM5, Silicalite) utilisés dans la préparation des membranes.

III.2 Synthèse de l'imogolite

Différentes procédures expérimentales ont été suivies afin de voir laquelle pourrait éventuellement permettre d'obtenir un plus grand rendement d'imogolite.

Procédure expérimentale #1

La synthèse de l'imogolite se fait à partir des solutions très diluées (millimolaire) de perchlorate d'aluminium et d'acide silicique⁷⁸. On n'obtient seulement 0.1% de solide par poids à la fin ; D'où l'importance de travailler au départ avec de grandes quantités.

1er essai : ratio de 0.5

On mélange des solutions de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 2.5 mM et de $\text{Si}(\text{OH})_4$ 1.25mM. On ajoute un excès de $\text{Si}(\text{OH})_4$ et le pH est ajusté à 5 avec une solution de NaOH 0.1M puis immédiatement renversé à 4.5 avec HCl 0.1M. Le chauffage est effectué à 100°C pendant 5 jours.

On procède ensuite à une précipitation avec une solution de NH_3

Cette expérience a été répétée 3 fois

2ème essai : Même procédure exceptée le ratio qui est de 0.7 c.à.d

Une solution de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.7 mM est mélangée avec une solution de $\text{Si}(\text{OH})_4$ 1.25mM

D'après le protocole, le rendement d'imogolite est maximale lorsqu'on maintient une faible concentration du précurseur en commençant avec un excès de Si(OH)_4 .

Procédure expérimentale #2

1er essai : ratio de 0.6

On mélange des solutions de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.4mM et de SiO_2 1.4 mM⁶¹.

L'ajustement du pH à 5 est obtenu avec l'ajout d'une solution de NaOH 1M et on acidifie à pH <4.5 par l'ajout d'une solution 0.1M de HCl. Le chauffage est effectué à 100°C pendant 5 jours.

Ceci a été répété 2 fois mais sans succès.

Procédure expérimentale #3

1er essai : ratio 0.6

On mélange des solutions de 1.4mM de Si(OH)_4 et 2.4mM de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁶²

L'ajustement du pH à 5 est obtenu avec l'ajout d'une solution de NaOH 1M et ensuite on acidifie à pH <4.5 avec une solution 10mM de HCl et 10mM de CH_3COOH .

2ème essai : idem excepté les solutions d'acide ajoutées (HCl 1mM et CH_3COOH 1mM) car selon le brevet, lorsque les concentrations des solutions acides sont supérieures à celles requises, ceci peut entraîner la réduction de la formation de l'imogolite synthétique.

On ajoute l'excès de Si(OH)_4 en poudre.

3ème essai : semblable à l'essai 2 sauf température réglée à 80°C pour 2 semaines.

Suivant la procédure expérimentale #1, 120mg d'imogolite ont pu être obtenu à partir d'un mélange de solutions de 3 essais. D'après les analyses (DRX, IR) et les références, on a un mélange de boehmite et d'imogolite car nous n'obtenons pas de l'imogolite pure et il est mentionné dans la littérature que la présence d'opalescence (ce qui était le cas bien souvent) durant la synthèse indique la formation de la

boehmite ou gibbsite. Le produit de fin de réaction est une poudre très fine ressemblant au talc. Le séchage a été effectué par lyophilisation et aussi à l'air sur des surfaces plates en verre.

L'évaporation de l'eau à l'air permet d'obtenir l'argile sous forme de poudre tandis que la lyophilisation conduit à une argile en flocons.

Suivant la procédure expérimentale #3, j'ai obtenu environ 300 mg. Au total, environ 400 mg d'imogolite synthétique ont été préparée et ensuite caractérisée.

III.3 Préparation des membranes inorganiques

III.3.1 Membranes non-supportées

Mode opératoire

La quantité totale d'argile requise est calculée en tenant compte de l'aire de surface des plats de Pétri utilisés pour l'encastrement des membranes tout en assumant pour les membranes sèches, une épaisseur de 100 μm et une densité de 1.5-2.5g/cm³.

La quantité d'argile calculée telle que mentionnée ci-haut est dispersée dans une quantité suffisante d'eau distillée de manière à ce que la concentration du solide dans la suspension résultante soit de 5-7% par poids. L'agitation se fait durant toute une nuit et l'ultrasonification pendant environ 10 secondes et ceci avant l'encastrement qui s'obtient en versant la suspension dans le plat de Pétri. La période optimale de séchage est de 2-6 jours à la température de la pièce. Il faut recouvrir le plat de Pétri partiellement afin d'éviter un séchage trop rapide. Dans le cas des membranes préparées à partir de la kaolinite modifiée (Kao-Peg), il faut environ 2 semaines pour un bon séchage des membranes à l'air.

Cependant, nous avons remédié au problème de la durée de séchage en utilisant un incubateur qui nous a permis de sécher les membranes en moins d'une semaine, tout en contrôlant la température et

l'humidité.

III.3.1.1 Membranes à partir de Kao-Peg

Deux types de polymères (polyéthylène glycol) ont été utilisés pour la préparation des membranes. Ces polymères sont intercalés dans la Kaolinite afin de lui procurer une certaine flexibilité ou élasticité et résistance. Ceci permet aussi de réduire la formation des fissures lors du séchage.

Ces membranes ont été préparées suivant la même procédure expérimentale que celle utilisée pour la préparation des membranes à piliers à base de la montmorillonite²⁷.

Durant la préparation, les argiles modifiées Kao-Peg 1000 et Kao-Peg 3400 sont mélangées avec la solution de boehmite pour donner des ratios différents d'argile/boehmite afin de former des membranes non-supportées.

Les étapes de la préparation des membranes sont les suivantes⁶³ :

a) Préparation de la solution de boehmite 1M

La solution de boehmite utilisée a été préparée en grande quantité et placée dans une bouteille pour stockage²⁷.

b) Gelation (coagulation)

Dans le cas des membranes non supportées, après le mélange de l'argile modifiée (Kao-Peg) avec la solution de boehmite, le mélange est agité et ensuite versé dans le plat de pétri pour encastrement.

c) Calcination

Après environ 1 à 2 semaines, il est possible de retirer les membranes de 10 μ m d'épaisseur de leurs supports. Souvent les difficultés telles que la présence de fissures, enroulement des membranes, cassure lors du décollage ont été rencontrées. La membrane obtenue est ensuite placée dans le four à environ 120°C pendant quelques heures (6h) afin d'éliminer toute trace d'eau restante. La température de calcination de

ces membranes ne peut dépasser 330°C afin d'éviter la décomposition du polymère intercalé.

La calcination nous permet d'obtenir la déshydratation ainsi que la déhydroxylation des minéraux et ceci nous donne une membrane beaucoup plus compacte et résistante.

III.3.1.2 Membranes à partir de la sépiolite, halloysite

Les membranes à base de sépiolite et d'halloysite pures sont sans fissures et l'épaisseur est d'environ 100 µm. La calcination peut se faire jusqu'à 500° C car ces membranes sont stables à des températures assez hautes (>500°C).

Préparation des membranes

La sépiolite et halloysite ont été ajoutées en proportions diverses à un sol de boehmite ainsi des membranes supportées et non-supportées ont été préparées par la méthode "sol-gel" (voir annexe).

Le pourcentage en masse de la sépiolite dans la membrane sépiolite/alumine ainsi que le pourcentage d'halloysite dans la membrane halloysite/boehmite variait entre 0 et 90%.

Deux ratios ont été principalement utilisés pour chaque type de membrane dont :

- . 60%-40% Sépiolite-boehmite
- . 90%-10% Sépiolite-boehmite
- . 60%-40% Halloysite-boehmite
- . 90%-10% Halloysite-boehmite

III.3.1.3 Préparation des membranes zéolitiques utilisant la boehmite et la sépiolite comme liant.

1. Préparation des membranes à base de la zéolite Na-X et de la boehmite (précurseur d'alumine).

A. Contrôle de la vitesse de séchage avec l'incubateur

Le séchage des membranes de boehmite uniquement a été fait à différentes températures : 25°C, 35°C, 40°C. La vitesse de séchage varie en fonction de la température réglée ainsi que du mélange préparé. Dans le cas de la membrane de boehmite, le temps requis pour le séchage de la membrane est de 7h à une température de 40°C. Nous avons remarqué qu'il est difficile d'obtenir une membrane de boehmite sans fissures et que le séchage trop rapide favorise et accentue la présence des fissures dans la membrane.

Les courbes de perte de poids en fonction du temps de séchage nous indiquent le temps idéal requis pour le séchage des membranes à différentes températures. Ainsi il est facile de procéder à la préparation des membranes asymétriques à plusieurs couches lorsqu'on connaît déjà la vitesse de séchage. Pour cela il faut trouver le temps requis pour que la première couche soit mi-humide et mi-sèche afin de déposer la deuxième couche. Ce qui aurait pour effet de faciliter le contact entre les deux couches. Il serait prudent de s'arrêter à 2 couches afin de ne pas obtenir une membrane trop épaisse ; car cela peut gêner la perméabilité de la membrane. La courbe de la vitesse de séchage lors de la préparation des membranes est représentée par le tracé de la perte de poids en fonction du temps de séchage de la boehmite à une température de 25°C (figure 3.1).

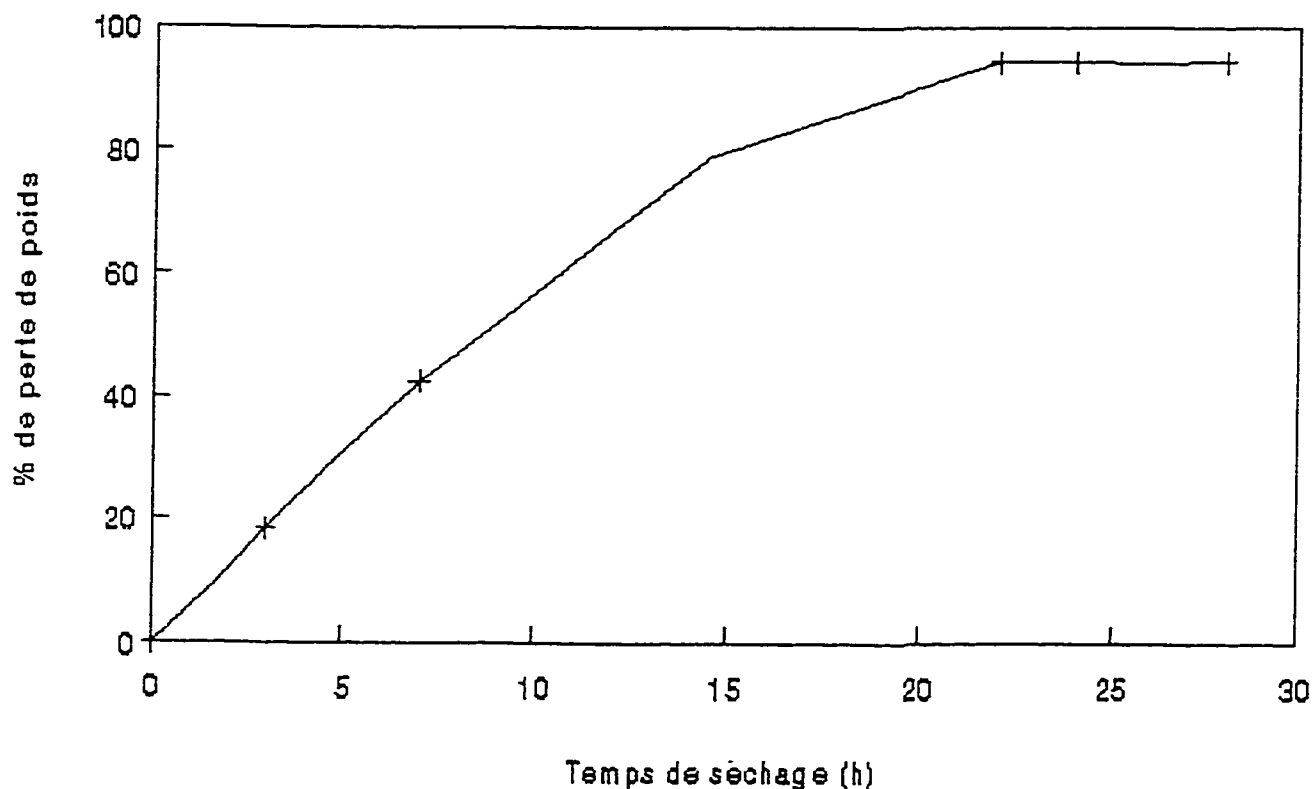


Figure 3.1 Tracé de la perte de poids en fonction du temps de séchage à 25°C

B. Préparation des membranes

La boehmite est utilisée comme liant pour permettre de préparer la membrane à base de zéolite. Les membranes ont été préparées à partir de la zéolite Na-X/boehmite (10%- 90%) et zéolite Na-X/boehmite (50-50%). Dans la première membrane, le mélange est constitué en majorité de boehmite et contient très peu de zéolite tandis que dans la deuxième on a un mélange équitable des 2 composés. La présence des fissures dans les 2 membranes est inévitable. Ce qui démontre qu'il n'y a pas d'affinité entre la zéolite et la boehmite. Il est à noter que la membrane constituée de boehmite uniquement est fragile et cassante. Dans notre étude, son utilisation se limite seulement dans la préparation des membranes à base d'argile (sépiolite et halloysite). Notons que seule dans le cas de la sépiolite et halloysite, on obtient une

bonne cohésion dans la membrane ce qui donne uniformité de la membrane, ceci s'explique par le fait que la sépiolite a une texture fibreuse.

Mode de préparation

Le mélange zéolite Na-X/boehmite (environ 1g dans 75 ml d'eau distillée) est agité durant une journée. Ensuite on procède à l'ultrasonification pendant 7h (temps arbitraire) jusqu'à obtention d'une suspension homogène. Le mélange obtenu est versé dans un plat de pétri. Le séchage prend environ 18h et il y a présence de nombreuses fissures au sein de la membrane.

La zéolite Na-X utilisée est tout d'abord filtrée avec un filtre spécial afin d'obtenir des fines particules de l'ordre de 200 μ m. On applique aussi à cette poudre une agitation très rapide appelée "boil milling" (broyage à l'aide des billes) qui est une opération permettant de récolter des fines particules de même taille.

2. Préparation des membranes à base de zéolite Na-X et de sépiolite

Les membranes sont préparées en utilisant différents ratios de zéolite Na-X et de sépiolite allant des membranes majoritairement constituées de sépiolite aux membranes majoritairement constituées de zéolite Na-X. La sépiolite joue finalement le rôle de liant.

Préparation: Le mélange zéolite-sépiolite (environ 1g du poids total) est agité dans 30 ml d'eau distillée durant une journée jusqu'à obtention d'une suspension homogène. Ensuite le mélange est versé dans un plat de pétri et le séchage prend environ 48h.

Les membranes suivantes sont préparées :

- 1) Membrane à 100% Sépiolite
- 2) Membrane 80% Sépiolite-20% Zéolite en poids c.à.d (0.8g de sépiolite et 0.2 g de zéolite)
- 3) Membrane 70% Sépiolite-30% Zéolite (0.7g de sépiolite et 0.3 g de zéolite)
- 4) Membrane 60% Sépiolite- 40% Zéolite (0.6g de sépiolite et 0.4 g de zéolite)
- 5) Membrane 40% Sépiolite- 60% Zéolite (0.4g de sépiolite et 0.6 g de zéolite)
- 6) Membrane 30% Sépiolite- 70% Zéolite (0.3g de sépiolite et 0.7 g de zéolite)
- 7) Membrane 20% Sépiolite- 80% Zéolite (0.2g de sépiolite et 0.8 g de zéolite)
- 8) Membrane 10% Sépiolite- 90% Zéolite (0.1g de sépiolite et 0.9 g de zéolite)

Ces membranes sont décrites dans le tableau 5.3 du chapitre 5 qui donne les valeurs des aires de surface, pourcentage de microporosité et taille moyenne des pores de ces membranes composite Sépiolite/Zéolite.

Ce tableau renferme aussi les données du BET des membranes zéolitiques préparées avec la zéolite de type Y, ZSM-5 et silicalite. Nous avons envisagé cette étude afin de comparer les résultats obtenus avec chaque type de membrane zéolitique. Nous avons cherché à savoir quelle membrane ayant un caractère microporeux important serait en même temps la plus résistante du point de vue thermique et mécanique. Ainsi à la lumière des résultats du tableau 5.3 ci-haut et du tableau 5.4 situé dans le chap.5, nous voyons que les membranes à base de la zéolite NaX semblent être les plus microporeuses et résistantes aux niveaux mécanique et thermique. Ces données nous révèlent aussi que la microporosité du matériel zéolitique en soi ne détermine pas forcément le caractère microporeux de la membrane. Tout dépend de l'affinité et interaction qu'il y a entre l'argile et la zéolite.

La figure 3.2 représente la microporosité de la membrane zéolite NaX-sépiolite en fonction du pourcentage de zéolite Na-X utilisée dans la membrane. Les deux courbes représentent les résultats des membranes activées à deux températures différentes. On remarque que la microporosité augmente avec la quantité de zéolite employée dans la préparation de la membrane. Les membranes sépiolitiques contiennent une faible microporosité (6%) alors que la zéolite Na-X en soi renferme 93% de micropores.

Microporosité Vs % de Zéolite

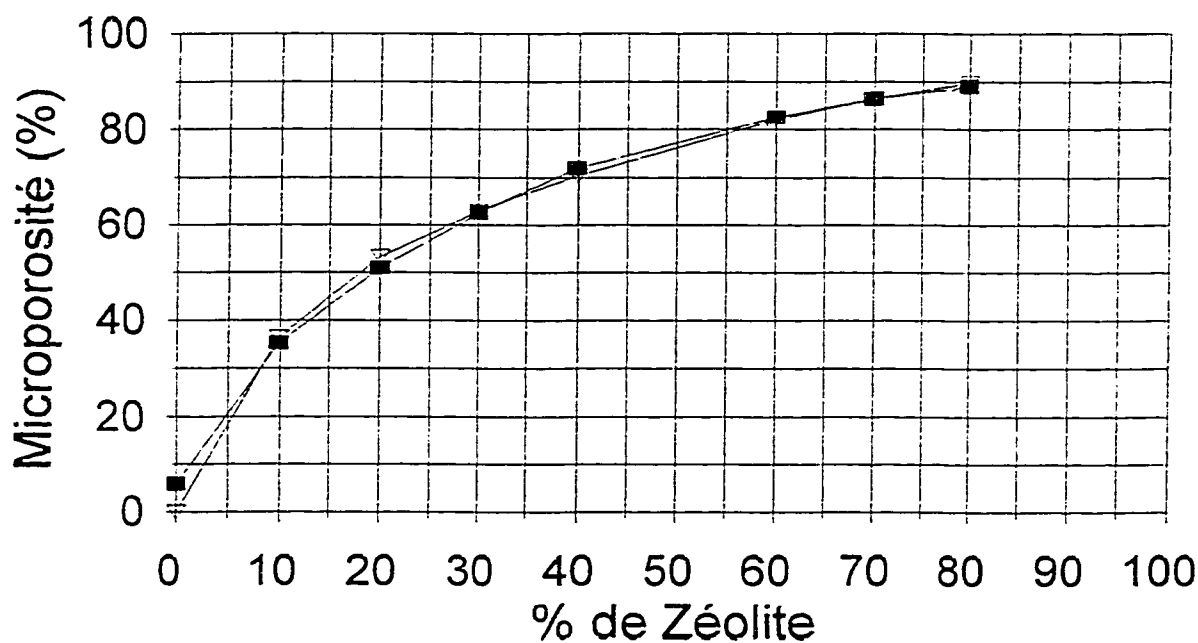


Figure 3.2 Microporosité de la membrane zéolite NaX-sépiolite en fonction du Pourcentage de zéolite Na-X utilisée.

Il y a une bonne interaction et affinité entre les surfaces externes (silanols Si-OH) de la sépiolite et de la zéolite car nous obtenons des membranes uniformes et sans fissures.

La figure 3.2 nous montre la courbe qui en principe devrait avoir une tendance linéaire. Cela résulte

d'une modification de la porosité de la sépiolite en présence de la zéolite Na-X. De plus, on constate que la microporosité obtenue avec les membranes composites (sépiolite-zéolite Na-X) est plus grande que celle qu'on pouvait prédire à partir du pourcentage en poids de la zéolite dans la membrane ceci veut dire que les particules de la zéolite sont empaquées en forme de "close packing" dans la membrane composite sépiolite- zéolite NaX.

Un autre point à remarquer est le fait que la résistance mécanique soit réduite lorsque la quantité de zéolite augmente. La figure 3.3 représente la pression de rupture en fonction du pourcentage de zéolite Na-X présent dans la membrane. Nous voyons que la courbe a une tendance linéaire aussi mais contrairement à la figure 3.2 plus nous tendons vers un pourcentage élevé de zéolite Na-X dans la membrane plus la courbe décroît. Les deux courbes représentent les résultats des membranes activées à deux températures différentes (220°C et 550°C).

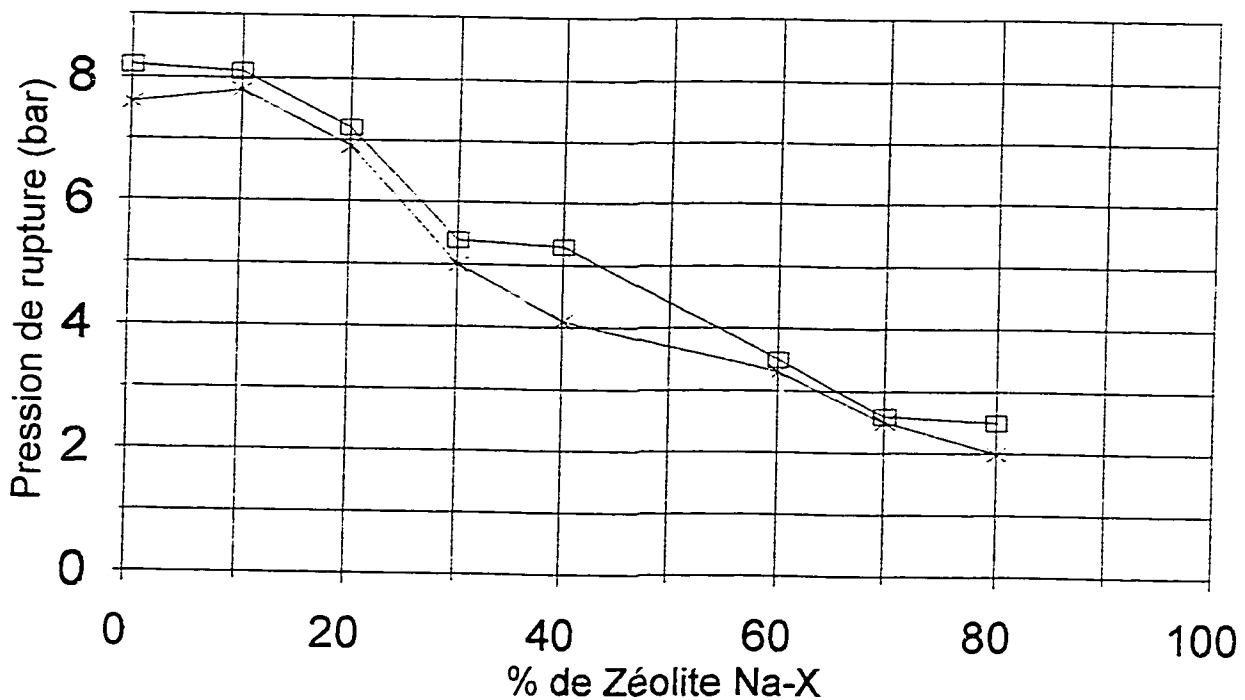


Figure 3. 3 Pression de rupture en fonction du pourcentage de zéolite Na-X

III.3.2 Membranes supportées

Les membranes ont été préparées de façon similaire aux membranes non-supportées. La seule différence est le fait qu'il s'agisse des disques en alumine utilisés comme support au lieu des plats de pétri en plastique. Ces disques en alumine sont recouverts par des minces couches d'argiles. Deux types de support ont été utilisés : les supports en alumine en forme de disques et les supports en forme de tubes. Ces supports sont inertes et résistants. L'avantage d'utiliser ces derniers réside sur le fait qu'il est possible de superposer plusieurs membranes successivement sur le même support et de réduire la fragilité des membranes.

La membrane utilisée est déposée sur le support solide poreux. Le mélange argile/boehmite/eau a été préparé de la même manière qu'avec les membranes non-supportées. Cependant nous utilisons de petites quantités de ce mélange étant donné que l'aire de surface des disques en alumine est d'environ 7 cm^2 au lieu de 55.4 cm^2 dans le cas des plats de pétri. Dans le cas des supports en alumine en forme de disque, le recouvrement est fait en versant à l'aide d'une pipette la suspension argile/boehmite/eau sur la surface du disque tout en essayant de recouvrir entièrement et uniformément. Alors que dans le cas des supports en alumine en forme de tubes, le recouvrement est fait par dip-coating (trempage).

Le séchage s'opère à l'air ambiant ensuite les disques recouverts sont placés dans le four et calcinés tel que décrit pour les membranes non-supportées. Après avoir répété les étapes de recouvrement et calcination afin d'obtenir plusieurs couches sur le support, ces membranes ont été testées. Les membranes préparées sont :

- membrane 90% Kao-Peg 3400 - 10% boehmite (calcinée à 300°C et d'épaisseur $20\mu\text{m}$)
- membrane 60% Imogolite - 40% boehmite (calcinée à 500°C et d'épaisseur $6\mu\text{m}$)

Malheureusement, ces membranes renfermaient certaines fissures. Le test de séparation des gaz He/N₂ a donc été opéré avec un morceau de la membrane.

Il faut environ 5 recouvrements pour obtenir des membranes supportées utilisant les disques en alumine puisque au-delà de 5 couches, il y a détachement de la membrane du support. Par contre avec les supports tubulaires, il faudrait environ 10 recouvrements afin d'obtenir de bons résultats.

En résumé, les étapes fondamentales suivies pour la préparation des membranes sont:

- Préparation des solutions contenant argile /boehmite/eau et argile/zéolite/eau.
- Déposition des différents mélanges contenant argile/zéolite dans le plat de Pétri ou sur les supports.
- Séchage et calcination des membranes.

Un point important est le fait que les membranes supportées et non-supportées doivent être testées d'abord avant de décider de son application en industrie.

Le diagramme suivant donne une description schématique de la préparation des membranes inorganiques à base d'argile et de zéolite.

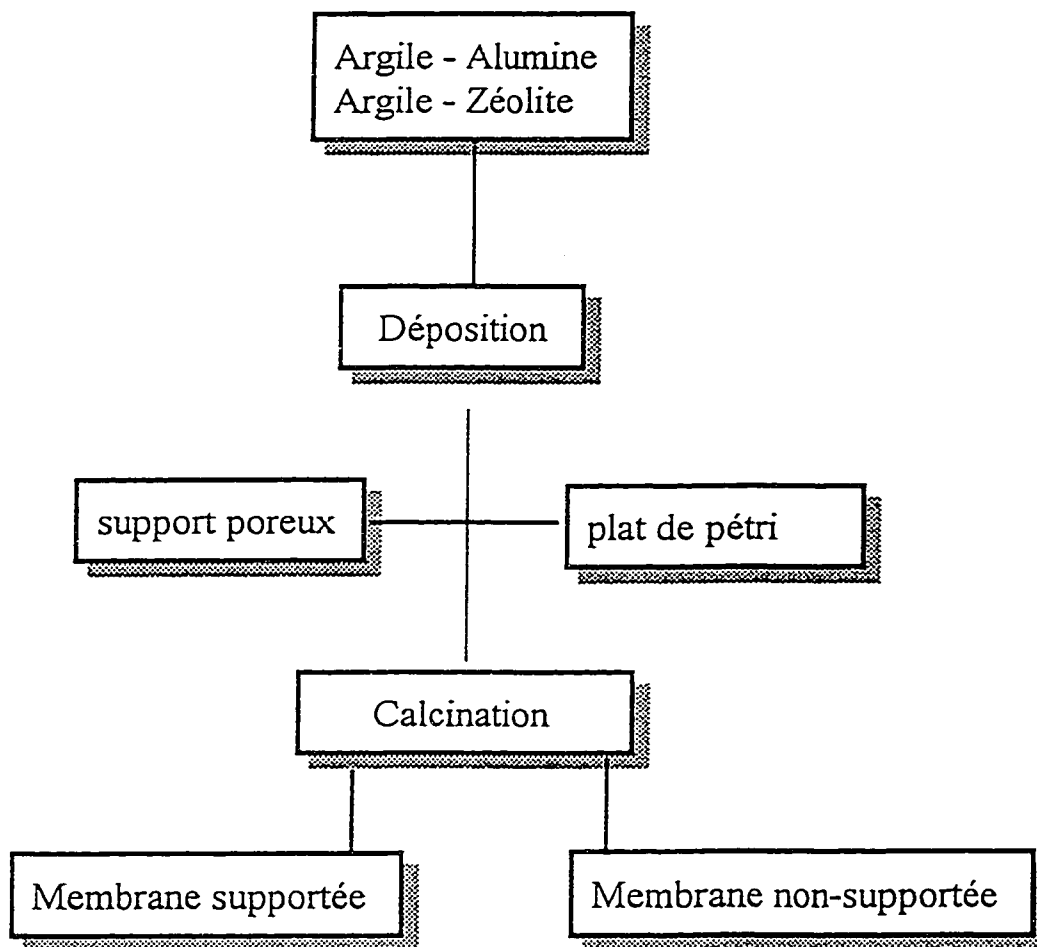


Figure 3.4 Diagramme schématique de la préparation des membranes inorganiques à base d'argile et de zéolite

Chapitre IV

Description des techniques expérimentales

Les principales techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons sont : la diffraction des rayons-X, l'analyse thermogravimétrique, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la spectroscopie infra-rouge, la spectroscopie RMN à haute résolution de l'état solide et les mesures d'adsorption-désorption de l'azote (par la méthode BET), l'adsorption atomique et la microscopie à balayage électronique.

IV.1 La diffraction des rayons-X

IV.1.1 Théorie

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique indispensable pour la détermination de la structure atomique et pour l'étude de la cristallinité des phases solides. Dans notre travail, à l'aide de la méthode de diffraction de poudre, il sera possible d'obtenir principalement des renseignements sur les structures cristallines des argiles et sur la mesure des espaces interfoliaires. Ceci sera discuté plus tard dans la présentation des résultats.

Les argiles qui vont servir de matériaux de recherches au cours de cette étude doivent être purifiées et par la suite caractérisées par la méthode de diffraction de poudre afin de contrôler la pureté de l'argile. Dans le cas de l'argile brute on constate la présence des réflexions caractéristiques du quartz ($d=3.35$ A, $d=4.27$ A), feldspath ($d=3.22$ A) qui disparaissent après la purification. La découverte des rayons X remonte en 1895 lorsque les investigations premières au niveau de la structure de la matière de l'ordre

du micron ont été intrinsèquement limitées par les longueurs d'ondes. Alors pour aboutir à une amélioration de la résolution, il a été impératif d'utiliser des radiations ayant des longueurs d'ondes plus petites. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques caractérisées par des longueurs d'ondes situées entre 0.1 et 4.5 Å.

Principe

L'émission des rayons X est en principe produite lorsqu'une cible métallique en cobalt ou en molybdenium dans la plupart des cas est bombardée par un faisceau d'électrons émis par un filament chaud. Lorsque les électrons d'un niveau supérieur K (1s) sont ionisés, les sites vacants sont remplis par les électrons des niveaux L (2p) ou M (3p) et ces échanges d'électrons entre les niveaux K et L ou M s'accompagnent d'une absorption ou d'une émission de photons. Ce qui produit des raies très fines et intenses de $K\alpha$ et $K\beta$. Les raies d'émission sont désignées par rapport à l'orbitale contenant la lacune de départ (par exemple une raie $K\alpha$ est une transition de la couche L à K et la raie $K\beta$ est associée au passage d'électron de la couche M à K). $L \Rightarrow K : K\alpha_1, K\alpha_2$ et $M \Rightarrow K : K\beta_1, K\beta_2$

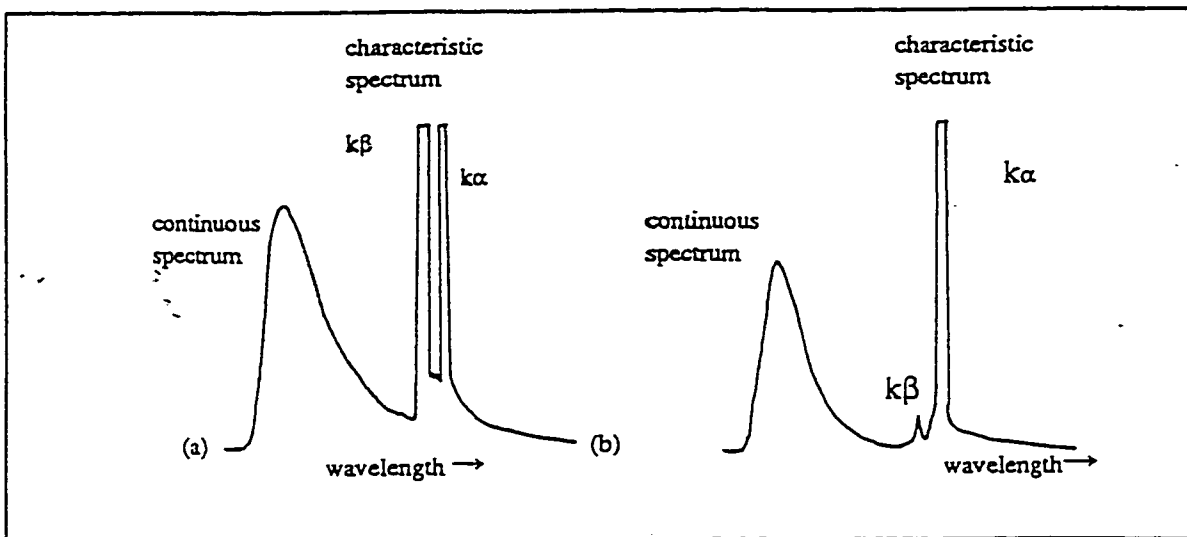


Figure 4.1 Diagramme typique des radiations obtenues en DRX⁶⁴

Lorsqu'un faisceau de rayons X incidents de longueur d'onde λ frappe la surface d'un cristal, il y a réflexion pour chaque atome présent à la surface à partir d'un ensemble de plans élémentaires. La diffraction par les phases cristallines de l'échantillon se produit selon la loi de Bragg qui représente la condition pour que la diffraction ait lieu.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

n = nombre entier

λ = longueur d'onde du rayon X

d = distance entre 2 plans

θ = angle d'incidence du faisceau de rayons X

La figure 4.2 suivante présente le principe de la diffraction des rayons X⁶⁴.

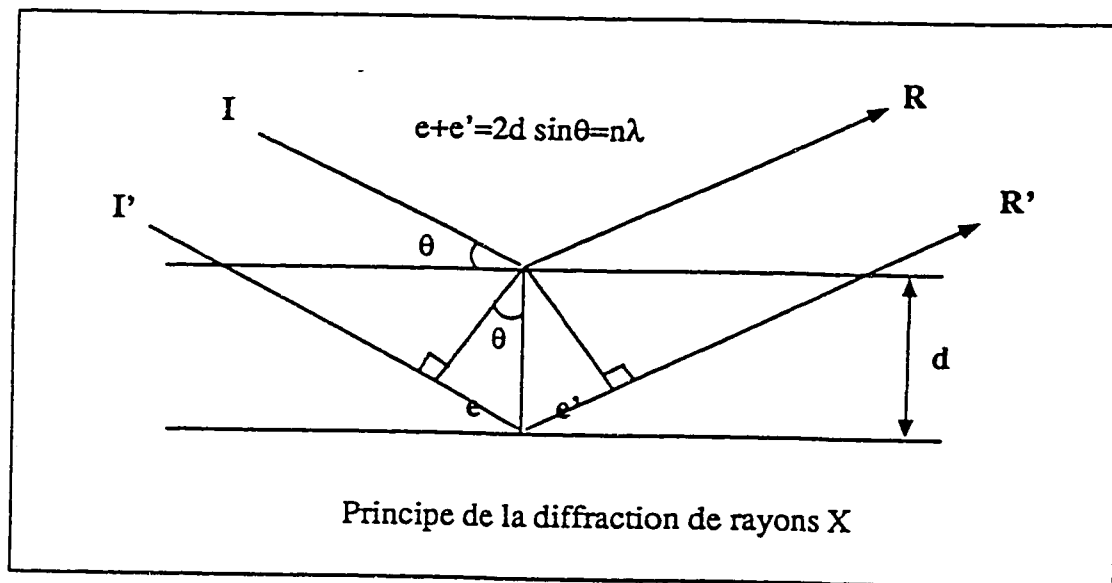


Figure 4.2 Principe de la diffraction des rayons X

Un spectre de diffraction de tous les plans possibles est obtenu si un faisceau monochromatique de rayons X frappe la poudre fine homogène constituée d'un certain nombre de cristaux orientés au hasard. Le type de diffractogramme rencontré souvent pour une argile lamellaire en DRX est représenté à la figure 4.3, on observe une série de réflexions identifiées à partir des tables lorsque l'échantillon est parfaitement orienté. Les réflexions représentent un certain plan mais avec différentes valeurs de n pour chaque réflexion et selon la loi de Bragg. La notation utilisée est d_{00n} . La diffraction d_{001} peut être calculée à partir de toutes les diffractions d_{00n} selon l'équation suivante :

$$d_{001} = (d_{001} + 2d_{002} + 3d_{003} + 4d_{004} + \dots) / n$$

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

d_{001} représente la périodicité entre les feuillets, c'est ce qui nous intéresse le plus dans notre étude sur l'intercalation des polymères dans la kaolinite. Toutefois la réflexion 060 qui est souvent plus forte et plus mince que les autres réflexions hkl et qui apparaît à environ 1.5 Å devrait être considérée. En effet la mesure de cette réflexion donne le paramètre b de la maille unitaire de l'argile et indique s'il s'agit du sous-groupe dioctaédral ou trioctaédral⁶⁴. En général, la réflexion 060 des structures dioctaédriques apparaît entre 0.49 Å et 1.51 Å tandis que les structures trioctaédriques apparaissent entre 1.53 et 1.55 Å.

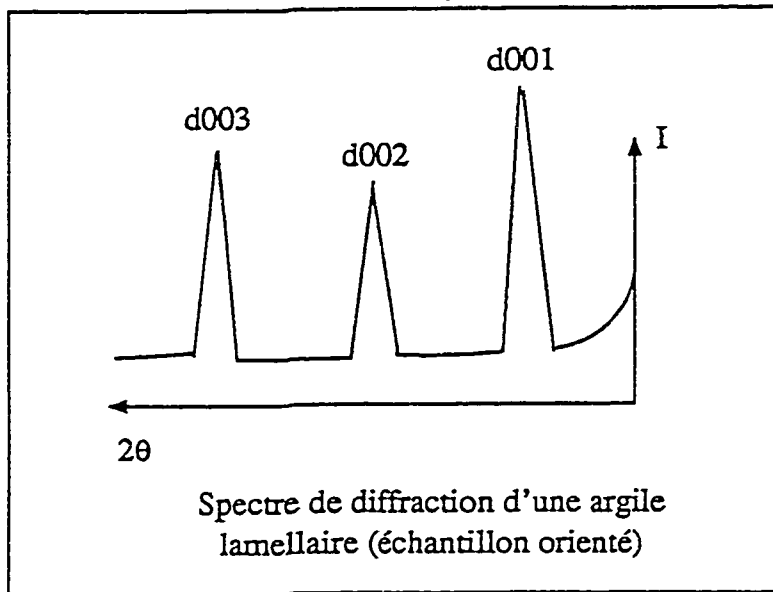


Figure 4.3 Spectre de diffraction d'une argile lamellaire (échantillon orienté)

Le mécanisme d'intercalation dans le cas de la kaolinite implique l'expansion des couches individuelles de manière à loger les molécules appelées "invitées" qui sont les polymères. L'étendue de l'intercalation peut être estimée par DRX en utilisant ce qu'on appelle le ratio d'intercalation :

$$\text{Ratio d'intercalation} = \frac{I_{(d001)\text{complexe}}}{(I_{(d001)\text{complexe}} + I_{(d001)\text{kaolinite}})}$$

On compare ici les intensités relatives des réflexions d_{001} de l'argile non modifiée et celles de l'argile intercalée. L'expansion des couches interfoliaires est estimée par les réflexions d_{001} de la phase modifiée.

IV.1.2 Appareillage

L'instrument utilisé pour l'analyse de rayons-X diffractés par nos argiles est le diffractomètre automatisé Phillips PW 3710 opérant à un voltage de 45 KV et un courant de 40 mA. L'angle de balayage pour la plupart des diffractogrammes se situe entre 5° et $60^\circ 2\theta$.

Préparation des échantillons : Les échantillons en poudre doivent se présenter sous forme de cristaux orientés au hasard. A cet effet, 20 à 30 mg d'argile en poudre sont dispersés dans 1 ou 2 ml de solvant (eau ou éthanol). Pour obtenir un mélange homogène, on procède à une sonification pendant quelques secondes. Ensuite on étend le gel obtenu sur une plaque de verre à l'aide d'une pipette pasteur. Les particules d'argile vont se déposer et s'orienter progressivement pendant l'évaporation du solvant.

Pour l'étude des argiles, la radiation $K\alpha$ du cuivre a été utilisée.

$$\lambda \text{ en \AA du Cu} = 1.5424$$

IV. 2 Analyse thermogravimétrique

IV.2.1 Théorie

La thermogravimétrie est une technique bien adaptée à l'étude des systèmes solides. Son utilisation en chimie du solide pour caractériser des transformations de phases et éventuellement les doser est bien connue. En effet par cette analyse, on peut mesurer le gain ou la perte en poids d'un matériau en fonction de la composition atmosphérique et de la température. Le principal paramètre est souvent la température d'où le nom usuel de thermogravimétrie. On peut donc étudier les échantillons à partir des variations de leur masse lorsqu'ils sont placés à une température et un environnement physico-chimique contrôlé.

Il faut noter que la variation de masse de certains matériaux est souvent due à la déshydratation, à l'oxydation ou à la décomposition. Ce qui est le cas pour les argiles.

L'instrument de mesure est donc un outil de pesage qui permet de prédire la stabilité thermique des matériaux à des températures élevées.

La thermogravimétrie est toujours avantageusement complétée par d'autres méthodes d'analyse telle que la calorimétrie différentielle à balayage qui peut mesurer non seulement les changements enthalpiques mais aussi les vitesses de réaction qui conduisent en principe, aux paramètres cinétiques et aux mécanismes de réaction. Très fréquemment, les changements d'état physico-chimiques des échantillons s'accompagnent d'effets exothermiques ou endothermiques. Ces effets sont mis en évidence par la méthode d'analyse DSC. La figure 4.4 représente une courbe schématique d'une analyse thermogravimétrique.

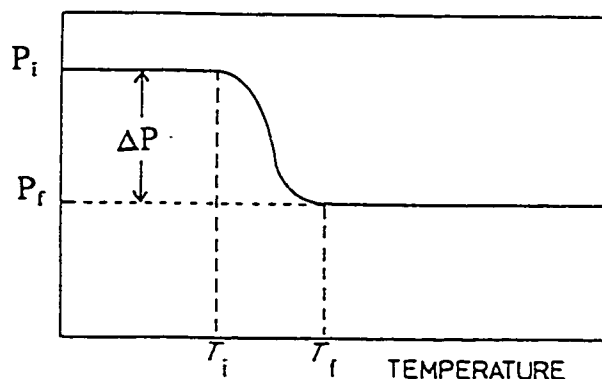


Figure 4.4 Représentation d'une courbe schématique d'une analyse thermogravimétrique.

Appareillage

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'air à l'aide d'un instrument Polymer Labs STA 1500H. La vitesse de chauffage étant de 20°C/min alors que la vitesse d'écoulement du gaz porteur a été de 30 ml/min. 10 à 15mg d'échantillon sont utilisés pour chaque mesure avec comme référence de l'alumine.

IV. 3 Spectroscopie infrarouge

IV. 3.1 Théorie

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique rapide et largement utilisée dans un laboratoire car peu de méthodes physiques permettent d'obtenir aussi facilement, autant d'informations sur la nature d'un composé et sur ses propriétés superficielles.

Le domaine infrarouge ($10000 > \nu > 50 \text{ cm}^{-1}$) et plus particulièrement le domaine infrarouge moyen ($4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$) correspond au domaine des états d'énergie vibrationnels des molécules, états qui dépendent de constantes moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes...

La molécule placée dans un champ électromagnétique de fréquence ν , initialement à l'état quantique E, peut passer à l'état excité E', si la condition de Bohr (condition de résonance) est satisfaite, c'est-à-dire si :

$$\Delta E = E' - E = h\nu \text{ où } h \text{ est la constante de Planck.}$$

Si E' est un état quantique de plus haute énergie que E, la molécule absorbe la radiation de fréquence ν lorsqu'elle est excitée de E à E' ; de même la molécule émet la radiation de même fréquence si elle passe de l'état excité E' à l'état E.

Les mouvements des atomes d'une molécule, l'un vis-à-vis de l'autre se traduisent par des déformations de liaisons ou d'angles. Les modes de vibrations associés à certains groupements fonctionnels : OH, NH, Si-O, etc. donnent lieu à des bandes d'absorption qui s'étendent dans des régions bien définies.

Il existe de nombreuses tables qui établissent les corrélations entre les fréquences d'absorption et les groupements fonctionnels organiques ou minéraux. La position exacte de la fréquence d'absorption dans une région donnée révèle des informations supplémentaires quant à l'environnement du groupement fonctionnel.

Dans la plupart des spectrophotomètres, la substance à étudier est traversée par une radiation électromagnétique. Les absorptions résultantes sont analysées en fonction de la longueur d'onde. Il est donc nécessaire de résoudre la radiation de manière spectroscopique. Il y a deux méthodes différentes: la première consiste à séparer les longueurs d'onde par un système dispersif, appelé monochromateur, constitué de prismes ou de réseaux; la seconde consiste à traiter mathématiquement, par transformée de Fourier, le signal périodique issu d'un interféromètre de Michelson. De ces 2 méthodes sont issus deux classes de spectrophotomètres : celles qui sont dispersifs à double faisceau qui, pour la nouvelle génération, sont couplés à un ordinateur et les spectrophotomètres à transformée de Fourier, mono ou double faisceau.

Les systèmes à transformé de Fourier présentent les avantages suivants : rapidité d'acquisition des données, niveau d'énergie disponible très élevé, très bon rapport signal sur bruit.

Appareillage

L'analyse infrarouge a été effectuée sur un appareil Bomem Michelson MB-100 entre 400 et 4000 cm^{-1} . Le nombre de balayages ainsi que la résolution utilisés sont respectivement de 16 et 4 cm^{-1} .

L'échantillon est en général une poudre que l'on met sous forme d'une pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons Infra-rouge.

Préparation des pastilles

La poudre est finement broyée et tamisée et ensuite mélangée avec du KBr de sorte que la composition finale soit de 0.5% en poids de KBr. Le mélange solide sous forme de poudre fine est alors pressé de façon à obtenir une pastille très fine et transparente. (épaisseur entre 0.01 et 0.05 mm)

Les quantités de solide pastillé et la pression utilisée dépendent de la nature du solide.

IV.4 Mesure de surface spécifique (BET) et porosité

Les échantillons ont été analysés par porosimétrie par adsorption de gaz afin de déterminer leurs surfaces spécifiques, le volume ainsi que le diamètre moyen des pores.

Il est à noter qu'il existe des solides poreux et non-poreux. Toutefois soulignons que parmi les solides poreux, les différences au niveau de la taille des pores se présentent. D'où la classification officielle proposée par Dubinin qui a été adoptée et selon laquelle les pores sont classifiés sur la base de leur diamètre. Les plus petits pores sont appelés micropores et leur diamètre est inférieur à 2 nm, les mésopores dont le diamètre se situe entre 2 et 50 nm constituent les pores intermédiaires et les macropores ayant un diamètre au-dessus de 50 nm. Dans notre étude, les matériaux qui nous intéressent le plus sont ceux qui contiennent beaucoup de micropores. Cela est important afin de permettre la sélectivité des membranes lors de la séparation des gaz. Dans le cas des argiles que nous utilisons, il y a coexistence de la

microporosité, mésoporosité et macroporosité et l'isotherme d'adsorption obtenue a l'allure de l'isotherme de type IV.

IV.4.1 Surface spécifique (méthode BET)

La méthode la plus commune pour mesurer l'aire de surface des solides est la méthode BET⁴⁸ développée par Brunauer, Emmett et Teller en 1938. La méthode BET est basée sur l'adsorption physique des gaz en particulier l'azote. L'aire de surface spécifique (A) est la mesure de la surface accessible du solide par unité de masse et l'aire totale de surface est la somme de l'aire de surface interne associée aux pores ainsi que l'aire de surface externe formée par les limites externes des particules⁶⁶. L'aire de surface spécifique du solide est donnée par l'équation suivante :

$$A = a_m (V_m \cdot N) / V$$

où N est la constante d'Avogadro et a_m représente l'aire occupée par les molécules afin de former une monocouche ($a_m = 16.2 \text{ \AA}^2$ pour la molécule d'azote) et V_m est la capacité de la monocouche exprimée en moles de gaz par gramme de solide.

En principe, la théorie de BET est basée sur un modèle cinétique du processus d'adsorption pré-établi par Langmuir où la surface du solide est considérée comme une rangée de sites d'adsorption. Elle prédit des isothermes où le volume adsorbé s'accroît progressivement à mesure que la pression augmente. La figure 4.5 représente le modèle de la physisorption BET où les molécules de gaz sont physisorbées sur une surface⁶⁷.

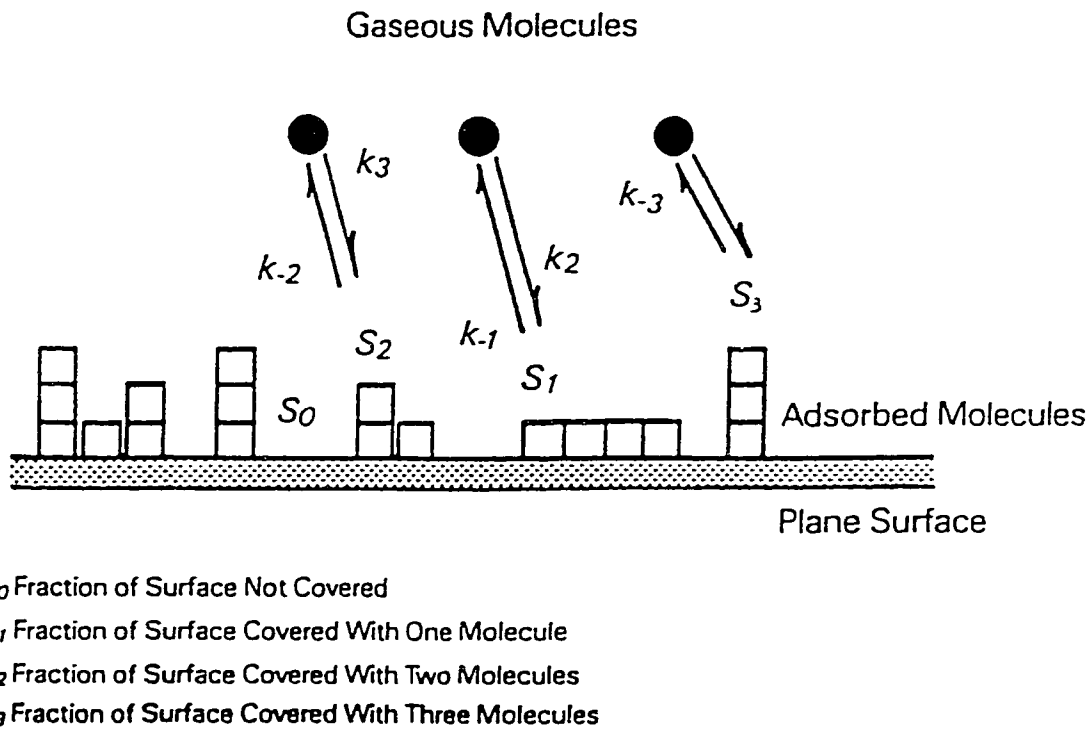


Figure 4.5 Représentation du modèle de physisorption de BET

L'équation de BET est représentée par :

$$P/V(P_0 - P) = (C-1) P/V_m C P_0 + 1/V_m C$$

Où P est la pression d'équilibre de l'adsorbat

P_0 est la pression de vapeur saturé de l'adsorbat à l'état condensé

V est le volume du gaz adsorbé à TPN en moles/g de solide

V_m est le volume du gaz adsorbé à TPN nécessaire pour recouvrir d'une monocouche la totalité de la surface du solide

C est la constante variant avec l'énergie d'adsorption

Le graphique de $P/V(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 à basse pression ($0.05 < P/P_0 < 0.35$) donne une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de dériver C et V_m .

IV.4.2 Distribution de la taille des pores

La distribution de la taille des pores est la distribution de l'aire spécifique versus la taille des pores. Ceci est un paramètre important pour la détermination de la morphologie et la structure des pores du solide poreux. Dépendamment de la taille des pores, la technique appropriée est utilisée.

La porosimétrie au mercure est beaucoup appliquée pour les mesures des macropores ($75\text{\AA} < \text{rayon des pores} < 75000\text{\AA}$). Comme nos échantillons en général contiennent des micropores, des mésopores et des macropores, cette technique n'est donc pas appropriée. Nous utilisons alors la technique basée sur la porosimétrie par adsorption physique de gaz (azote ou argon), méthode qui s'appuie sur la détermination d'isothermes d'adsorption / désorption de gaz pour établir le spectre de porosité.

Le calcul de la taille des micropores a été proposée par Horvath et Kawazoe. La technique d'analyse de Horvath-Kawazoe peut distinguer les micropores séparés par 1\AA ou moins en diamètre. Cette méthode est basée sur la thermodynamique statistique de l'adsorption des gaz à la surface⁶⁸. L'interaction entre le gaz et le solide est exprimée par :

$$RT \ln(P/P_0) = U_0 + P_0$$

U_0 représente l'interaction entre les molécules de gaz et la surface du solide et

P_0 est une fonction implicite de la triple interaction gaz-gaz-solide

La distribution de la taille des pores d'un solide mésoporeux peut être calculée à partir de l'isotherme de désorption de la vapeur avec l'aide de l'équation de Kelvin :

$$\ln P/P_0 = -2\eta V/RT. 1/r_k \cos\theta$$

P est la pression d'équilibre de l'adsorbat

P_0 : la pression de vapeur saturé de l'adsorbat à l'état condensé

η : la surface de tension du liquide adsorbé

V : le volume molaire du liquide adsorbé

T : la température absolue

θ : l'angle de contact entre le condensat capillaire et le film adsorbé sur les parois du pore.

Le concept de la condensation capillaire et ses expressions quantitatives dans l'équation de Kelvin est la base de toutes les différentes procédures utilisées pour le calcul de la distribution de la taille des pores⁶⁹.

IV.4.3 Analyse "t-plot"(courbe "t") et volume des micropores

Cette méthode a été développée par Lippens et de Boer⁷⁰ et elle donne une analyse détaillée des micropores en plus de mesurer les macropores et mésopores. Elle consiste à tracer l'isotherme d'adsorption en terme de volume de gaz adsorbé versus t (épaisseur statistique du film). En effectuant une extrapolation de la deuxième région linéaire obtenue en faisant l'ordonnée à l'origine ($t=0$), on peut obtenir le volume des micropores. Le graphique est tracé suivant le volume adsorbé en fonction de t en considérant l'équation :

$$V = V_m / \delta + b_t \cdot t$$

V est le volume du gaz adsorbé à TPN en moles/g de solide

V_m est le volume du gaz adsorbé à TPN nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche

δ est l'épaisseur moléculaire d'une monocouche de gaz, $\delta = 3.5 \text{ \AA}$ avec l'azote comme adsorbat

b_t est la pente de la courbe

Quand le solide est non poreux, la courbe "t" se présente sous forme d'une droite passant par l'origine.

IV.4.4 Isotherme d'adsorption-desorption

Lorsqu'un solide est exposé à une vapeur de gaz dans une enceinte fermée sous une pression bien définie, le solide commence à adsorber le gaz car il y a condensation de gaz à la surface libre du solide. Par conséquent, le solide augmente en poids, ce qui mène à une diminution de la pression.

La quantité de gaz adsorbé est proportionnelle à la pression de vapeur, à la masse du solide et elle dépend de la nature du solide et du gaz.

Une isotherme d'adsorption est une courbe du volume adsorbé versus la pression d'équilibre avec la température maintenue constante.

Brunauer et al. ont proposé la classification des isothermes d'adsorption. La figure 4.6 suivante représente les 5 classes d'isotherme d'adsorption/désorption¹ :

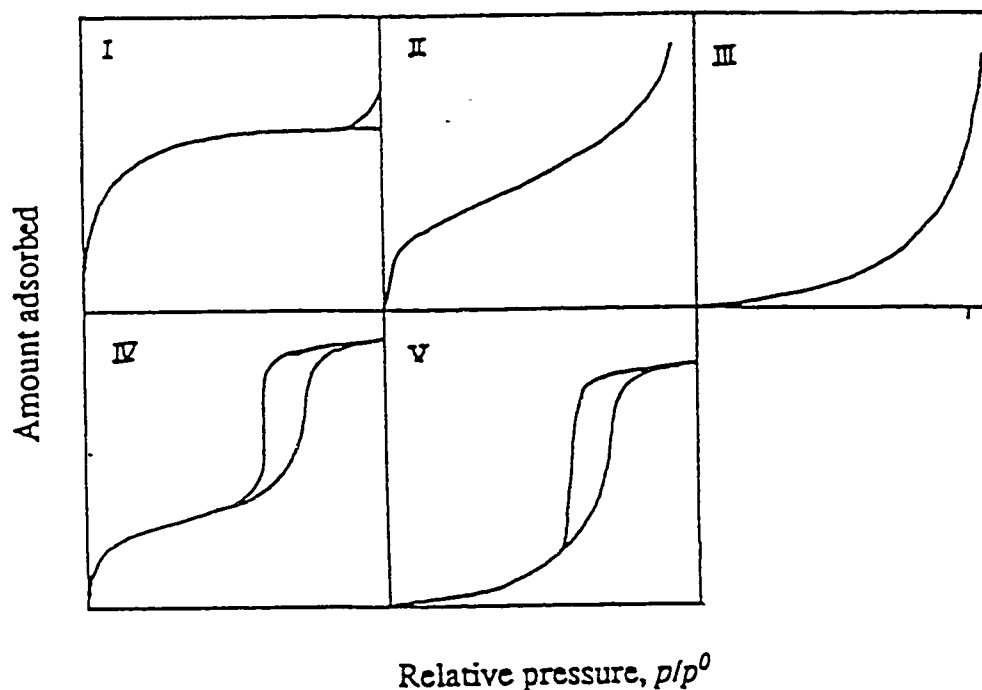


Figure 4.6 Représentation des 5 types d'isothermes d'adsorption/désorption

Le type I est caractéristique des solides microporeux

Le type II et III caractéristiques d'adsorbants macroporeux

Le type IV et V sont caractéristiques d'adsorbants mésoporeux

En principe à partir des isothermes de type II et IV, on peut déterminer la surface spécifique du solide.

Instrument utilisé

L'instrument utilisé est situé dans le laboratoire du Dr Le Van Mao au département de chimie de l'université de Concordia. Celui-ci comprend 2 compartiments d'analyse essentiels :

Un compartiment de prétraitement dans lequel s'effectue le dégazage et la déshydratation de l'échantillon pendant 4 h à 220°C et le deuxième compartiment où s'effectue les phénomènes d'adsorption/désorption.

Le tube contenant l'échantillon baigne dans un vase Dewar contenant de l'azote ou de l'argon liquide. Le dispositif expérimental est muni d'un système de vannes permettant la connexion ou disconnection des différents compartiments. Et enfin l'ordinateur relié au système permet la mise en marche de l'expérience et l'analyse des données. La figure 4.7 illustre l'instrument utilisé⁷¹.

Procédure

Avant l'analyse BET, l'échantillon est chauffé à 120°C dans un four. Ensuite il faut prétraiter environ 0.20g d'échantillon à 220°C pendant au moins 4h à l'aide d'une mante chauffante dans le compartiment (1). Après dégazage sous vide de l'ordre de 10µmHg et refroidissement à l'air ambiant, l'échantillon contenu dans un tube est placé dans le compartiment (2) et connecté au circuit permettant de réaliser l'étude. L'expérience est mise en marche pour une durée de 4 à 6h. Le module de contrôle est constitué d'un programme Asap 2000⁷¹ qui suit le principe de l'aire de surface (BET), et la distribution du volume de pore BJH.

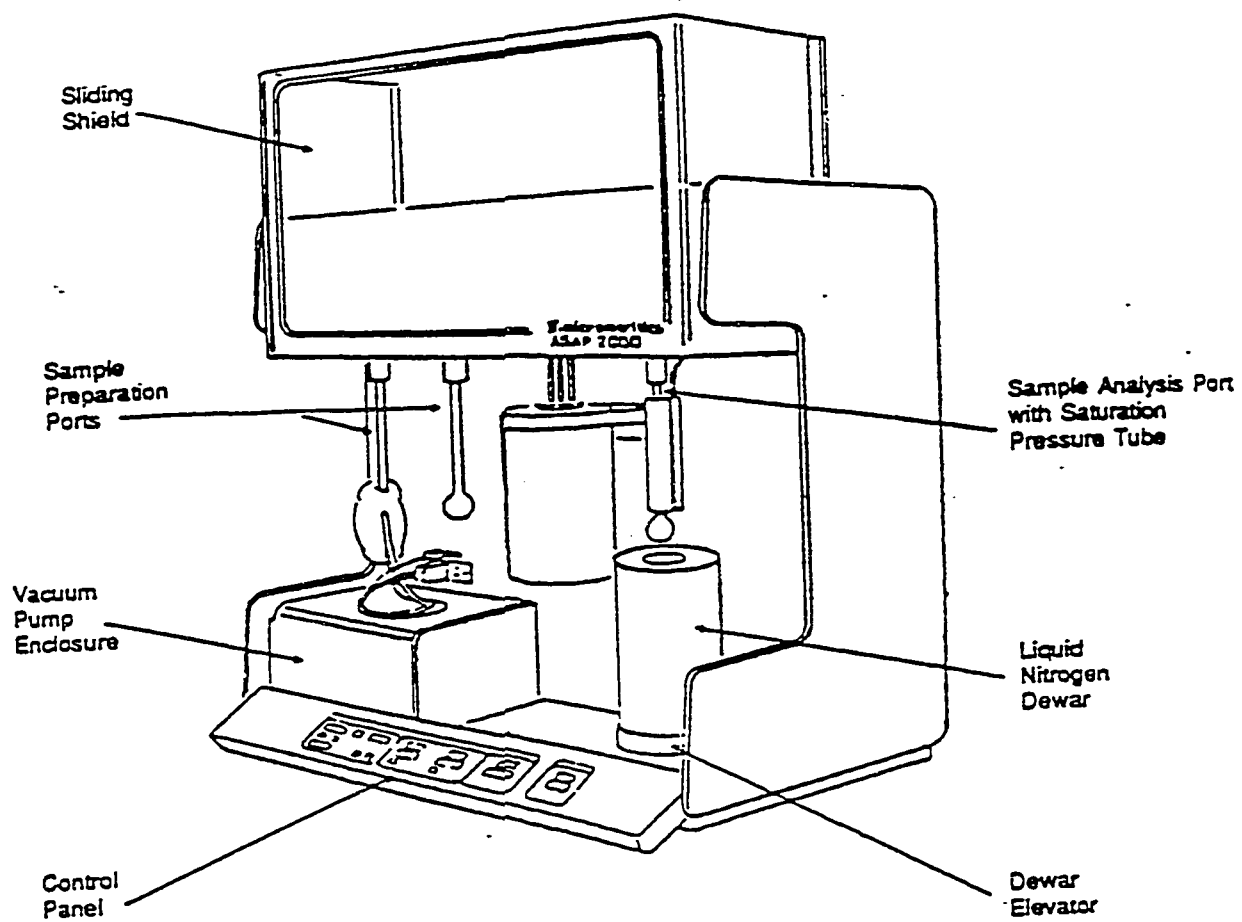


Figure 4.7 Illustration du système ASAP 2000 Chemi

IV.5 Microscopie à balayage électronique (S.E.M)

La technique SEM, reconnue comme instrument puissant, est couramment utilisée en minéralogie. Elle peut produire des photomicrographies avec une qualité d'image apparente en 3 dimensions ⁷². Dans l'étude des argiles, la SEM est utilisée aussi bien comme instrument analytique pour l'identification d'une argile donnée que pour la visualisation de la morphologie de cette argile ⁷³.

Cette visualisation de la configuration des particules de l'argile incluent la taille ainsi que la forme de l'argile. La SEM est aussi utilisée pour voir la manière dont les argiles sont formées et transformées dans la nature. Dans ce travail, la SEM est employée pour étudier les caractéristiques des surfaces et la structure de pores de nos membranes inorganiques.

La limite de résolution de SEM se trouve dans l'intervalle de 10nm. Cependant l'intervalle des pores de nos membranes se situent entre 10 et 1000nm. Le grossissement d'images est compris entre 10 et 20000.

Le principe de SEM est illustré à la figure 4.8 qui suit⁷⁴ :

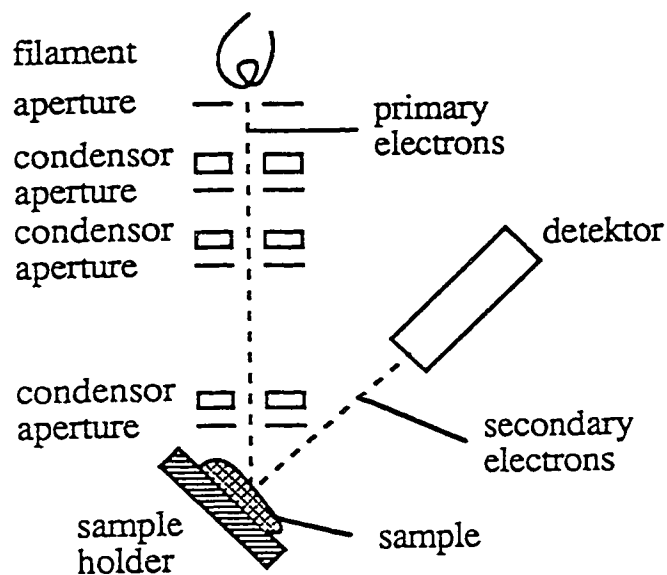


Figure 4.8 Schéma du principe du SEM (microscope à balayage électronique)

Principe

Un faisceau d'électron, de diamètre 100Å avec une énergie cinétique de l'ordre de 1-25 KV est dirigé sur la surface de la membrane afin de la décrire point par point. Cette interaction du faisceau d'électrons avec la surface de la membrane a pour effet de produire des électrons secondaires, électrons Auger... L'analyse des électrons secondaires qui sont des électrons de faible énergie formés au niveau de la surface conduit à des images tridimensionnelles. Quand une membrane est frappée par le faisceau d'énergie. Il peut y avoir des dommages sur la membrane dépendamment du type de membrane et du voltage appliqué. On peut éliminer cela en recouvrant l'échantillon avec une couche conductrice (ex. avec une mince couche d'or) pour éviter l'excès de charge sur la surface. C'est ce qui a été fait lors de l'analyse de nos membranes inorganiques par SEM.

IV.6 Spectroscopie d'absorption atomique (S.A.A)

L'analyse chimique de différentes fractions récoltées après l'échange cationique a été faite par absorption atomique. Le but de cette analyse est de déterminer la teneur en calcium de chaque fraction.

La S.A.A est basée sur le principe que les atomes d'un métal absorbe des radiations électromagnétiques à des fréquences qui sont caractéristiques de chaque métal, et la quantité de lumière est fonction de la concentration du métal. Ceci est un des instruments analytiques le plus utilisé dans les laboratoires analytiques modernes.

L'analyse quantitative par SAA est fondée sur les mesures de l'énergie radiante absorbée par les atomes libres dans leur état gazeux. En principe, les échantillons sont vaporisés par une flamme et après chauffage, les vapeurs sont dissociées en atomes libres⁷⁵. Le degré d'absorption dépend de la population des atomes à l'état fondamental et de l'abilité de ces atomes d'absorber et il est fonction de la concentration

du métal dans l'échantillon tandis que l'absorption repose sur la loi de Beer où l'absorbance est directement proportionnelle à la longueur de parcours (path length) dans la flamme. La longueur du parcours peut être maintenue constante et la concentration de la vapeur atomique est directement proportionnelle à la concentration de l'analyte dans la solution qui est aspirée⁷⁶. Tel que décrit par la loi de Lambert, nous avons :

$$I = I_0 \exp(-K_\nu B)$$

I : intensité transmise par l'échantillon

I_0 : intensité incidente

K_ν : coefficient d'absorption caractérisant l'intensité de la ligne d'absorption

B : la longueur du parcours horizontal de la flamme ou de la source thermique

Ainsi l'absorbance est décrite par l'équation suivante :

$$A = \log (I_0 / I) = K_\nu B \log e = 0.4343 K_\nu B$$

La courbe d'absorbance à une longueur d'onde spécifique en fonction de la concentration doit en principe donner une relation linéaire.

Instrumentation

Les différents échantillons sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'A.A de type Perkin Elmer modèle 503 utilisant un système optique à 2 faisceaux. Une lampe appropriée est utilisée et lors de nos analyses, le calcium est dosé par absorption atomique avec une lampe de 6 mA. La longueur d'onde étant de 211nm. Des solutions standard allant de 1 à 5 ppm sont préparées et utilisées avant et après l'analyse de différentes fractions. Dans le cas des solides comme par exemple avec la sépiolite ou la zéolite, on procède d'abord à un traitement thermique qui consiste à chauffer l'échantillon (environ 100mg) placé dans un creuset en platine à 800 °C pendant 1h afin de dégazer. Ensuite on ajoute à l'échantillon un

mélange de fusion qui contient du tétraborate de lithium (LiBO_4) et du carbonate de potassium (K_2CO_3). Le tout est chauffé à 350°C pendant 15 min. On chauffe encore à 800°C pour détruire la structure cristalline et ceci est dans le but de libérer les ions Na^+ , Al^{3+} ,... qui se trouve dans la zéolite ou dans la sépiolite à analyser. On procède également au traitement chimique en dissolvant l'échantillon avec 10ml d'une solution de H_2SO_4 , 4ml de HCl conc. et 4ml de H_2O_2 . On mélange durant toute une nuit jusqu'à dissolution complète du solide dans la solution. Les différents échantillons sont ensuite analysés par absorption atomique, en utilisant des lampes appropriées.

Chapitre V

Résultats et interprétation

V.1 Caractérisation des argiles et des membranes

La caractérisation des argiles et des membranes a été effectuée par les différentes méthodes d'analyse décrites dans le chapitre 4.

En premier lieu, la kaolinite pure a été caractérisée par la diffraction des rayons-X. La distance basale est de 7.14 Å. Il a été possible d'intercaler des polymères organiques dans l'espace interlamellaire de la kaolinite.

Les polymères (polyéthylène glycol) de différentes masses moléculaires (Peg 1000 et Peg 3400) ont été intercalés dans la kaolinite par déplacement du DMSO (Diméthylsulfoxyde) préalablement intercalé dans la kaolinite (Kao-DMSO). Ceci est prouvé dans l'analyse par diffraction des rayons-X qui montre que les unités oxyéthylène intercalées sont arrangées de telle sorte que l'expansion interlamellaire est presque de 4 Å. De plus, l'analyse par IR de Kao-Peg 3400 nous montre la présence plus apparente des groupements CH₂ aliphatiques autour de 2900cm⁻¹. On pourrait appuyer l'évidence de cette intercalation thermodynamiquement par le gain d'enthalpie, étant donné qu'il y a formation des liaisons hydrogènes entre le polyéthylène glycol et la surface interne de la kaolinite.

Les données de TGA ont montré que la décomposition thermique s'effectuait en une série d'étapes durant lesquelles divers types d'eau structurale étaient enlevés, ce qui explique la perte de masse. De plus nous avons une perte de masse causée par la combustion du matériel organique Polyéthylène glycol 3400 car en comparant avec l'analyse TGA du Peg3400 pur, la décomposition thermique de ce dernier est

observée à 342°C (pic endothermique)⁷⁷.

Par analyse de RMN ¹³C CP/MAS, l'intégration démontre un ratio de 2:1 d'intercalation polyéthylène glycol/DMSO dans la kaolinite. Par contre, cette analyse n'est pas quantitative à 100% étant donné que le délai utilisé était court c.à.d un délai de 2 secondes (figure 5.5).

RÉSULTATS

1. Kaolinite pure

- DRX : $d_{001} = 7.14(100)$; $d_{020} = 4.45(2.7)$; $d_{002} = 3.56(64)$; $d_{003} = 2.3(5.5)$; $d_{004} = 1.78(1.9)$;
 $d_{005} = 1.43(0.5)$

- FTIR (cm⁻¹) : $\nu(\text{O-H})$: 3695 (F), 3619 ; Si-O vibr. : 1110 (F), 1038(F), 999(F), $d(\text{Al-OH})$: 917(F)

- TGA/DSC : 0-300°C: 0% de perte de poids ; 300-600°C: 11.5%, Tendo= 540°C (F) ; 600-950°C: 2.3%
950-1200°C : 0%, Texo= 1004°C (F)

Perte de poids totale : 13.7%

2. Kao-DMSO

- DRX : $d_{001} = 11.09(100)$; $d_{001}(\text{kao}) = 7.13(4.5)$; $d_{002} = 5.57(3.3)$; $d_{002}(\text{Kao}) = 3.56(5.2)$; $d_{003} = 3.72(25.4)$
 $d_{004} = 2.79(1.2)$, LR (ratio d'intercalation) = 0.96

- FTIR (cm⁻¹) : $\nu(\text{O-H})$: 3693(m), 3661(F), 3620(F), 3525(m) ; $\nu(\text{C-H})$: 2 bandes faibles entre 2900 et 3200, $d(\text{C-H})$: 1415(f), Si-O : 1055 (F) ; $d(\text{Al-OH})$: 908 (m)

-TGA/DSC : 0-117: 0.25%, 117-340 : 16.7%, Tendo= 221°C (F), 340-670 : 10.9%, Tendo= 542°C,
670-1200 : 1.2%, Texo= 1008°C

Perte de poids totale : 29%

3. Kao-Peg 3400 (fig.10-15)

- DRX : $d_{001} = 11.07$, LR = 0.95
- FTIR (cm⁻¹) : $\nu(\text{O-H})$: 3695(F), 3635(F) ; $\nu(\text{C-H})$: 2912(m), 2880(m) ; $\delta(\text{HOH})$: 1647 (f)
- TGA/DSC : perte de poids totale (27.8%)
- ¹³C CP/MAS : CH₂ PEG, 70.3 ppm ; CH₃ DMSO, 42 ppm.

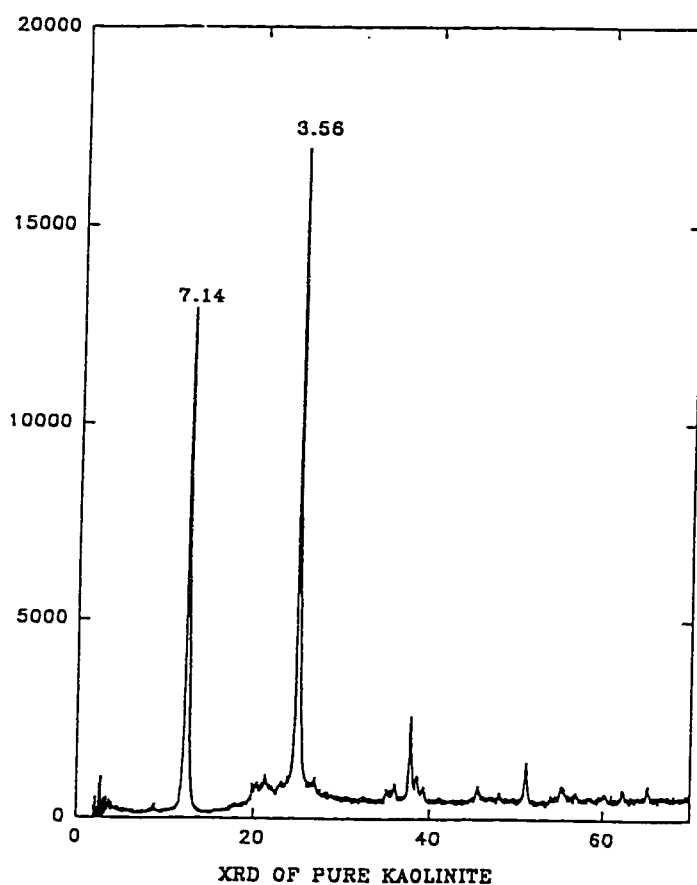


Figure 5.1 Spectre de diffraction de la Kaolinite pure

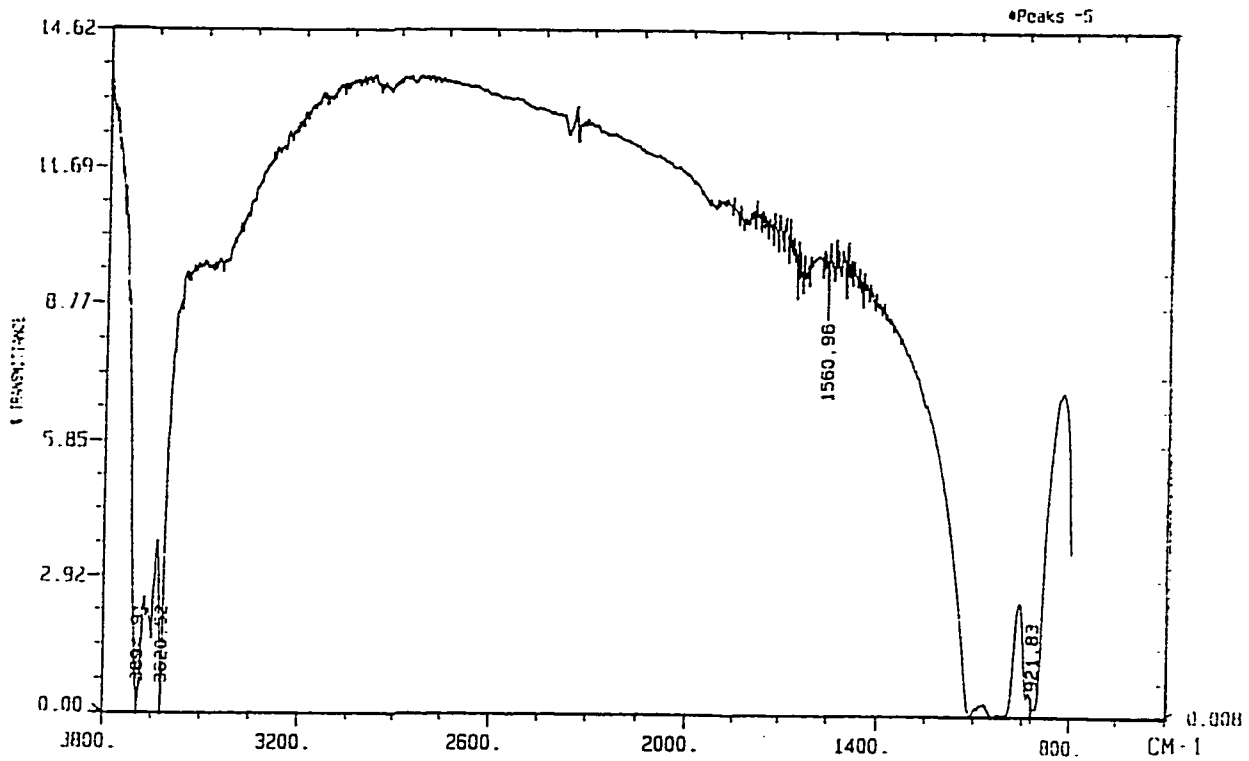


Figure 5.2 Analyse infrarouge de la kaolinite

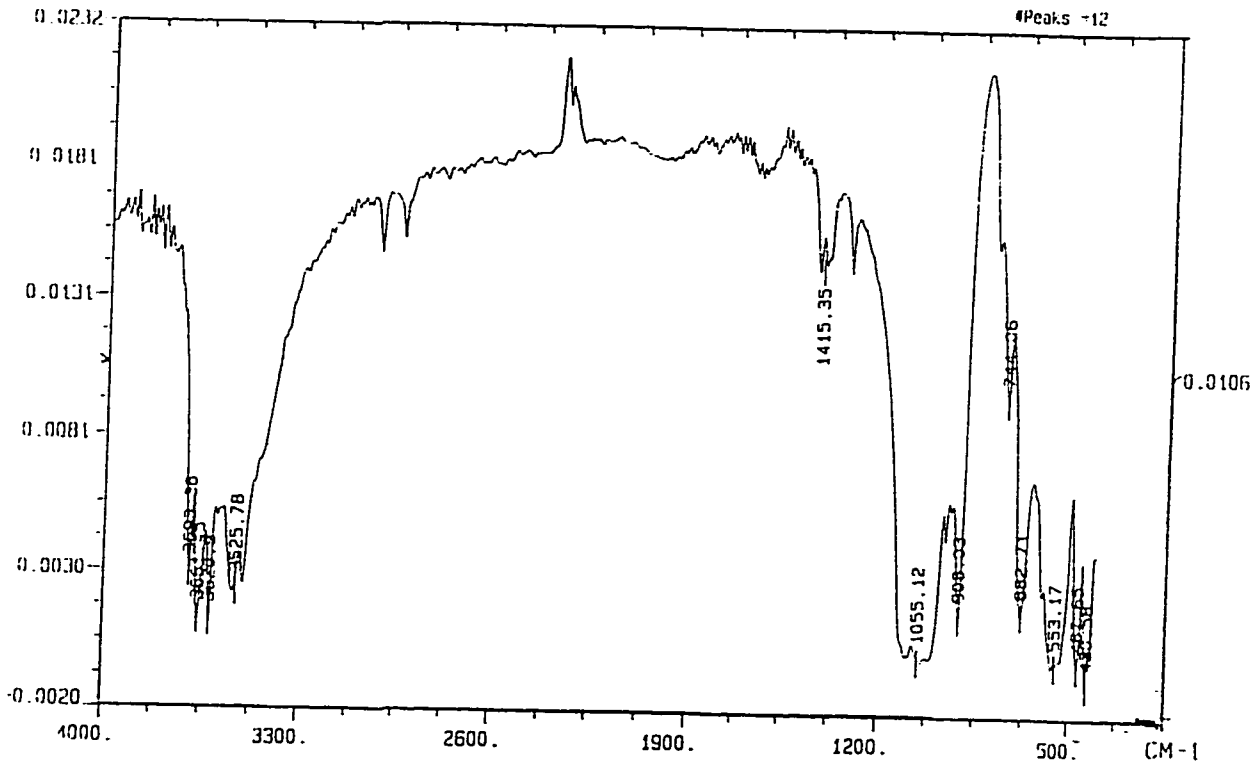


Figure 5.3 Spectre infrarouge de Kao-DMSO

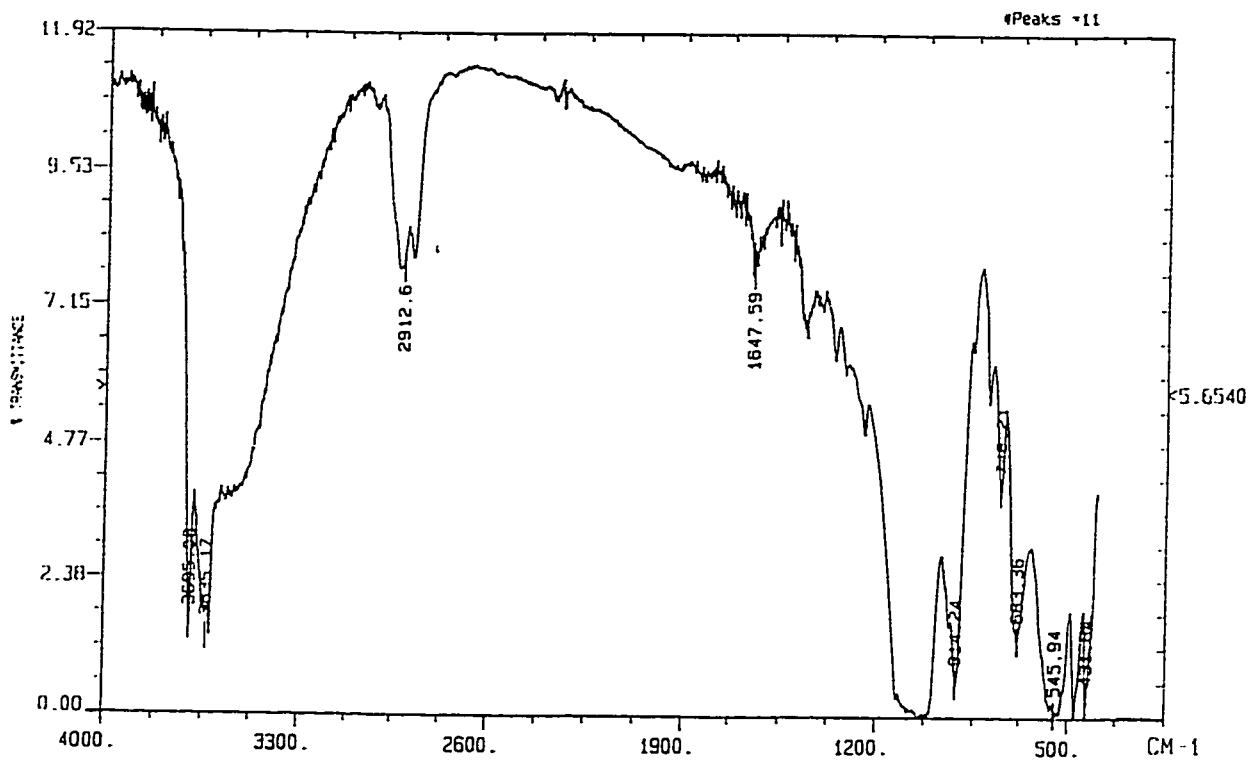


Figure 5.4 Spectre infrarouge de Kao-Peg 3400

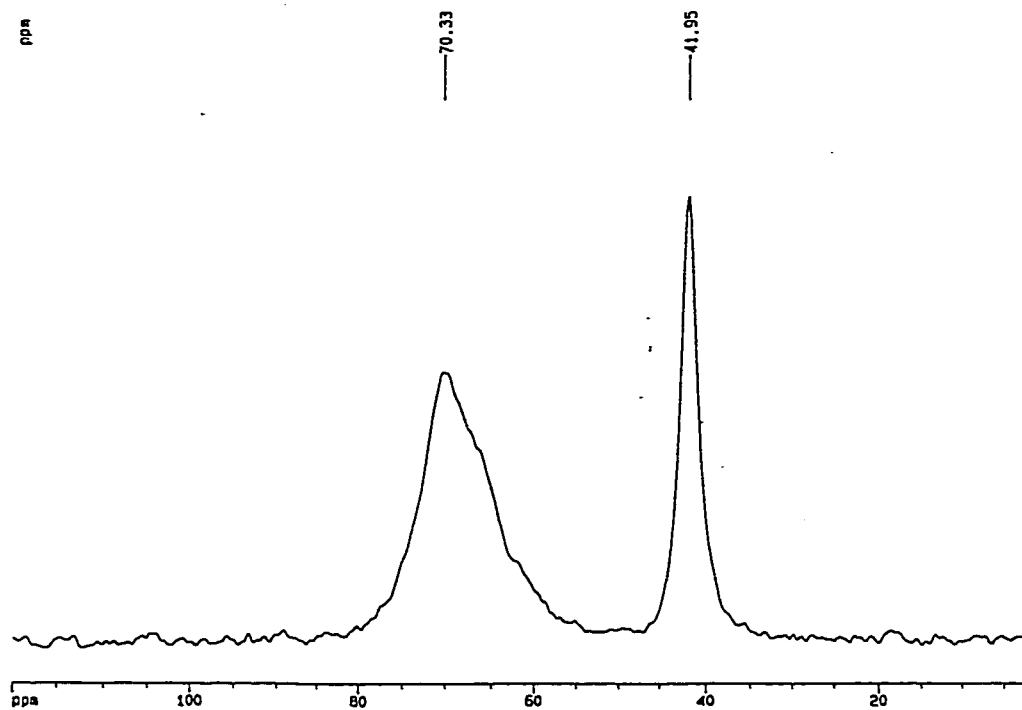


Figure 5.5 Spectre RMN CPMAS du ^{13}C de Kao-Peg3400

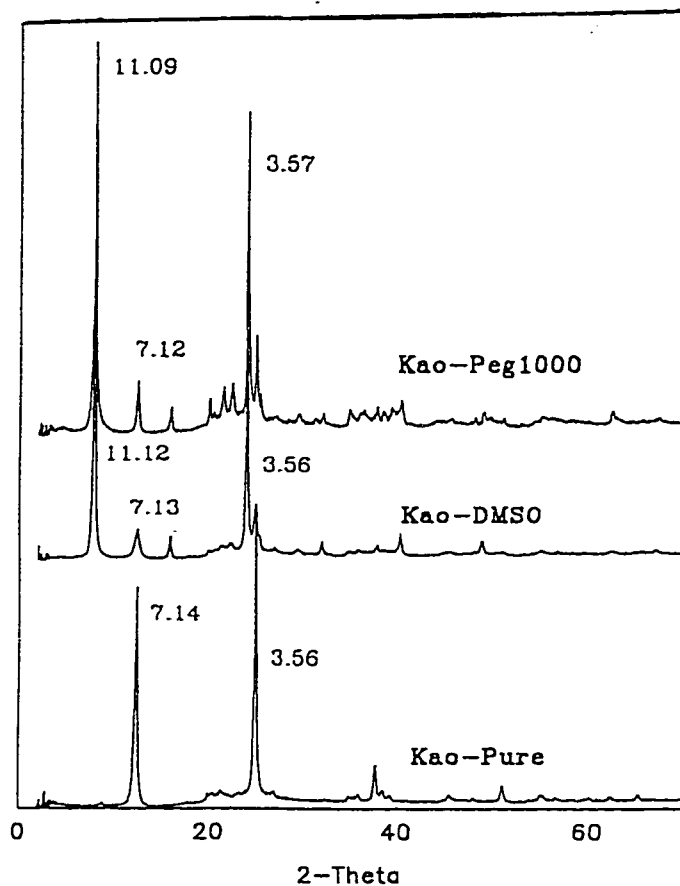


Figure 5.6 Effet d'intercalation de DMSO et PEG 1000 sur la Kaolinite

4. Minéraux fibreux et tubulaires

- Sépiolite :

Les analyses par DRX, FTIR en accord avec la littérature⁴⁹⁻⁵² démontre que le produit est pur.

- Par DRX : $d_{110} = 12.14$ (100) ; $d_{130} = 7.48$ (0.4) ; $d_{200} = 6.74$ (5.6) ; $d_{060} = 4.40$ (2) ; $d_{080} = 3.32$ (12).

- FTIR (en cm^{-1}) : $\nu(\text{O-H})$: 3690 (f), 3620 (F), 3566 (F), 3423 (F), 3260 (F); $\delta(\text{HOH})$: 1655 (m);

Si-O: 1078 (F), 1021 (F), 979 (F)

- TGA/DSC: 20-188°C : 8.2% de perte de poids, $T_{\text{endo.}} = 97^\circ\text{C}$ (F) ; 188-447 °C : 3.3% , $T_{\text{endo.}} = 304^\circ\text{C}$ (f);

447-600 °C : 1.8%, $T_{\text{exo.}} = 820^\circ\text{C}$ (F) ; 600-1100°C : 11%. Perte de poids totale : 14.4%

- RMN CP/MAS de la ^{29}Si : -85.2ppm (Si-4Al) ; -92.1ppm (Si-3Al), -94.7ppm (Si-2Al), -98.1ppm (Si-Al)

- Halloysite : Il est difficile de déterminer la structure de l'halloysite. A partir des données obtenues par DRX, on peut retrouver une forme hydratée ayant la composition proche de celle de la kaolinite, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ayant un espacement basal proche de 7.2 Å et une forme moins hydratée avec la composition semblable à $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ et ayant un espacement basal proche de 10.1 Å⁷⁷.

L'halloysite obtenue à partir de l'établissement ward's naturel science Inc. (Eureka, Utah) a été purifiée et caractérisée par DRX, FTIR et TGA/DSC.

- Par DRX : $d_{001} = 7.31$ (100), $d_{002} = 3.57$ (26)

- FTIR en cm^{-1} : $\nu(O-H)$: 3694 (F), 3623(F) ; $\delta(HOH)$: 1635 (f) ; Si-O: 1049 (F)

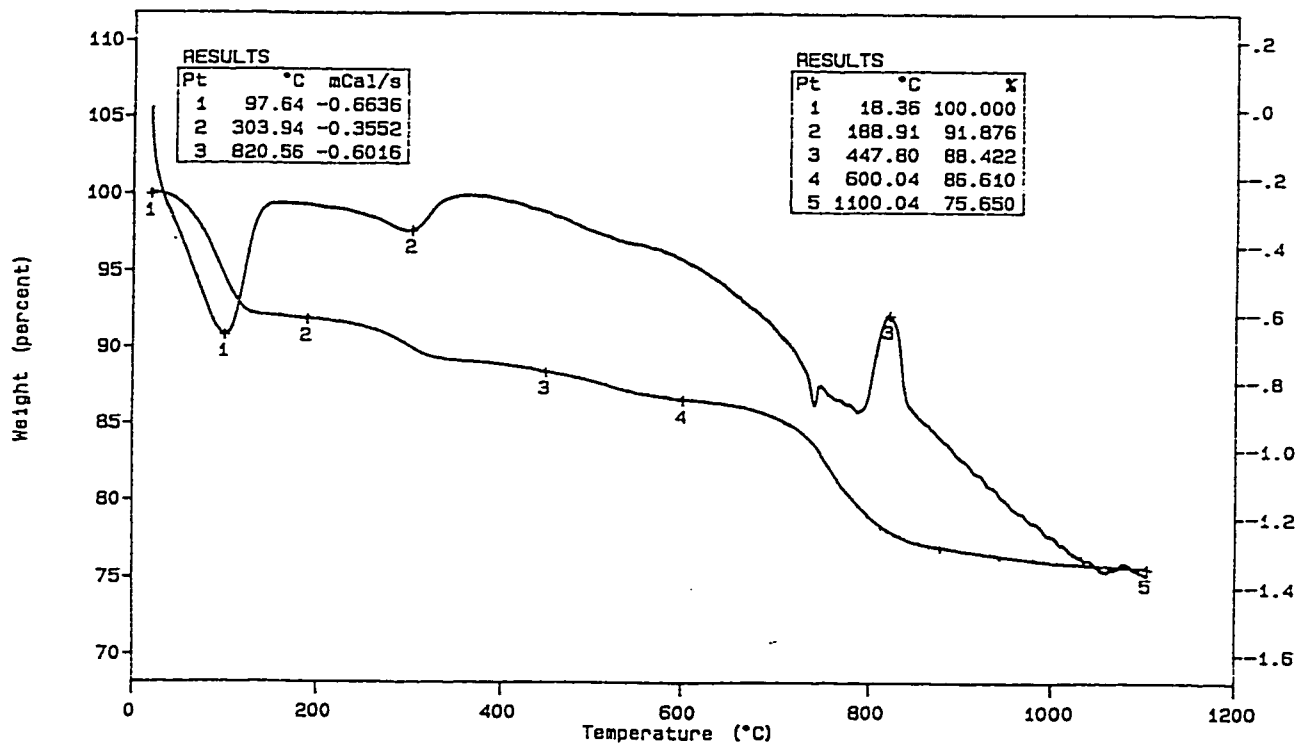


Figure 5.7 Analyse thermogravimétrique de la sépiolite

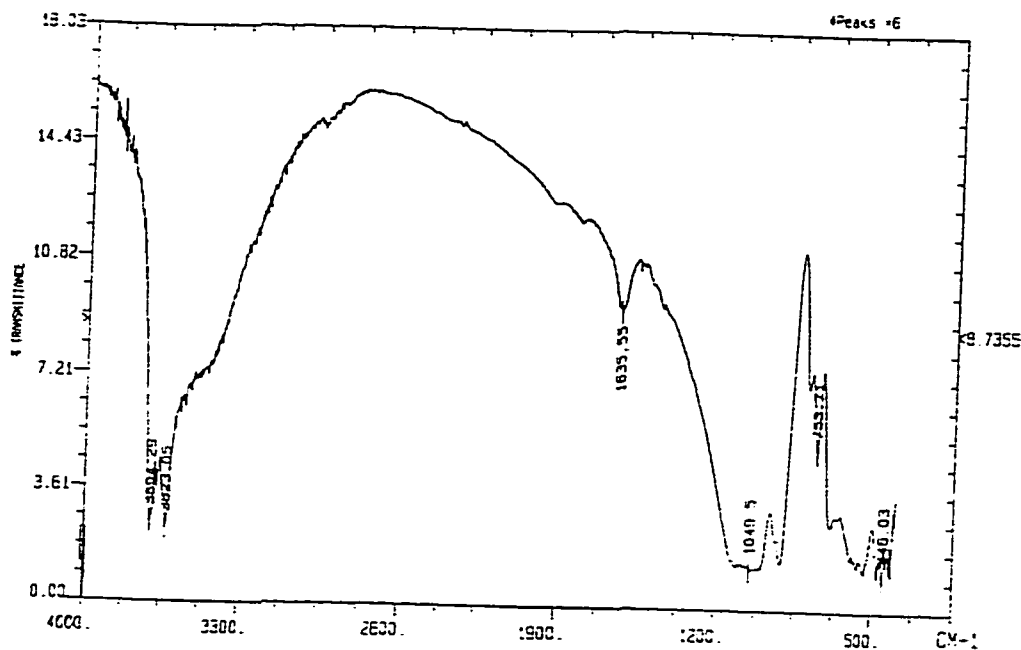


Figure 5.8 Spectre infrarouge de l'halloysite

- Imogolite

1. Analyse des spectres de diffraction de poudre

Le spectre de diffraction de poudre montre qu'il s'agit d'un composé de structure amorphe. L'allure générale du spectre est semblable à celle de la littérature⁷⁸⁻⁸⁰ où le spectre d'un film orienté de l'imogolite synthétique montre une série de réflexions larges correspondant à la réflexion des tubes individuels. Le premier pic situé à $2\theta = 18.12^\circ$ correspond à une valeur d'espacement interlamellaire de 4.89 Å (selon la loi de Bragg) et à 100% d'intensité relative.

2. Résultats de la spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge de l'imogolite représenté à la figure 5.9 est en accord avec celui de la littérature^{31,58}. En effet on retrouve une bande d'absorption très large proche de 3350 et 1640 cm^{-1}

correspondant aux mouvements d'élongation des groupements OH présents dans la structure de l'imogolite.

3. Analyse thermique

La première perte de masse observée, d'environ 10% se manifeste jusqu'à 200°C et est causée par la perte d'eau interlamellaire physisorbée. La seconde perte de poids de 15% qui commence autour de 300°C et s'achève à 500°C correspond à la complète déhydroxylation. La dernière perte survenant à une température supérieure à 500°C correspond à la température de recristallisation exothermique de la mullite, ce qui devrait être en principe autour de 900°C tel qu'indiqué dans la littérature⁸¹.

4. Analyse de la RMN CP/MAS de la ²⁹Si

Le spectre RMN CP/MAS de la ²⁹Si de l'imogolite montrée à la figure 5.10 comparable à celui de la référence⁷⁸ montre un pic caractéristique à -79 ppm. Cette résonance pourrait être assignée à la structure (OH)Si(OAl) trouvée dans l'imogolite car on retrouve dans l'imogolite, aluminosilicate tubulaire, chaque atome de Si lié à un groupe OH et à 3 atomes d'O et Al. Le ratio Si/Al étant 0.5.

On peut attribuer le large pic autour de -100ppm aux espèces Si polymérisées bien souvent aux aluminosilicates de structure.

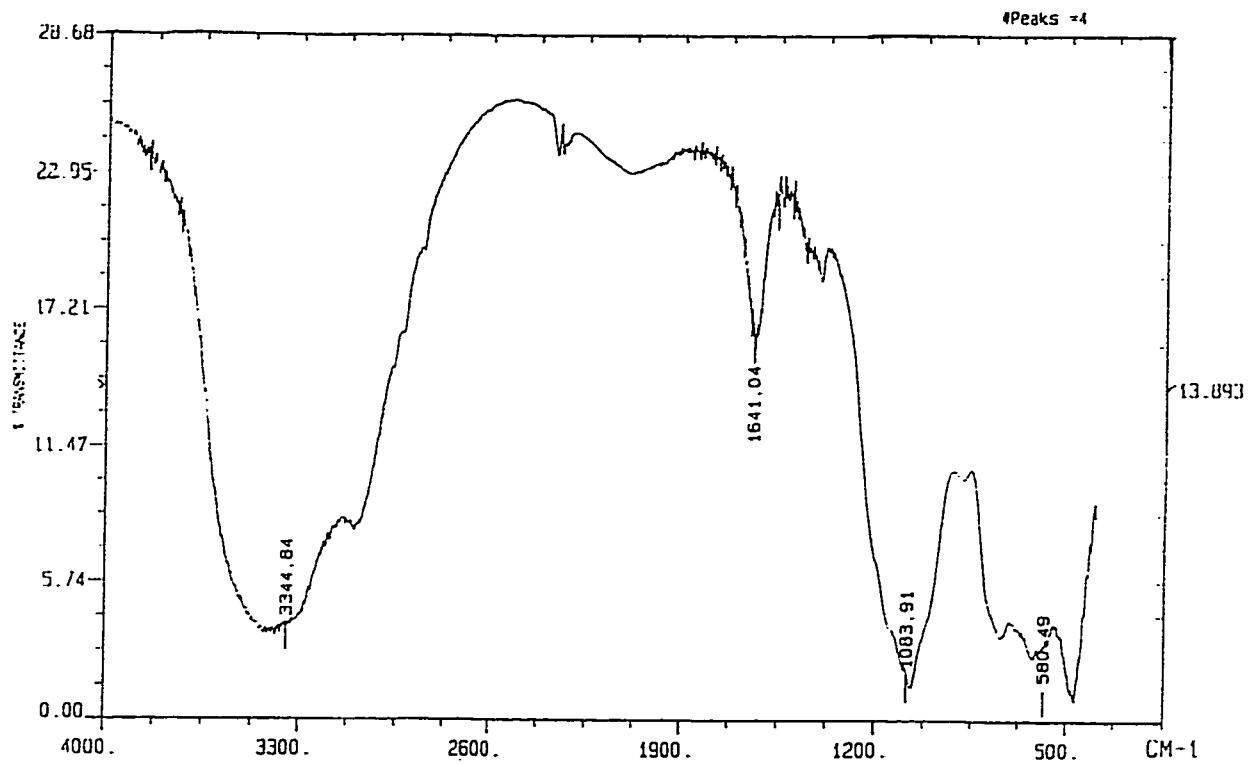


Figure 5.9 Spectre infrarouge de l'imogolite

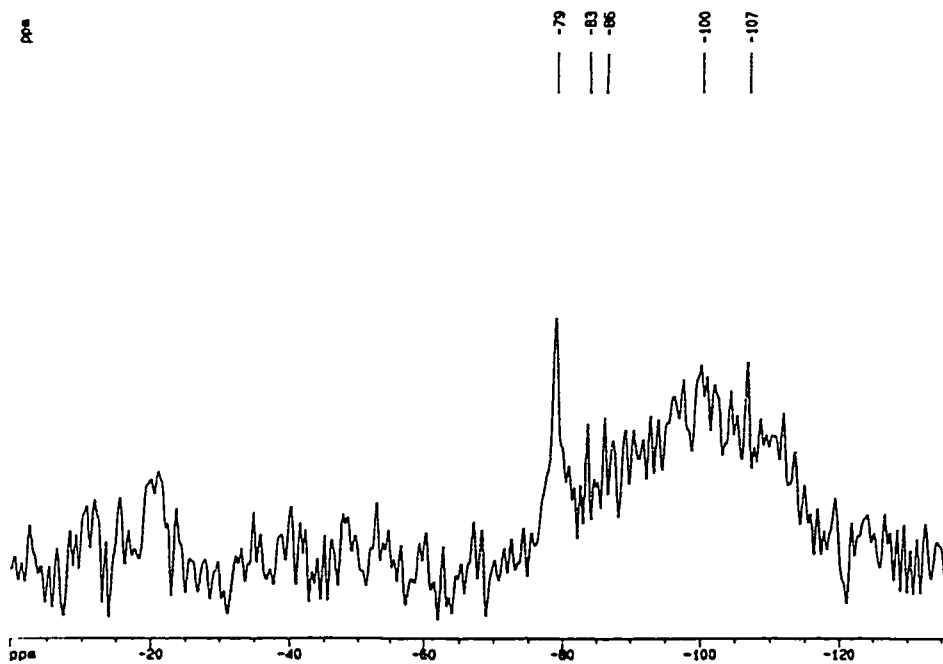


Figure 5.10 Spectre RMN MAS de ^{29}Si de l'imogolite

V.1.2 Mesures de BET et de porosité

La technique BET a permis de prédire la présence des micropores dans les membranes inorganiques préparées à base d'argile et de zéolite. En premier lieu, il a été important de connaître la porosité des argiles à utiliser, de ce fait on a mesuré le diamètre moyen des pores des membranes et la distribution de la taille des micropores. Les figures 5.11 à 5.15 nous montrent que la plupart des argiles utilisés ne renferment que très peu ou pas de micropores. Un autre paramètre important a été d'analyser la boehmite afin de voir sa porosité d'autant plus qu'elle est utilisée comme liant dans la préparation des membranes inorganiques à base d'argile. Après que les argiles pures ainsi que la boehmite aient été caractérisées, ceci nous a permis de voir la microporosité de ces argiles et la mésoporosité de la boehmite. Dans les résultats obtenus par l'analyse BET des argiles, on retrouve plus d'isothermes de type II et III excepté pour la sépiolite qui est du type V.

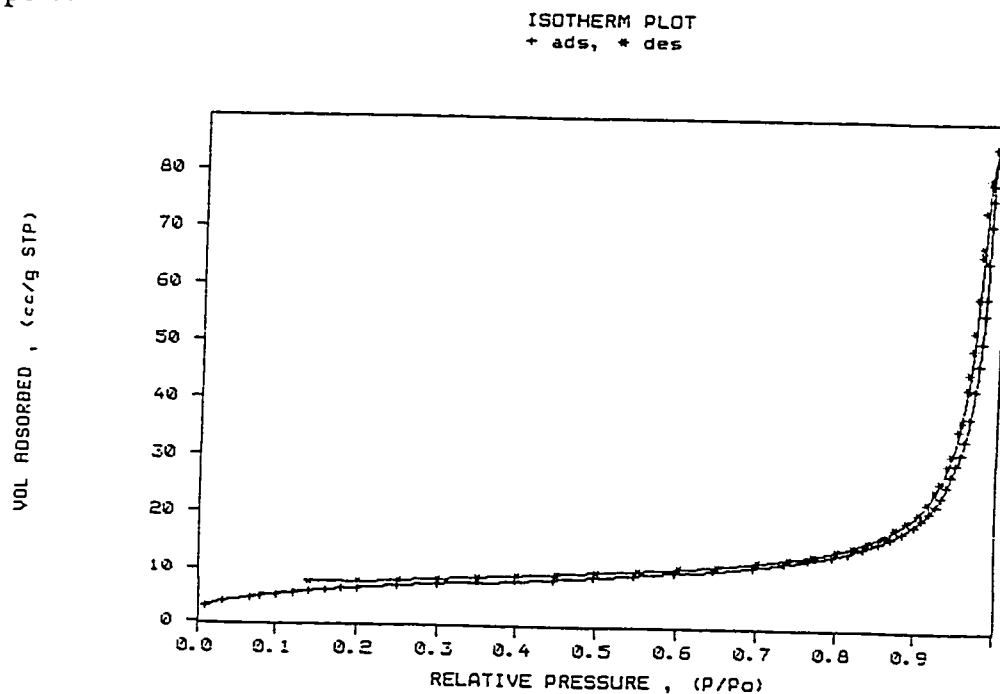


Figure 5.11 Isotherme d'adsorption de l'azote du composé Kao-Peg 3400

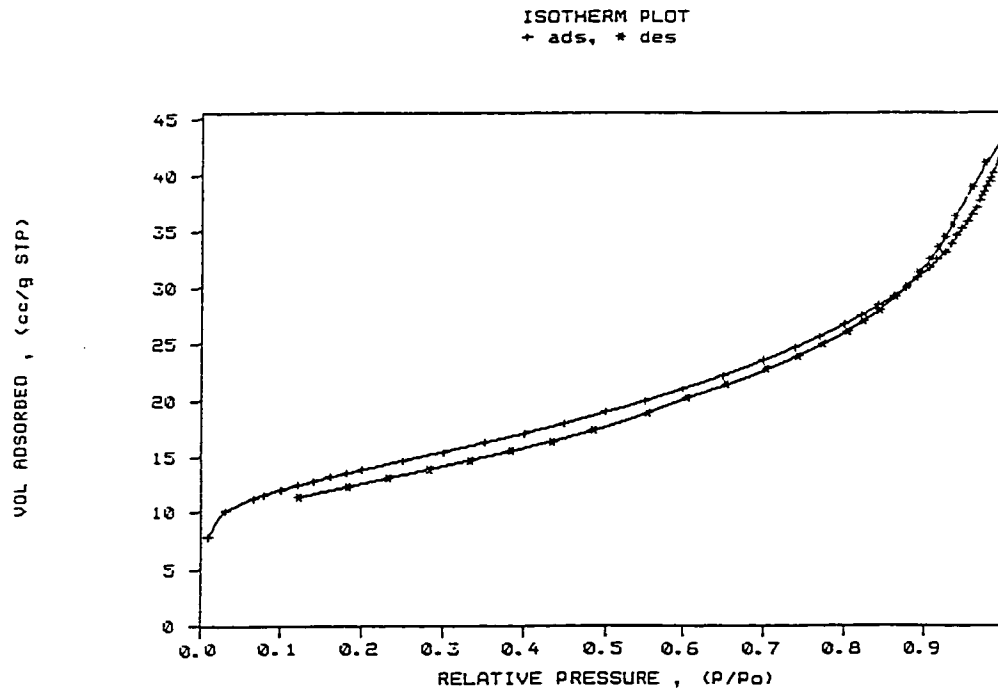


Figure 5.12 Isotherme d'adsorption de l'azote de l'halloysite

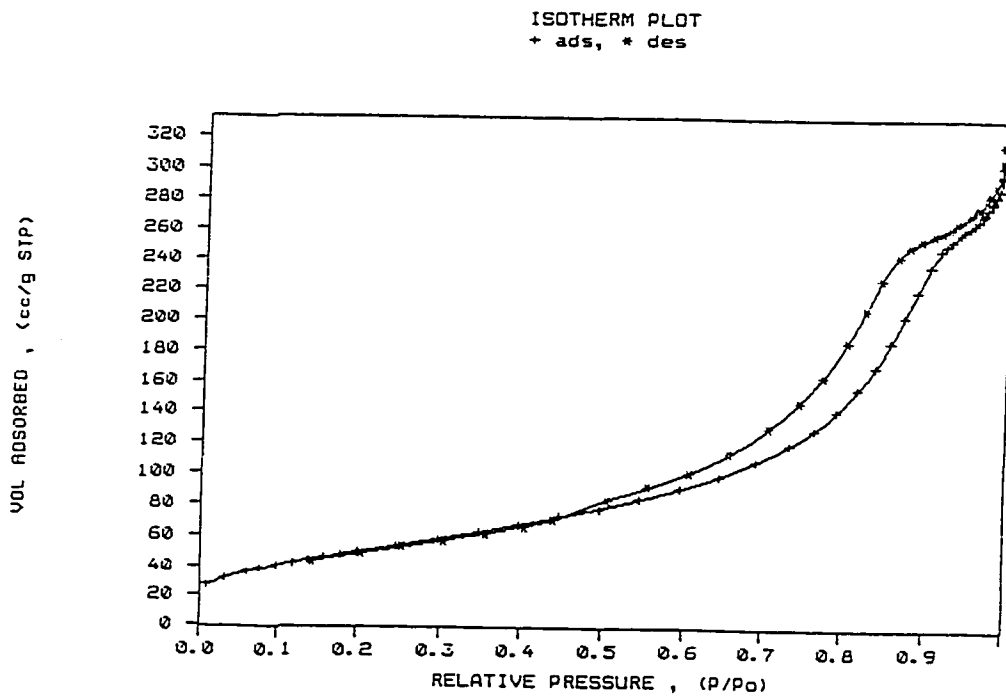


Figure 5.13 Isotherme d'adsorption de l'azote de l'imogolite

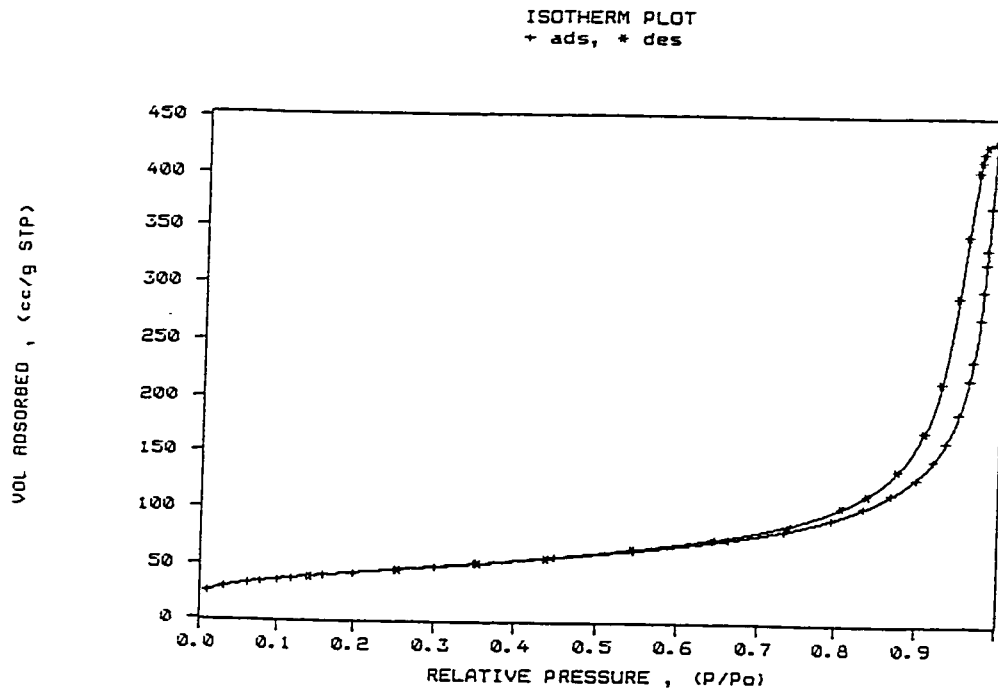


Figure 5.14 Isotherme d'adsorption de l'azote de la Sépiolite

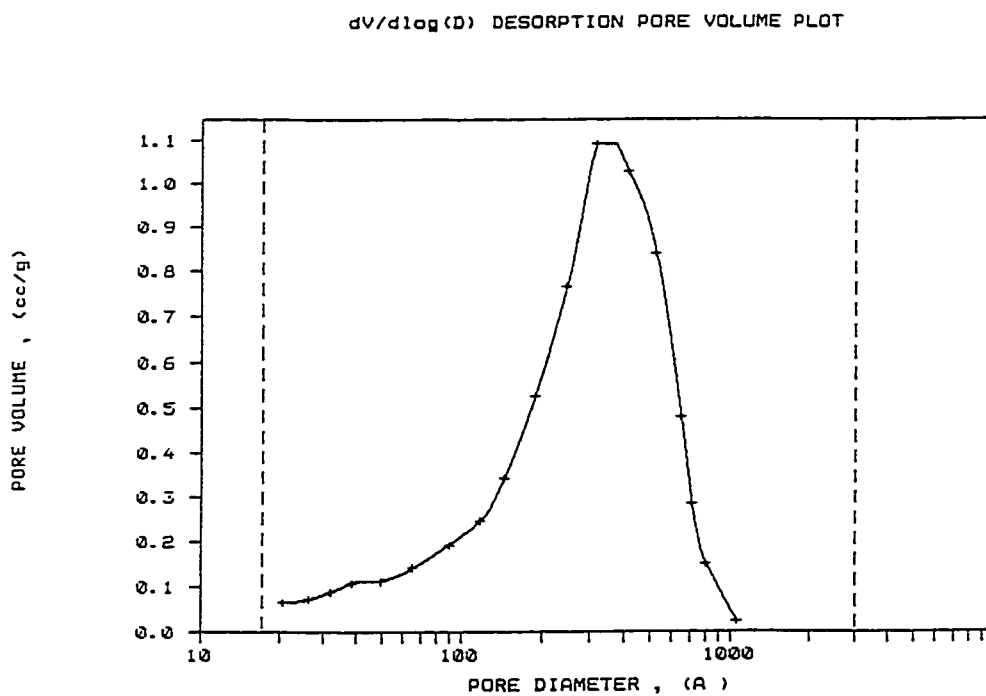


Figure 5.15 Désorption du volume des pores de la Sépiolite

ISOTHERM PLOT
+ ads, * des

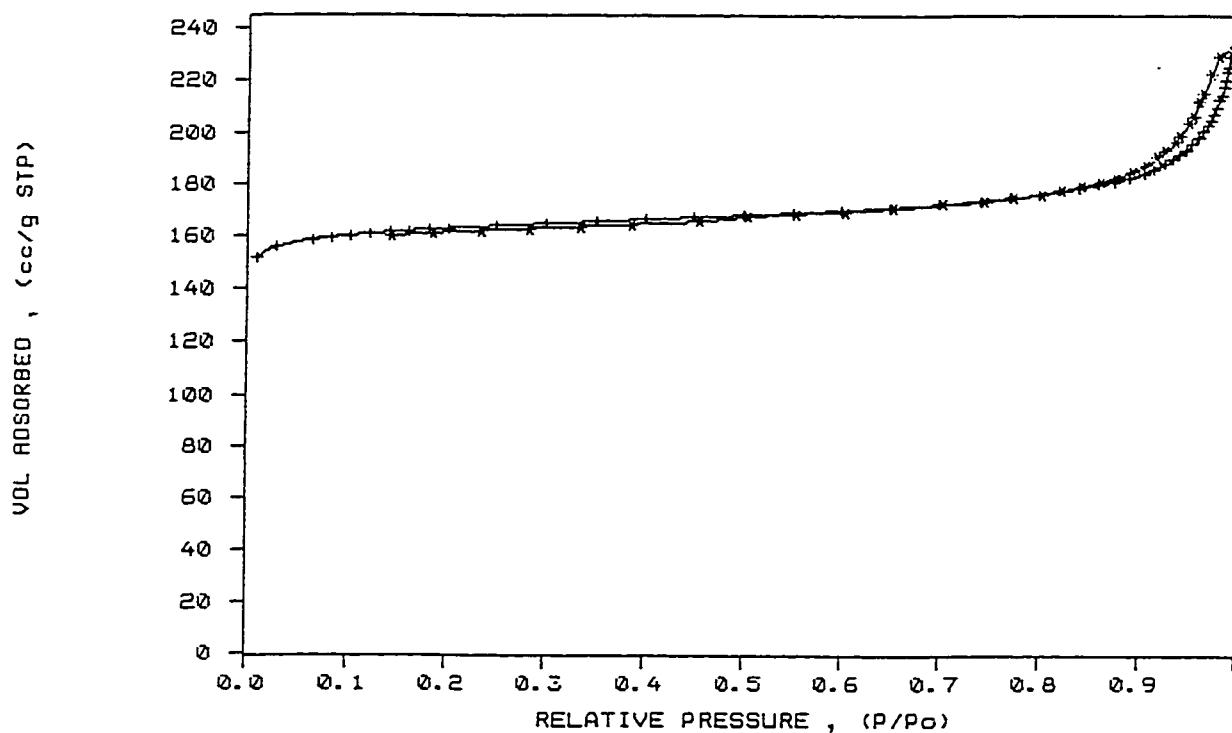


Figure 5.16 Isotherme d'adsorption de l'azote de la Zéolite Na-X

Tableau 5.1: Résultats de BET et de porosité des argiles utilisées

Echantillon (en poudre)	Aire de Surface (m ² /g)		Volume adsorbé (ml/g)		Micro- porosité (%)	Diamètre moyen des pores (Å)
	Total	Micropores	Total	Micropores		
Sépiolite	147	8.7	0.497	0.005	6	135
Halloysite	52	5.3	0.324	0.002	10	250
Kaolinite	27	0	0.046	0	0	66
Kao-DMSO	16	0.3	0.021	0	1.8	54
Kao-PEG 3400	24	0	0.090	0	0	151
Imogolite	184	0	0.441	0	0	96

Les membranes qui ont été préparées et caractérisées sont :

- . 60%-40% Sépiolite-boehmite
- . 90%-10% Sépiolite-boehmite
- . 60%-40% Halloysite-boehmite
- . 90%-10% Halloysite-boehmite

Le tableau 5.1 ci-haut décrit l'aire de surface, volume adsorbé, diamètre moyen des pores et la microporosité des argiles utilisées. Nous voyons que ces argiles ne renferment que très peu ou pas de micropores. Le tableau 5.2 suivant décrit l'aire de surface, volume adsorbé, diamètre moyen des pores et la microporosité des membranes préparées à partir de ces argiles.

Tableau 5.2 Résultats BET et de porosité des membranes à base d'argile

Membrane	Aire de Surface (m ² /g)		Volume adsorbé (ml/g)		Micro-porosité (%)	Diamètre moyen des pores (A)
	Total	Micropores	Total	Micropores		
Boehmite	246	0	0.147	0.002	0	24
Halloysite 60%-Boehmite 40%	111	10.3	0.150	0.002	5	55
Sépiolite 90%-Boehmite 10%	165	19	0.509	0.007	11	124
Sépiolite 60%-Boehmite 40%	117	10.3	0.274	0.004	9	94

En faisant la caractérisation de la membrane sépiolite 60%-40% boehmite par exemple, on remarque que pour une aire de 117 m²/g, on y trouve 1/10 de micropores et le reste est constitué de mésopores et macropores. Le volume des micropores étant 0.00363 cm³/g et le diamètre moyen des pores 94 A. Par contre, en ce qui concerne la membrane à base de sépiolite pure (100%), elle renferme une microporosité

de 9 m²/g sur une porosité totale de 147 m²/g, soit une microporosité équivalente à 6% de la surface totale.

Notons qu'il faut avoir une grande microporosité dans la membrane afin de permettre une bonne séparation des gaz. Dans le cas de ces membranes préparées à base d'argile, nous pouvons prévoir aucune sélectivité lors de la séparation des gaz car les membranes sont constituées que de très peu de micropores.

Dans la deuxième partie de la recherche, nous avons travaillé avec la zéolite Na-X ainsi que d'autres types de zéolite pour la préparation des membranes inorganiques zéolitiques. Une comparaison est ainsi faite entre les différentes membranes argileuses et zéolitiques préparées.

Après des essais infructueux avec la boehmite utilisée comme liant dans la préparation des membranes à base de zéolite Na-X, nous avons tenté d'utiliser la sépiolite comme liant. La sépiolite s'est révélée intéressante dans son rôle de liant.

En présence de la zéolite Na-X variant de 10 à 80%, on a une microporosité qui varie de 60 à 89%. Donc la combinaison " zéolite-sépiolite " nous assure une très grande proportion ainsi qu'une grande surface de microporosité. De plus ces membranes-composite sont assez résistantes jusqu'à de hautes températures.

Tableau 5.3 Résultats de BET et de porosité des membranes Sépiolite/Zéolite

Membrane	Aire de Surface (m ² /g)		Micro porosité (%)	Taille moy. des pores (Å)
	Total	Micropores		
Sépiolite 100% (membrane)220C	147	8.7	6	135
Sépiolite 100% (membrane)550C	1141	0	0	64
Zéolite NaX- Sépiolite (10%-90%) 220C	189	67	35.3	40.8
Zéolite NaX- Sépiolite (10%-90%) 550C	178	65	36.5	30.1
Zéolite NaX- Sépiolite (20%-80%) 220C	233	119	51	25.8
Zéolite NaX- Sépiolite (20%-80%) 550C	257	137	53.3	27.6
Zéolite NaX- Sépiolite (30%-70%) 220C	307	192	62.6	25.1
Zéolite NaX- Sépiolite (30%-70%) 550C	295	186	63	25.2
Zéolite NaX- Sépiolite (40%-60%) 220C	347	250	72	20.7
Zéolite NaX- Sépiolite (40%-60%) 550C	329	232	70.5	23.7
Zéolite NaX- Sépiolite (60%-40%) 220C	445	367	82.5	18.5

Membrane	Aire de Surface (m ² /g) Total Micropores		Micro porosité (%)	Taille moy. des pores (A)
Zéolite NaX- Sépiolite (60%-40%) 550C	442	363	82.1	17.5
Zéolite NaX- Sépiolite (70%-30%) 220C	464	401	86.4	16.5
Zéolite-Sépiolite (70%-30%) 550C	491	424	86.4	16.8
Zéolite NaX- Sépiolite (80%-20%) 220C	544	484	89	18.8
Zéolite NaX- Sépiolite (80%-20%) 550C	530	476	89.8	15.2
Zéolite NaX- Sépiolite (85%-15%) 220C	558	499	89.4	15.2
Zéolite NaX- Sépiolite (85%-15%) 550C	558	508	91	15.4
Zéolite HY- Sépiolite (20%-80%) 220C	232	94	41	26.8
Zéolite HY- Sépiolite (20%-80%) 550C	238	115	48.3	27
Zéolite NaY- Sépiolite (20%-80%) 220C	288	156	54	25
Zéolite NaY- Sépiolite (20%-80%) 550C	277	159	57	24
Zéolite NaY- Sépiolite (60%-40%) 220C	361	300	83	16.6

Membrane	Aire de Surface (m ² /g)		Micro porosité (%)	Taille moy. des pores (A)
	Total	Micropores		
Silicalite-Sépiolite (20%-80%) 220C	197	36	18	35
Silicalite-Sépiolite (20%-80%) 550C	174	52	30	25
Silicalite-Sépiolite (60%-40%) 220C	290	72	25	29
NaZSM5-Sépiolite (20%-80%) 220C	184	58	31.5	41.5
NaZSM5-Sépiolite (20%-80%) 550C	200	69	34.5	38.2
NaZSM5-Sépiolite (60%-40%) 220C	273	149	55	26.6
NaZSM5-Sépiolite (60%-40%) 550C	270	155	57.4	23

La figure 5.17 nous donne l'isotherme d'adsorption de la membrane Zéolite-Sépiolite (60%-40%).

La distribution de la taille des pores donnée à la figure 5.18 nous montre une distribution de la taille des pores de la même membrane se situant entre 6 et 10 nm.

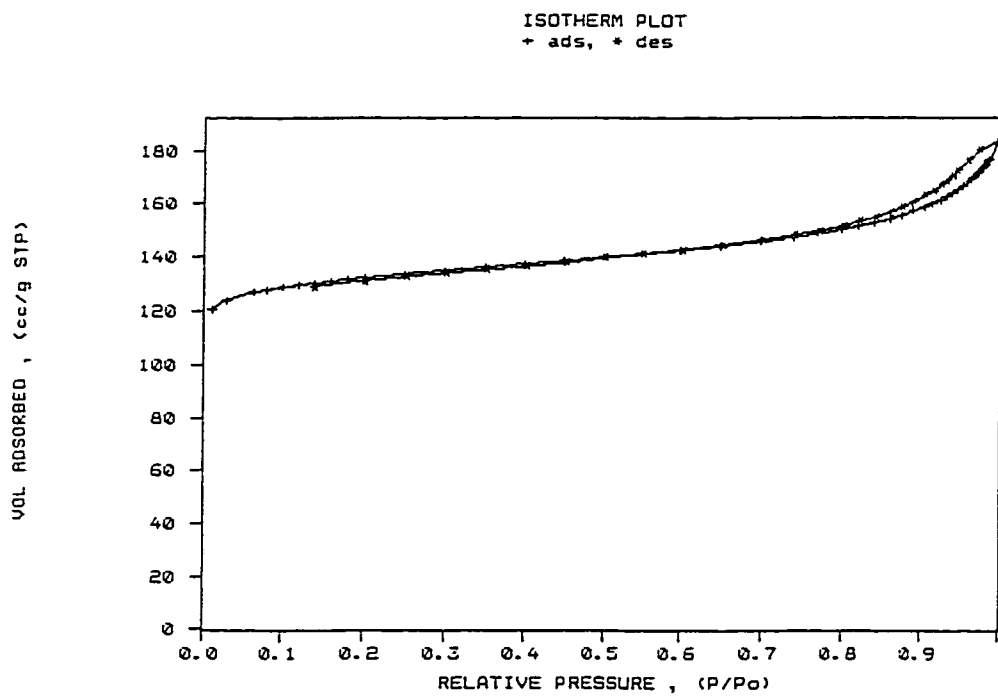


Figure 5.17 Isotherme d'adsorption de la membrane Sépiolite 40% - Zéolite 60%

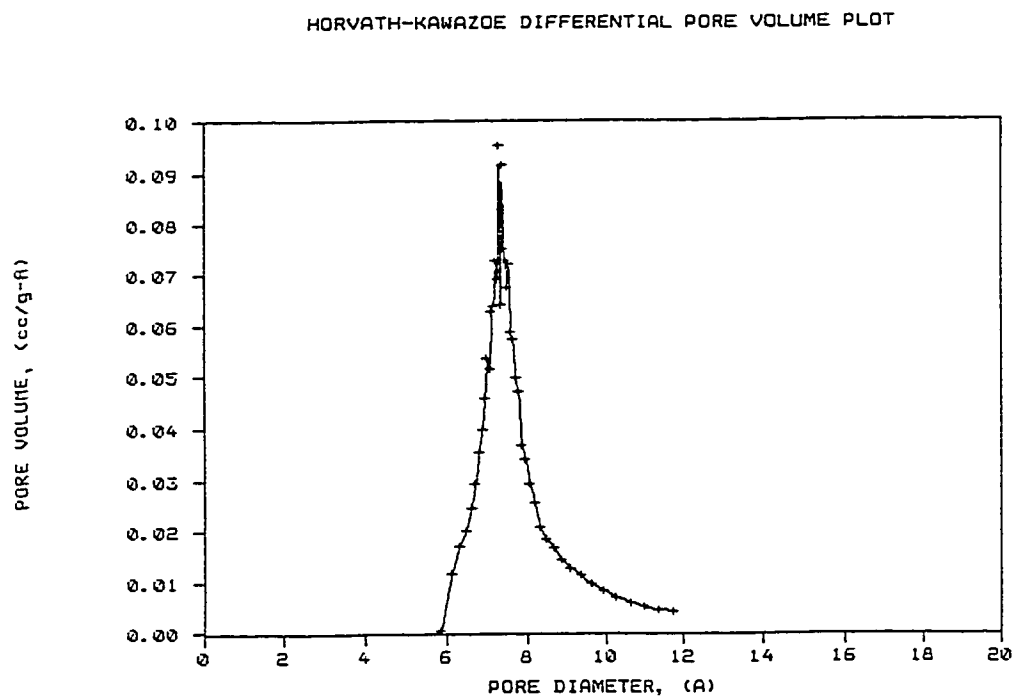


Figure 5.18 Distribution de la taille des pores avec la technique de Horvath-Kawazoe de la membrane Sépiolite - Zéolite (40% - 60%)

V.1.3 Analyse par SEM (Microscopie à balayage électronique)

Les résultats obtenus par SEM nous démontrent que les membranes sont uniformes et sans fissures. La membrane à base de sépiolite a été analysée et on peut voir à partir de l'image, la texture fibreuse de la sépiolite. La membrane est uniforme et sans fissures (figure 5.19). Il en est de même pour la membrane Sépiolite 40%-Zéolite 60% choisie pour faire les différents tests (figure 5.20).

Notons que la membrane est constituée majoritairement de mésopores et de macropores.

Dans le cas de la membrane 40%Sépiolite- 60%Zéolite Na-X qui est constituée majoritairement de zéolite, On constate qu'il y a organisation des particules de la zéolite avec les fibres de la sépiolite. En principe la membrane sépiolite nous donne une structure de maille et lorsqu'on incorpore la zéolite dans la membrane, les particules de la zéolite s'insère dans la maille de la sépiolite, ce qui forme un réseau ordonné, rigide et stable à haute température.

Les deux membranes ont été calcinées à 220°C pendant 4 h et ont été recouvertes d'une mince couche d'or. Les agrandissements sont de 2000 et 3000 et le voltage utilisé est de 10KV.

Le microscope à balayage électronique utilisé est un instrument de modèle Hitachi S-20 muni d'un microprobe d'analyse d'énergie dispersive de rayons-X (volume de surface irradiée = $1\mu^3$).

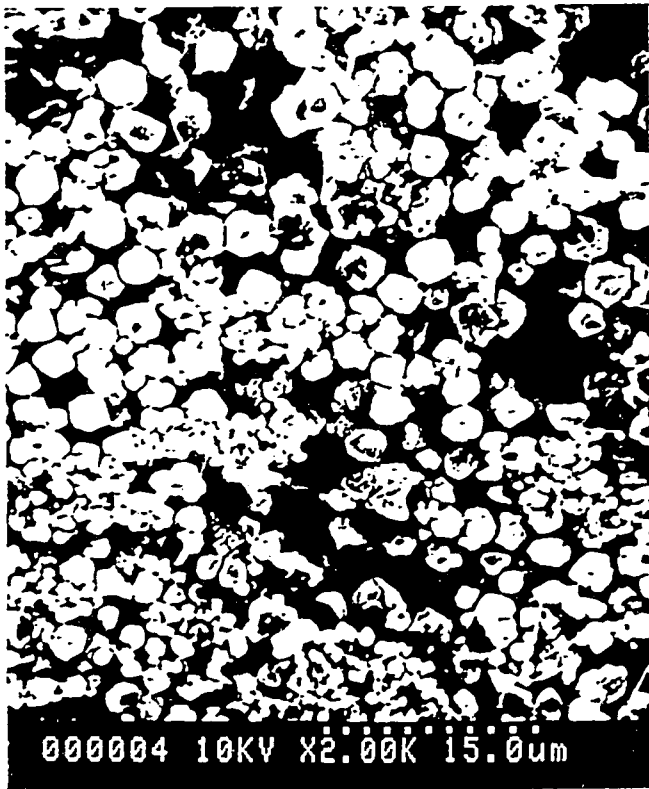


A. Grossissement 2000X

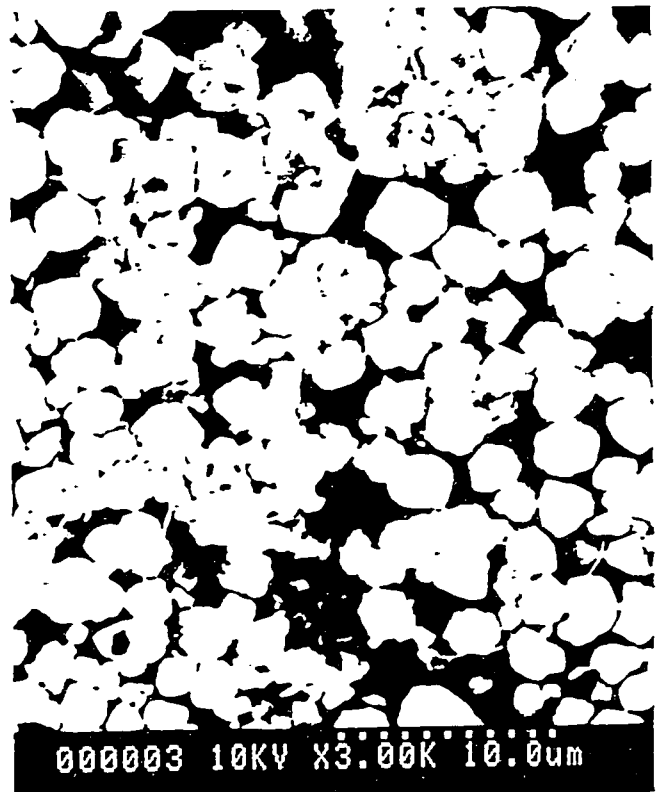


B. Grossissement 3000X

Figure 5.19 Résultats obtenus par SEM de la membrane Sépiolite 100%



A. Grossissement 2000X



B. Grossissement 3000X

Figure 5.20 Résultats obtenus par SEM de la membrane Sépiolite - Zéolite (40%-60%)

V.2 Etude de la résistance de membranes

V.2.1 Résistance mécanique et thermique

En dépit du fait que les membranes inorganiques sont en général plus stables mécaniquement que les membranes organiques, les données disponibles sur les propriétés mécaniques des membranes inorganiques commercialisées sont sommaires et non standardisées. Ceci ne nous permet pas de comparer la résistance mécanique de différentes membranes²⁵. Cependant il est essentiel de connaître les propriétés mécaniques des membranes.

La stabilité mécanique des membranes est un paramètre important même si beaucoup n'en font pas une grande priorité. Citons le cas des applications des membranes non-supportées où on requiert des pressions assez hautes (>10bar, telles qu'en séparation de gaz)⁷. Par contre dans le cas des membranes supportées, il est vrai que ce facteur n'est pas très capital puisque la membrane est fixée sur un support.

Le comportement mécanique implique une déformation du matériau sous l'influence d'une force appliquée. C'est pourquoi nous avons procédé à des tests de résistance mécanique de différentes membranes préparées, tout en tenant compte de la limite d'élasticité du modèle d'éprouvette présenté en forme de I. Ceci est opéré avec un système de nacelle qui renferme des masses. On y applique un poids jusqu'à ce qu'il y ait rupture de la membrane. (figure 5.21)

Selon les résultats des tests de résistance mécanique, on constate que les membranes à base de sépiolite sont assez résistantes. Elles peuvent résister aux pressions allant jusqu'à 8 bars. Par contre les membranes zéolitiques telles que Zéolite - Sépiolite (85-15% respectivement) nous donne des pressions inférieures à 2.2 bars. Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 5.3: Résultats sur la résistance mécanique des membranes Sépiolite / Zéolite

Membrane	Masse (g)	Force tensile (N/m)	Epaisseur (mm)	Pression de rupture (bar)
Sépiolite 100% (membrane)220C	301	147	0.18	8.2
Sépiolite 100% (membrane)550C	202	99	0.13	7.6
Zéolite-Sépiolite (10%-90%) 220C	297	146	0.18	8.1
Zéolite-Sépiolite (10%-90%) 550C	340	173	0.22	7.8
Zéolite-Sépiolite (20%-80%) 220C	307	122	0.17	7.2
Zéolite-Sépiolite (20%-80%) 550C	277	117	0.17	6.9
Zéolite-Sépiolite (30%-70%) 220C	308	156	0.29	5.4
Zéolite-Sépiolite (30%-70%) 550C	298	146	0.29	5.0
Zéolite-Sépiolite (40%-60%) 220C	315	154	0.29	5.3
Zéolite-Sépiolite (40%-60%) 550C	241	119	0.29	4.1
Zéolite-Sépiolite (60%-40%) 220C	183	90	0.26	3.5
Zéolite-Sépiolite (60%-40%) 550C	170	83	0.25	3.3
Zéolite-Sépiolite (70%-30%) 220C	163	80	0.3	2.6
Zéolite-Sépiolite (70%-30%) 550C	154	75	0.3	2.5
Zéolite-Sépiolite (80%-20%) 220C	146	71	0.28	2.5

Membrane	Masse (g)	Force tensile (N/m)	Epaisseur (mm)	Pression de rupture (bar)
Zéolite-Sépiolite (80%-20%) 550C	< 112	< 50	0.25	< 2.0
Zéolite-Sépiolite (85%-15%) 220C	< 112	< 50	0.23	< 2.2
Zéolite-Sépiolite (85%-15%) 550C	< 112	< 50	0.23	< 2.2
Zéolite HY-Sépiolite (20%-80%) 220C	157	76	0.27	2.9
Zéolite HY-Sépiolite (20%-80%) 550C	149	73	0.3	2.4
Zéolite NaY-Sépiolite (20%-80%) 220C	364	178	0.24	7.4
Zéolite NaY-Sépiolite (20%-80%) 550C	298	146	0.25	5.8
Zéolite NaY-Sépiolite (60%-40%) 220C	156	76	0.24	3.1
Silicalite-Sépiolite (20%-80%) 220C	426	208	0.26	8.0
Silicalite-Sépiolite (20%-80%) 550C	224	110	0.21	5.2
Silicalite-Sépiolite (60%-40%) 220C	234	115	0.23	5.0
NaZSM5-Sépiolite (20%-80%) 220C	332	163	0.27	6.0
NaZSM5-Sépiolite (60%-40%) 220C	180	88	0.25	3.5
NaZSM5-Sépiolite (60%-40%) 550C	254	124	0.32	3.9

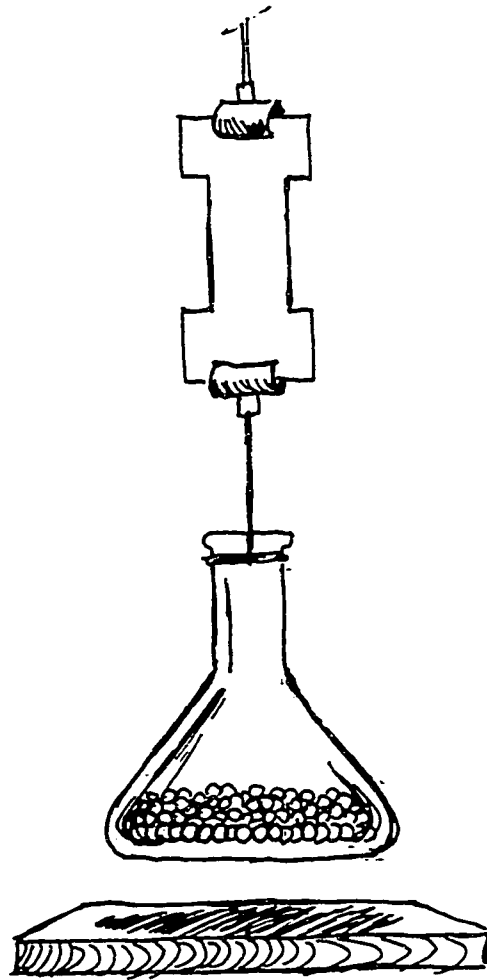


Figure 5.21 Schéma expérimental du montage utilisé pour les tests de résistance mécanique

- Stabilité thermique

Les membranes ont aussi été testées pour vérifier leurs stabilités thermiques. Ceci est démontré par l'analyse d'adsorption d'azote où les membranes analysées sont chauffées à 220°C et 550°C. On constate que la microporosité ne change presque pas. Ce qui nous prouve que la structure des membranes est à peu près la même quand on utilise cette dernière à 550°C. Ce qui veut dire qu'on peut appliquer ces membranes inorganiques à des températures allant jusqu'à 550°C.

- **Stabilité chimique** : Tel que décrit dans la littérature⁷, la stabilité chimique des matériaux inorganiques est plus grande que celle des matériaux organiques. C'est ainsi qu'en ultrafiltration et en microfiltration les applications sont nombreuses avec les membranes inorganiques, spécialement dans des conditions non aqueuses. Un autre facteur est le fait qu'on puisse régénérer les membranes inorganiques en les lavant avec des solutions acides ou basiques. Ainsi la durée de vie des membranes inorganiques est plus grande que celles des membranes polymériques organiques.

V.2.2 Résistance à l'écoulement en phase liquide

Les 3 solvants utilisés pour les tests de résistance d'écoulement sont : H₂O, n-Heptane, mésitylène (TMB). Pour un volume de 30 ml injecté à travers la membrane 60% zéolite- 40% sépiolite, la durée ainsi que la vitesse d'écoulement sont données dans le tableau 5.4 ci-dessous.

Tableau 5.4: Résultats de la résistance à l'écoulement de la membrane zéolite 60%-sépiolite 40%

Solvants	Densité g/ml	Durée (min.)	Vitesse (ml/min.)	Diamètre des molécules	Remarques
Eau	1	45	0.71	2.7	aucune fissure
n-Heptane	0.68	38	0.82	4	aucune fissure
Mésitylène (TMB)	0.86	40	0.78	8	fissures

On constate que la membrane ne résiste pas lorsqu'on fait passer la solution de mésitylène (triméthylbenzène) à travers elle et il y a fissure de la membrane durant la diffusion. Les forces intermoléculaires sont plus fortes en phase liquide qu'en phase gazeuse. De plus, il y a un effet de contre-pression créée avec l'obturation des micropores dans la membrane. Par conséquent il est plus difficile de séparer les mélanges d'hydrocarbures tels que l'heptane et le mésitylène en phase liquide.

V. 3 Applications et tests des membranes

Les membranes poreuses ou semi-perméables qu'on utilise dans ce projet sont des membranes inorganiques très minces (épaisseur allant de 100 μm à 300 μm), agissant comme barrière sélective en phase gazeuse et liquide. Elles permettent ou non le passage de certains constituants sous l'effet d'une force de transfert qui est la pression comme dans le cas de l'ultrafiltration, séparation de gaz.

V.3.1 Séparation des gaz

Ces tests de séparation des gaz ont été fait par l'étudiant Daniel Brinza, étudiant au département de génie chimique de l'Université d'Ottawa. Toutes les tentatives essayées dans la séparation des gaz avec les membranes à base de kaolinite pure, les organo-Kaolinite ainsi que les minéraux tubulaires n'ont pas réussies. Ceci bien entendu à cause du fait que ces membranes renferment très peu de micropores.

- Membranes à partir de Kao-Peg 1000 et Kao-Peg 3400

Durant les premiers essais opérés avec les membranes obtenues à partir des argiles modifiées Kao-PEG 1000 et Kao-Peg 3400, il a été difficile d'obtenir des membranes sans fissures, ces membranes sont fragiles même après calcination à 280°C (plus haute température de calcination atteinte car le polyéthylène se décompose autour de 300°C). Nous avons donc utilisé des parties de membranes pour pouvoir opérer les différents tests. En ce qui concerne les membranes obtenues à partir de Kao-Peg/boehmite, les résultats étaient les mêmes. On ne pouvait éviter la formation des fissures après encastrement et calcination des membranes. En conclusion, pour les membranes à base de Kao-Peg, et Imogolite, nous avons une grande perméabilité et pas de sélectivité. Par contre on obtient quelques résultats positifs avec la membrane sépiolite 100% et sépiolite 60% - boehmite 40%. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.5 suivant:

Membrane	Ratio de perméabilité (facteur de séparation idéale)
sépiolite 60%- boehmite 40%	$H_2/N_2 = 2.5$
sépiolite 60%- boehmite 40%	$H_2/CO_2 = 3.1$
sépiolite 60%- boehmite 40%	$H_2/CH_4 = 2.2$
sépiolite 100%	$H_2/CO_2 = 1.1$
sépiolite 100%	$H_2/CH_4 = 1$

Toutes les membranes non-supportées étaient montées sur des supports d'aluminium et collées avec la colle imperméable en silicone (Bostik RTV Silicone Sealant; Bostik, Middleton, MA 01949). Les tests de ces membranes ont été gênés par leur caractère cassant et il fallait trouver une colle convenable pour monter ces membranes sur des feuilles d'aluminium. La colle en silicone transparente a été choisie étant donné qu'elle ne nuit pas à la perméabilité de ces membranes.

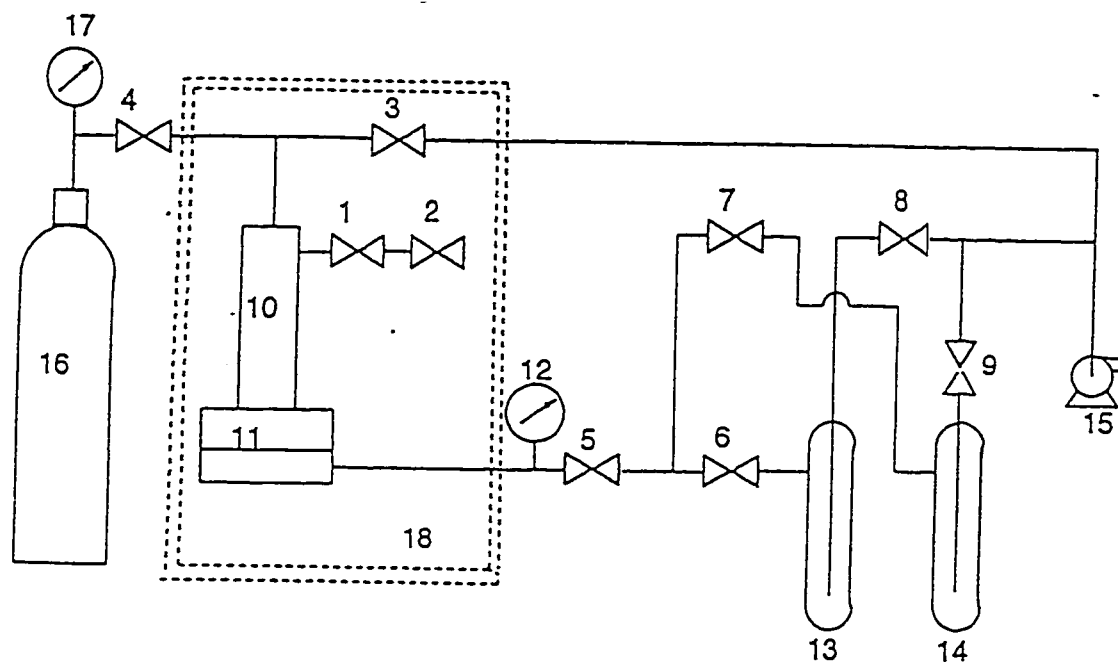
En outre il semble que l'épaisseur de la membrane soit un facteur important pour contrôler la formation des fissures. On a remarqué que plus la membrane est mince moins il y a présence de fissures. De plus avec une membrane plus mince, on peut améliorer la perméabilité membranaire.

Les membranes supportées aussi avaient des fissures donc il n'a pas été possible de faire des tests de séparation de gaz. En principe, il faudrait s'assurer d'abord que les membranes non supportées soient efficaces avant de pouvoir opérer avec les membranes supportées.

- Membranes à partir de la sépiolite et de l'hallowysite

Les membranes non-supportées obtenues n'ont pas été très efficaces pour la séparation des gaz He/N₂ cependant de nouveaux tests ont été opérés sur la séparation des gaz He/CO₂. Les résultats nous révèlent que la sélectivité n'est pas aussi grande que la perméabilité.

En ce qui concerne les membranes supportées obtenues, bien qu'elles renferment des minces couches, la perméabilité fut grande mais malheureusement aucune sélectivité n'a été obtenue pour la séparation des gaz He/N₂. La figure 5.22 suivante décrit le montage de différents éléments du procédé expérimental de la séparation des gaz²².



- 1-9 valves
- 10 permeation cell
- 11 membrane
- 12 vacuum gauge
- 13,14 cold traps
- 15 vacuum pump
- 16 gas cylinder
- 17 pressure gauge
- 18 programmable temperature oven

Figure 5.22 Montage de différents éléments du procédé expérimental de la séparation des gaz

Les membranes supportées et non supportées ont été testées pour les expériences de perméation d'un seul gaz à la fois (figure 5.23).

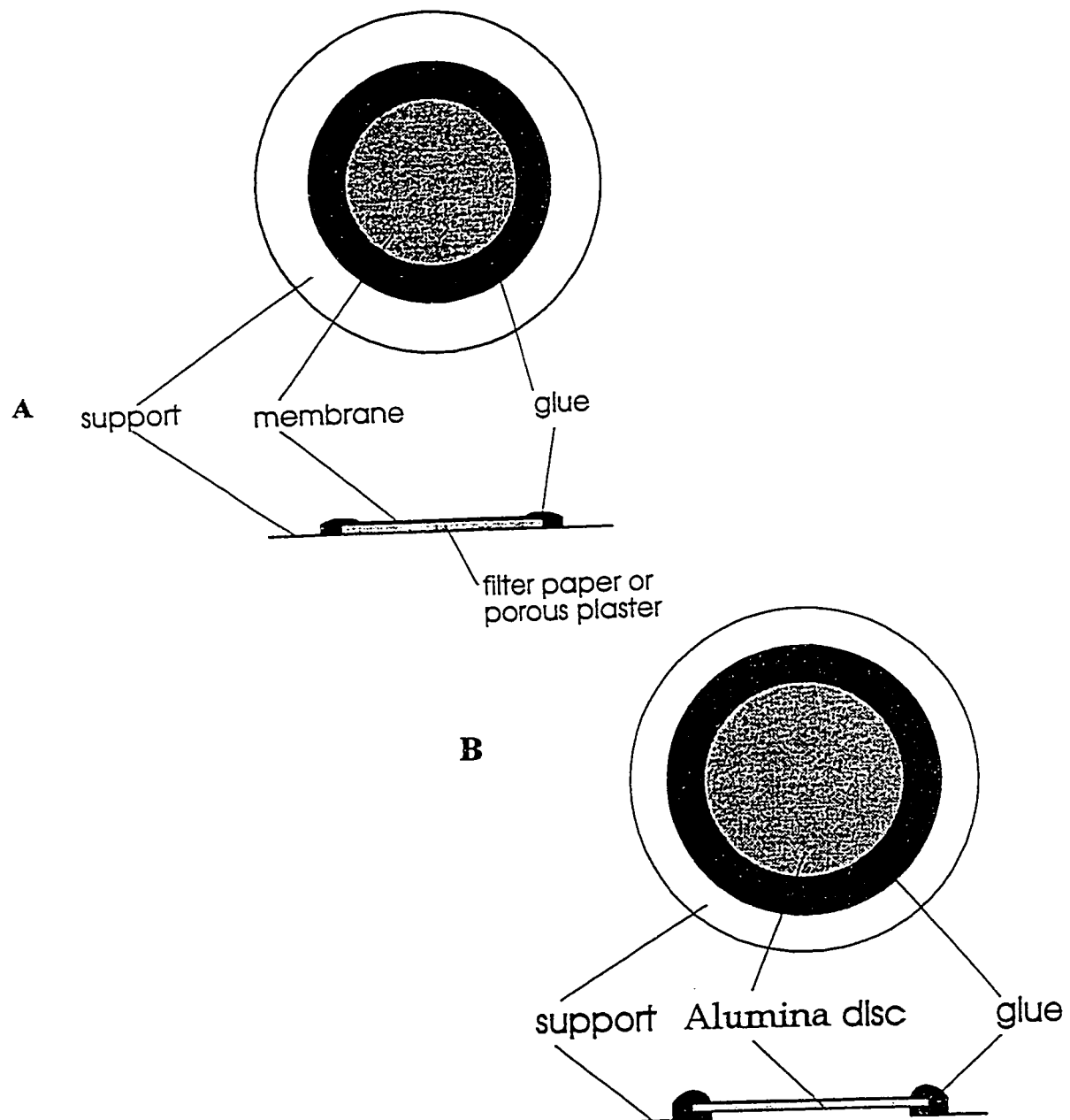


Figure 5.23 Montage de la membrane supportée ou non-supportée fixée sur un papier d'aluminium: A. Membrane non-supportée B. Membrane supportée

Procédure

- 1) La membrane fixée sur un papier d'aluminium représentée à la figure 5.23 est placée dans le four qu'on chauffe à la température désirée.
- 2) On dégaze ensuite à une pression allant jusqu'à 3 mbarr pendant 3h.
- 3) On applique le gaz choisi (H₂ ,He ou N₂ ...) à une certaine pression à travers la membrane.
- 4) On mesure ensuite la vitesse de perméation pour chaque gaz.

V.3.2 Ultrafiltration

Il faudrait rappeler que l'ultrafiltration est un procédé de séparation moléculaire en phase liquide qui utilise des pressions allant de 2 à 10 bars et qui permet d'arrêter les molécules de masses moléculaires supérieures à 500 (10-1000A).

Les tests d'ultrafiltration ont été effectués par l'étudiant Daniel Brinza au département de Génie chimique. Il a étudié la séparation d'une solution de 100ppm d'oxide de polyéthylène de différents poids moléculaires à travers la membrane constituée de sépiolite à 100%. Les résultats obtenus sont :

Tableau 5.6 Résultats des tests de l'ultrafiltration de la membrane 100% sépiolite

Poids moléculaire du soluté (Kg/Kmol)	Flux du perméat (l/m ² h)	Séparation (%)
eau	48.6	-
PEO M _w = 35.000	23.8	18
PEO M _w = 100.000	23.0	20
PEO M _w = 200.000	19.8	95
PEO M _w = 300.000	17.3	98

Procédure

Quatre différentes solutions sont préparées à partir de polymères (polyéthylène oxide) de différents poids moléculaires. On passe ces solutions à travers la membrane sépiolite à 100%. Ensuite un analyseur de Carbone organique est utilisé pour déterminer la concentration de la charge et du perméat. Le pourcentage de séparation est calculé en utilisant la formule suivante:

$$\text{Séparation (\%)} = 1 - C_p/C_c$$

où C_p est la concentration du perméat

C_c est la concentration de la charge

Les conditions du test sont :

- Pression de la charge : 50 psig
- Epaisseur de la membrane : 250 μ m
- Concentration de la solution : 100ppm

Le MWCO (Molecular Weight Cut Off) de la membrane qui est l'abilité de la membrane de séparer un soluté d'un poids moléculaire donné à 90% est calculé à partir du graphique. On obtient un MWCO de 190000Kg/Kmol avec la membrane sépiolite 100%. Ceci est un résultat excellent car cela n'a pas été rapporté jusqu'ici dans la littérature.

V.3.3 Séparation d'hydrocarbures en phase liquide

Des tests ont été faits avec un mélange de TMB et Heptane (50-50 %en poids) sur la membrane Zéolite NaX- Sépiolite (60%- 40%). Il a été difficile de réaliser ce test en phase liquide car la membrane ne résiste pas au mésitylène (voir tableau 5.4). Il est question de la densité moléculaire de chaque constituant du mélange liquide qui passe à travers les pores de la membrane lors de la séparation de deux

hydrocarbures dont le diamètre des molécules de l'un se trouve en bas de 7.4Å et l'autre ayant un diamètre des molécules supérieures à 7.4Å.

V.3.4 Perméation des vapeurs d'hydrocarbures

Le montage utilisé ressemble plus ou moins au modèle de pervaporation classique connu en industrie. La pervaporation est une technique qui réalise le fractionnement de mélanges de liquides en les vaporisant à travers une membrane. Les 3 phases de la pervaporation sont successivement le partage des composants du mélange entre le rétentat et la membrane, la diffusion à travers la membrane et la désorption par vaporisation du perméat³⁵.

Le transport est assuré en maintenant la face en aval de la membrane sous basse pression et en faisant circuler un gaz porteur qui est l'azote. Le perméat est ensuite récupéré par condensation.

Des études de pervaporation ont été faites auparavant dans le labo. par J. Bai ³⁴ avec des membranes constituées d'argiles organiques-PDMS. De nos jours, la pervaporation fait partie des technologies qui émerge rapidement afin de réaliser bon nombre de séparation des systèmes aqueux/organiques ^{35, 36}.

Nous avons procédé à une séparation d'un mélange d'hydrocarbures comme ci-haut, mélange de TMB et Heptane (50-50 % en poids) avec la membrane Zéolite NaX- Sépiolite (60%- 40%). Par contre cette fois-ci, on opère en phase gazeuse. De même nous avons effectué une séparation d'alcane (néo-butane et pentane) à l'aide de la même membrane Zéolite NaX60%- Sépiolite 40%. La membrane sépiolite 100% a été utilisée comme référence.

Procédure

Le ballon dans lequel on injecte le liquide est pré-chauffé à 200°C pendant 30min. Par la suite à l'aide d'une seringue, on injecte 20ml du mélange dans le ballon chaud. A la sortie du ballon se trouve un support de membrane en métal (stainless steel) dans lequel est installée la membrane. On fait passer comme gaz de support, l'azote dont le débit est de 10ml/min., dans le ballon et à travers la membrane. Le perméat entraîné par l'azote passe ainsi à travers la membrane et est récupéré par condensation. On recueille 4 à 5 fractions à des intervalles données d'environ 20 minutes. Voir figure 5.24

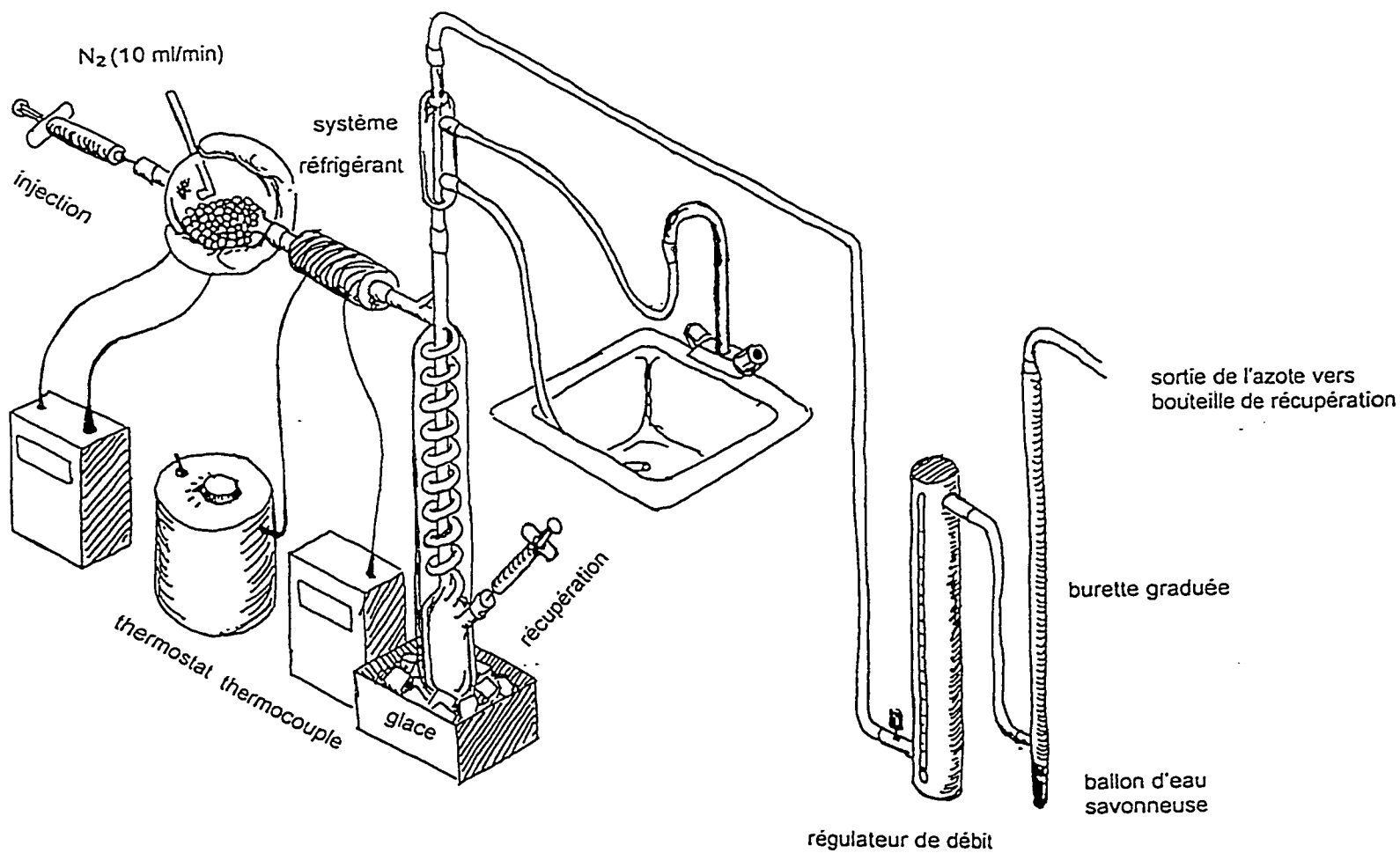


Figure 5.24 Schéma du montage expérimental utilisé pour les tests de séparation d'hydrocarbures en phase vapeur.

Tableau 5.7 Résultats des tests de séparation d'hydrocarbures

Fraction	Temps (min.)	Aire de surface (Heptane) %	Aire de surface (TMB) %
1	12	75.4	24.6
2	28	42.9	57.1
3	48	7.4	92.6
4	74	0.6	99.4
5	104	0.5	99.5

La solution initiale injectée de 50% Heptane -50% TMB en poids nous donne une aire de surface de 46 et 54 (en %) respectivement. Ceci a été fait avec la membrane 60% zéolite NaX-40% sépiolite.

D'autres essais de séparation ont été effectués avec un mélange d'une solution équimolaire de pentane et de néo-butane. Nous avons utilisé la membrane Sépiolite 100% comme référence, les résultats sont démontrés à la figure 5.25 où nous constatons que la membrane qui renferme la zéolite Na-ZSM5 est la meilleure au niveau de la sélectivité c.à.d nous obtenons une valeur de séparation plus grande comparativement aux autres membranes. Ceci s'explique par le fait que la zéolite Na-ZSM5 renferme un diamètre moyen de micropores inférieur à celui de la zéolite Na-X.

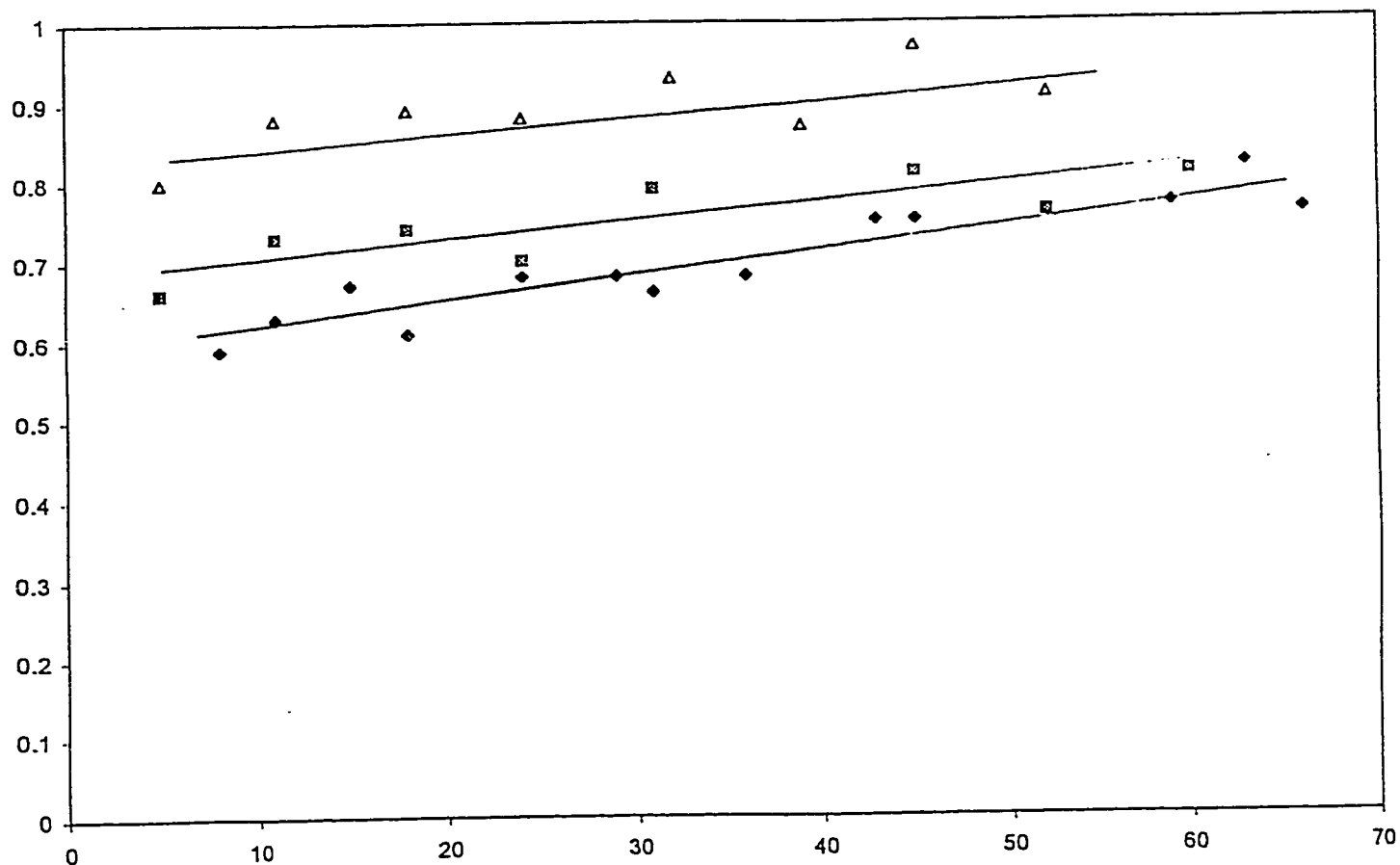


Figure 5.25 Résultats de la séparation d'hydrocarbures : Valeur de ratio (R) Vs temps (en min) : (◆) membrane sépiolite pure; (■) membrane contenant la zéolite Na-X, (△) membrane contenant Na-ZSM5.

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est utilisée pour déterminer la concentration des composés dans la solution mère ainsi que dans le perméat lors de la séparation. Les fractions de 0.4 µl sont injectées dans le GC pour analyse.

Conditions du GC :

L'instrument utilisé pour l'analyse des fractions obtenues durant la séparation des hydrocarbures est le GC de modèle HP5890 muni d'un détecteur à ionisateur de flamme (FID). Une colonne de 50m de longueur, appropriée à l'analyse des hydrocarbures car elle est conçue pour la séparation des paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques (colonne PONA). Les températures du détecteur et de l'injecteur sont respectivement 380°C et 200°C. L'analyse des aires de surface des pics est donnée par l'intégrateur HP3392.

V.3.5 Echange cationique

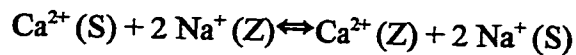
Dans les traitements des eaux, les techniques membranaires se développent largement à l'heure actuelle. Des études ont été faites récemment^{87, 88} dans le labo. du Dr Mao avec la zéolite de type X , A et ZSM-5 afin d'étudier leurs propriétés d'échange cationique. Les investigations ont été faites à partir des échantillons provenant des eaux dures afin d'échanger le calcium ainsi que le magnésium.

L'échange cationique est opéré ici avec la membrane zéolite NaX/sépiolite (60%-40%). La capacité d'échange cationique ainsi que la taille des pores de la zéolite NaX et de la sépiolite sont les facteurs importants qui influencent la diminution de la quantité de calcium dans une solution aqueuse de chlorure de calcium.

Le but ultime de l'échange cationique est d'arriver à des fins d'utilisations de la zéolite comme

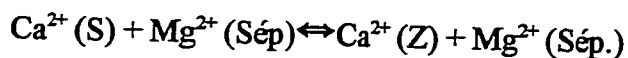
substituant de détergents en poudre et aussi dans les traitements des eaux. En effet, les polyphosphates utilisés en grande quantité quoique relativement sans danger pour les humains, conduit au phénomène d'eutrophication observée dans les lacs et ruisseaux. Par conséquent, les détergents sans phosphates doivent être développés afin d'éliminer cet aspect négatif pour l'environnement. Ce but a été atteint en utilisant les zéolites⁸⁹⁻⁹¹ comme "builders". Les zéolites sont reconnues dans leur abilité à pouvoir exercer des réactions d'échange ionique. D'où les nombreuses études sur les propriétés d'échange ionique de zéolites pour des fins d'applications industrielles⁹².

De plus, les zéolites procurent comme avantage l'élimination efficace des ions manganèse et fer qui peuvent tâcher les tissus⁹³ lors des lavages. Pour augmenter l'activité d'échange cationique, il faut augmenter la densité de sites d'échanges. La réaction d'échange d'ion Na^+ - Ca^{2+} dans la zéolite peut s'écrire:



Les notations (S) et (Z) réfèrent aux ions en solution et dans la zéolite respectivement.

On pourrait aussi écrire la réaction d'échange d'ion Mg^{2+} - Ca^{2+} dans la sépiolite :



Ceci montre le mécanisme de la substitution des ions Na^+ dans le cas de la zéolite Na-X et des ions Mg^{2+} dans le cas de la sépiolite par des ions Ca^{2+} dans la membrane. Ces cations compensateurs peuvent à leur tour être échangés par d'autres cations si la membrane est mise en contact avec une solution aqueuse contenant le sel du cation à échanger.

Procédure

On utilise une seringue fixée au bout d'un support de membrane qui est relié à un collecteur de fraction. La membrane est placée dans le support de membrane et une pression est exercée sur la seringue afin de faire passer le liquide à travers la membrane. Voir figure 5.26

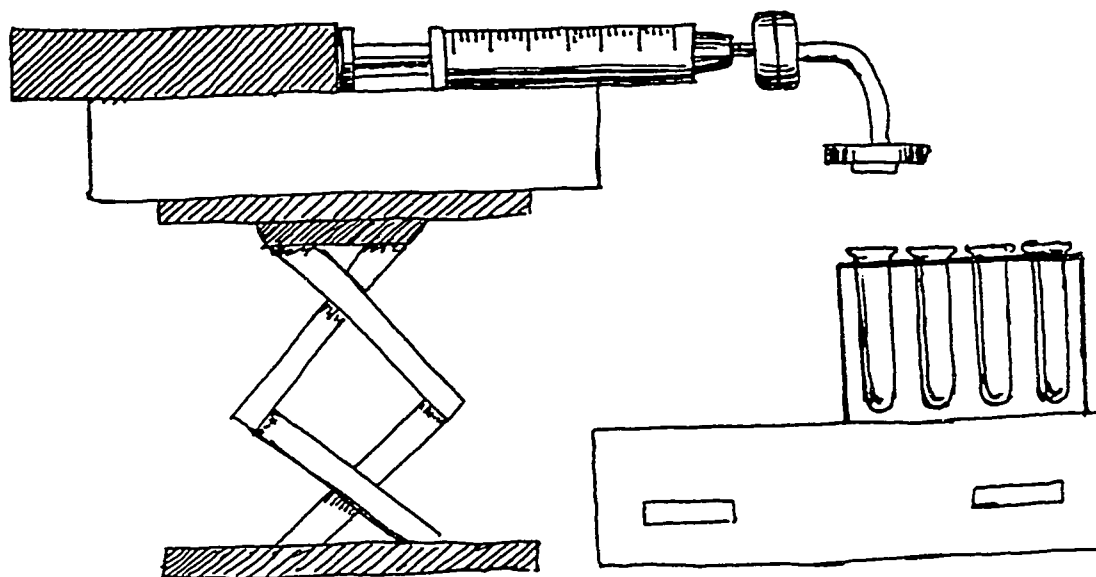


Figure 5.26 Schéma du montage expérimental utilisé pour les tests d'échange cationique

Lors de l'échange cationique, on constate que la diffusion est préférentielle à des vitesses de diffusion rapides. La diffusion s'opère beaucoup plus à travers les mésopores qu'au travers des micropores. Dépendamment de la vitesse de diffusion, le pourcentage d'échange cationique varie. Par exemple, en utilisant la membrane 60% Zéolite Na-X / 40% Sépiolite activée à 700°C, il passe de 17% à

32%, de la vitesse rapide à la vitesse réduite de diffusion. Ceci s'explique par le fait qu'il faut une plus longue durée de contact entre la solution à diffuser et la membrane. Ce qui va impliquer le passage à travers les micropores de la membrane utilisé.

Grâce à l'analyse par A.A qui nous permet de déterminer la composition chimique de la zéolite Na-X, on sait que le ratio Si/Al est de 1.63 et le ratio Na/Al de 1.21. Les éléments qui nous intéressent étant le silicium, l'aluminium et le sodium dans ce cas-ci. On obtient pour la sépiolite environ 250ppm de magnésium, 60 ppm de calcium et très peu de sodium et aluminium pour 100mg de sépiolite utilisé.

En comparant la C.E.C de la zéolite X (de l'ordre de 3.49 méq/g)⁹² et de la sépiolite (0.175 méq/kg)⁹³, on voit que la zéolite a une plus grande capacité d'échange cationique que celle de la sépiolite. En se basant sur ce fait, on pourrait supposer comme hypothèse que l'échange cationique pourrait être élevé en fonction du pourcentage de zéolite dans la membrane. Malheureusement, on constate que les sites cationiques de la zéolite qui en principe se trouvent à 80% dans les micropores ne sont pas tous accessibles lors de la diffusion et par conséquent ceux-ci n'exercent pas beaucoup d'effet lors de l'échange cationique à vitesse rapide à travers la membrane.

Nous pouvons donc conclure que la zéolite sous forme de membrane n'est pas très efficace dans de telles applications où la diffusion des liquides à travers les membranes semble être préférentielle selon nos résultats.

Tableau 5.8: Résultats des tests d'échange cationique opérés avec différentes membranes

Vitesse d'écoulement (ml/min)	Membrane Sépiolite (100%)	Membrane 60% NaX- 40% Sépiolite	
	700°C % d'échange cationique	550°C	700°C
2.5	7.6	16	17.0
1.6	10.7	18	18.0
1.2	13.8	21	25.3
0.5	19.0	26	30.3
0.27	23.6	27	31.2
0.14	24.0	27	31.6

Les figures 5.27 et 5.28 décrivent le pourcentage d'échange cationique en fonction de la vitesse de diffusion des membranes constituées de :

- Sépiolite 100 % calcinée à 700°C
- Zéolite 60%-Sépiolite 40% calcinée à 700°C

Nous avons opéré à des températures de 550°C et 700°C afin d'obtenir des membranes plus compactes.

% d'échange Vs Vitesse de diffusion

Membrane 60% Na-X - 40% Sepiolite 700C

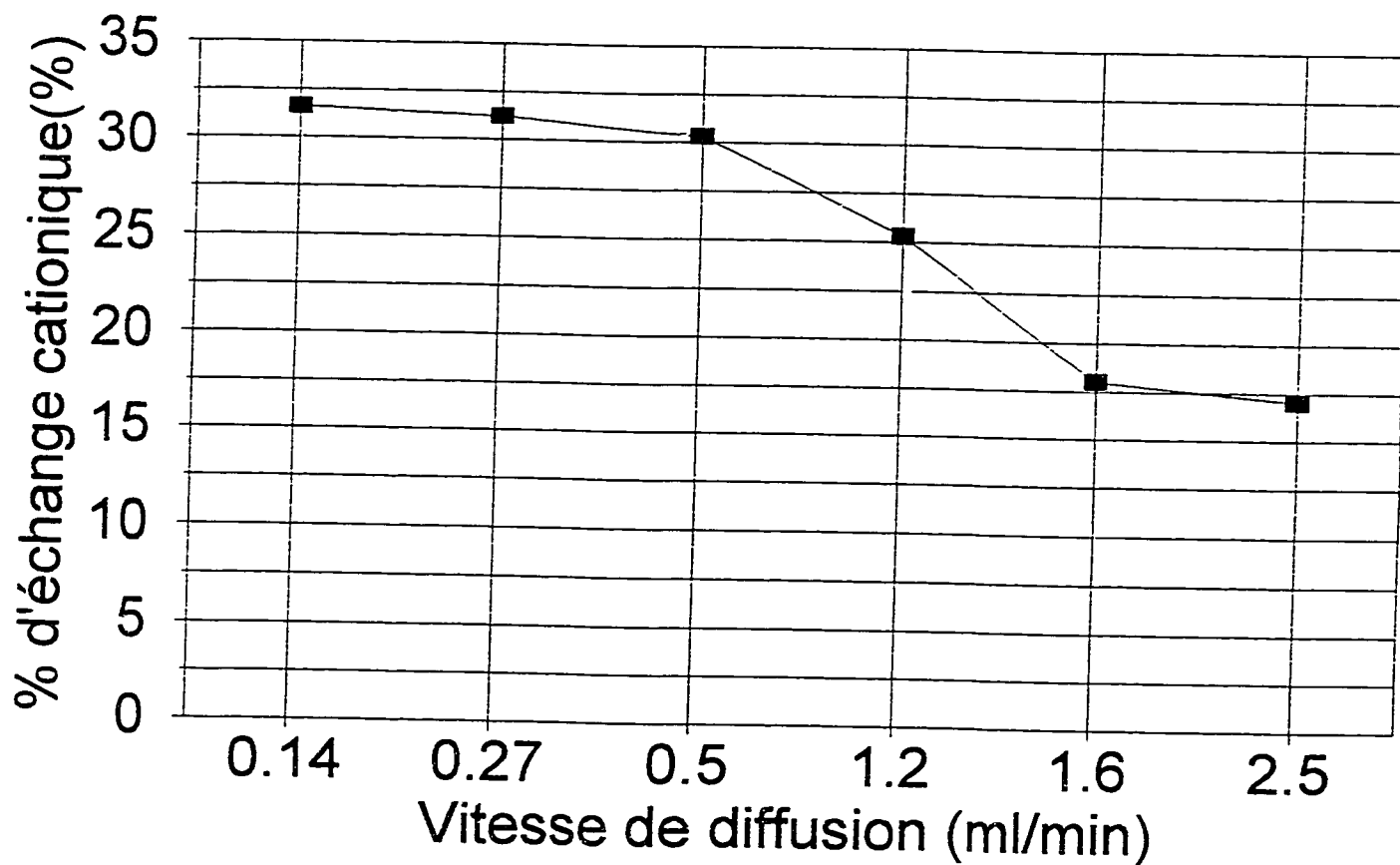


Figure 5.27 Courbe du % d'échange cationique en fonction de la vitesse de diffusion

avec la membrane 60% zéoliteNaX- 40% sépiolite activée à 700°C

% d'échange Vs Vitesse de diffusion

Membrane 100% Sepiolite 700C

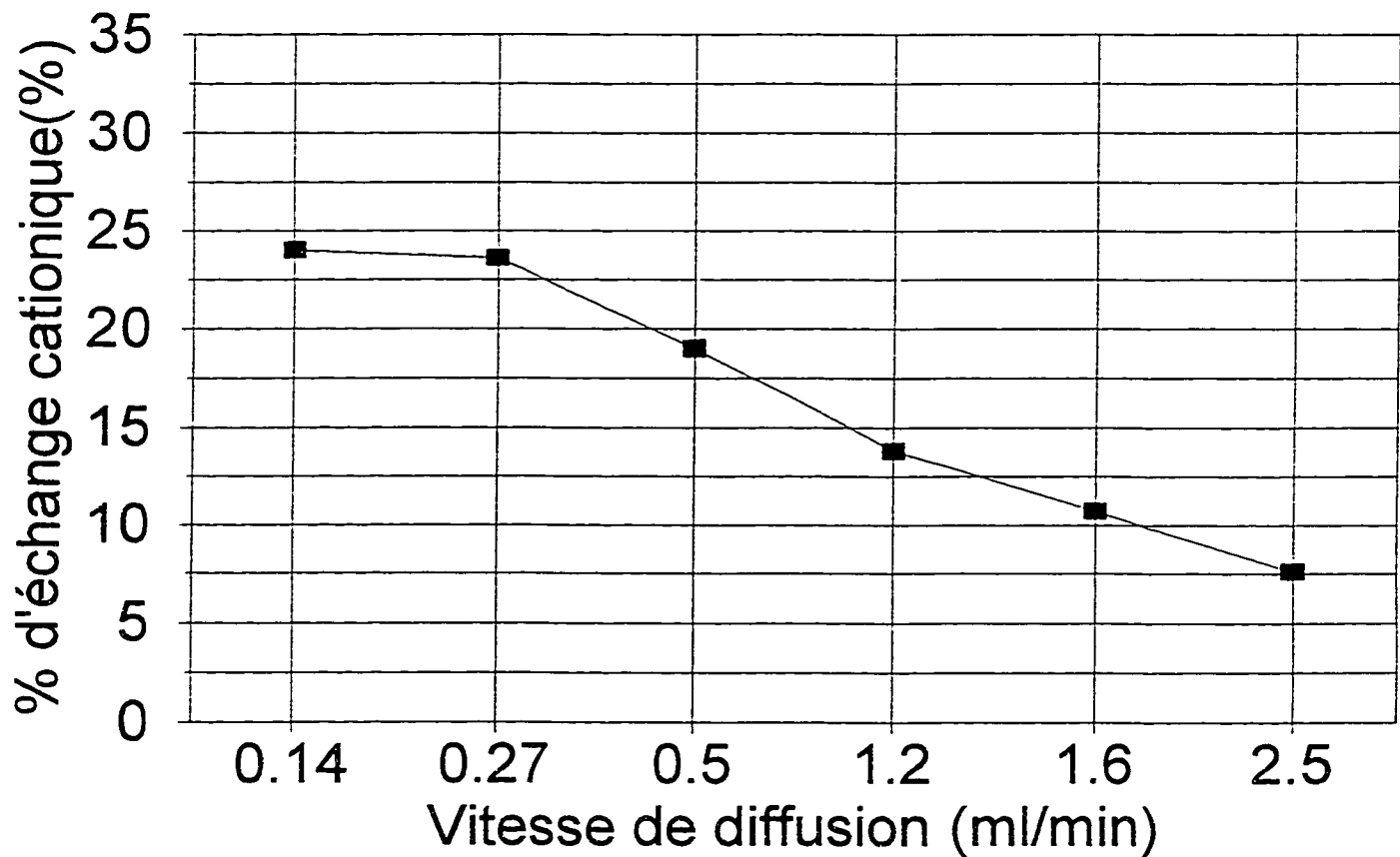


Figure 5.28 Courbe du % d'échange cationique en fonction de la vitesse de diffusion avec la membrane 100% sépiolite activée à 700°C

Conclusion

Le travail que nous avons effectué s'est basé sur l'utilisation des argiles fibreuses, tubulaires ainsi que la Zéolite Na-X dans la préparation des membranes. Une étude sur les applications de ces membranes a été réalisée.

Parmi les argiles utilisées, nous avons finalement portés l'attention sur la sépiolite, argile fibreuse qui renferme des propriétés intéressantes. Selon les résultats obtenus, la sépiolite peut former une membrane résistante, uniforme et sans fissures contrairement aux autres argiles utilisées. Toutefois, la membrane à base de sépiolite uniquement ne contient pas assez de micropores pour permettre la séparation des gaz car un des objectifs principaux de cette recherche était la création de membranes séparatrices de gaz à base d'argile. D'autre part, nous avons pu utiliser ces membranes à base de sépiolite en ultrafiltration où nous avons obtenu des résultats positifs.

L'utilisation de la zéolite NaX, qui présente une microporosité plus importante que la sépiolite, a apporté des résultats très encourageants. En effet, nous avons constaté qu'il faut augmenter le pourcentage de zéolite Na-X pour augmenter la microporosité de la membrane à base de sépiolite.

Nous pouvons affirmer que ces membranes sont stables à hautes températures. La plus haute température d'activation étant 700°C, ce qui signifie que ces membranes peuvent être utilisées dans les procédés à hautes températures tels que dans les réacteurs catalytiques. En procédant à des analyses par adsorption d'azote, on remarque qu'il n'y a pas un changement remarquable au niveau de la microporosité après activation à 550°C.

Notons que la zéolite de type X sous forme de poudre ainsi que la sépiolite obtenue de Nevada, sont stables jusqu'à 800°C. Par contre notre étude a permis de constater que les membranes activées à

220°C sont les plus résistantes. A la lumière des résultats obtenus, on peut conclure que la microporosité est un facteur important dans la préparation des membranes surtout pour la séparation des gaz. Cependant il faut aussi tenir compte de la résistance mécanique pour des applications telles qu'en ultrafiltration et pour d'autres procédés exerçant de grandes pressions.

On peut envisager l'utilisation des zéolites beaucoup plus microporeuses que la zéolite X et ZSM-5 dans la préparation des membranes tout en essayant d'améliorer la résistance mécanique de celles-ci. Ainsi dans le cas de la séparation des hydrocarbures en phase gazeuse que nous avons étudiée, on pourrait obtenir une meilleure sélectivité.

BIBLIOGRAPHIE

1. Fripiat, J.; Chaussidon, J.; Jelli A., *Chimie-physique des phénomènes de surface*, Masson, 1971.
2. Breck D.W. *Potential uses on natural and synthetic zeolites in industry. The properties and applications of zeolites*. Ed: Twonsend, 1980, 391-422.
3. Hindin, S.G.; Detling J.C., *U.S.Patent*, 1970, 3.510.258.
4. Breck,D.W. *Potential uses of natural and synthetic zeolites in industry*, union carbide molecular sieves, Tarrytown, 1979.
5. Bekkum Van H., Flanigen, Jansen E.M. J.C., *Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol.58, p:54, Elsevier, Amsterdam, 1991.
6. El Hage-ELAsswad, J. Thèse de Doctorat, Facultés Universitaires de Namur, 1990.
7. Mulder Marcel, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic publishers, The Netherlands, 1996.
8. Fleming H.L.; Slater C.S., "Definitions and Background" in *Membrane Handbook* (W.S.W.Ho and K.K. Sirkar, Eds.), Van Nostrand Reinhold, New york, 1992.
9. Rautenbach, R., Albrecht R., *Membrane Processes*, John wiley & sons Ltd., New york, 1989.
10. Matsuura T., *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*, CRC Press, Inc., Florida, 1994.
11. Scott Keith, *Handbook of Industrial Membranes*, Elsevier Science Publishers, Oxford, 1995.
12. Bitter, J.G.A. *Transport Mechanisms in Membrane Separation Processes*, New york, 1991.
13. Bein, T. *Chem.mater* 1996, 8, 1636-1653.
14. Lao, H. *New Microporous Organo-Clay Materials and Organo-Clay Polymeric Composite Membranes* ; Thèse de Doctorat, Université d'Ottawa, 1993.

15. Koros, W.J.; Paul, D.R. “*Synthetic Membranes*” Ed. par M.B.Chenoweth, Harwood Academic Publishers 1984, p155.
16. Chem, R.T.; Koros, W.J.; Hopfenderg, H.B.; Stannet V.T. “*Materials Science of Synthetic Membranes*” Ed. par D.R. Lloyd, American Chemical society 1985, Chap2.
17. Lloyd, D.R. “*Materials Science of Synthetic Membranes*”, American Chemical Society, Washington, D.C.1985.
18. *Agency of industrial sciences and technology*, JPAPPL.82129456, 25 févr.
19. Mitsubishi Mining and Cement Co., JP Appl.831213784,14 nov 1983.
20. M. Yamamoto, K. Toi, H. Mishima, JP Appl. 841182677, 03 sept 1984.
21. Uhlhom, R. J. R., K. Keizer ; Burggraaf A.J. *J. Membrane Sci.* 1989, 46, 225-246
22. Uhlhom, R.J.R., M. H. B. J. Huis in’t Veld, K.Keizer and A.J. Burggraaf. *J. Membrane Sci. Lett.* 1989, 8, 1135-1138.
23. Suzuki, H. *U.S. Patent*, 1987, 4,699,892.
24. Uhlhom, R.J.R.. *Ceramic Membranes for Gas Separation : Synthesis and Gas Transport Properties*, Ph.D.thesis, University of Twente, Enshede, 1990.
25. Bhavé R. R. *Inorganic Membranes, Synthesis, Characteristics, and Applications*, Chapman and Hall, 1991, New York.
26. Burggraaff, A.J.; Charpin, J.; Cot, L., *Key Enginerring Materials* Vols. 61& 62, Trans Tech Publications, Switzerland, 1991.
27. Noble, R.D.; Stern S.A., *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, Elsevier Science B.V.: Amsterdam, Chap.12
28. Kikuchi E. *Cattech*, March 1997.

29. Toussaint, Cecille et J.C. *Future industrial prospects of Membrane Processes*, Ed. Elsevier Sc., New York, 1989.
30. Gregg, S. J.; Sing K.S. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1982
31. Vercauteren, S.; Luyten, J.; Leysen, R.; Vansant E.F. *J.Membrane Sci.* 1996, 119, 161-168
32. Tunney J. J.; Brinza D., *Final report on development of pillared Clay/Alumina membranes*, Université d'Ottawa, 1996.
33. Hess, A.C.; Saunders, V.R. *J.Phys.Chem.* 1992, 96, 4367-4374
34. M.J. Wilson, *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, Chapman and Hall, 1994, Aberdeen, UK.
35. Wada, K. *Am. Mineralogist* 1961, 46, 78.
36. A.Weiss, W. Thielepape, G. Göring, W. Ritter et H. SchÄfer, *Intern. Clay conf.*, Edit. Par I. Th. Rosenquist et P. Graff-peterson, pergamon, 1963, 287.
37. R.L Ledoux et J.L. White, *Int. Clay Conf.* 1, 361, Jerusalem, 1966.
38. Jakson, M.L.; Whittig, L.D.; Pennington, R.P. *Soil Sci.Soc.Am.Proc.* 1949, 14, 77-81.
39. Tanner, C.B; Jakson, M.L. *Soil Sci. Soc. Am Proc.* 1947, 12, 60-65.
40. Schofield, R.K.; Samson, H.R. *Disc. Faraday Soc.* 1954, 18, 135-145.
- 41.a Tunney, J.J.; Detellier, C. *Chem.Mater.* 1993, 5, 747-748.
- 41.b Tunney, J.J.; Detellier, *Clays clay Miner.* 1994, 42, 473-476.
42. Parfitt, R.L; Greenland, D.J. *Clay Miner.* 1970, 8, 305-315.
43. Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *Acta Polym.* 1994, 45, 59-67.
44. Vaia, R.A.; Ishii, H.; Giannelis, E.P. *Chem.Mater.* 1993, 5, 1694-1696.
45. Burnside, S.D.; Giannelis, E.P. *Chem.Mater.* 1995, 7, 1597-1600.

46. Jones, B. F.; Galan, E. In *Reviews in Mineralogy*: Hydrous Phyllosilicates; Bailey S.W. Ed.; Mineralogical Society of America, 1988, 19, 631-674
47. Singer A., Galan E., *Developments in sedimentology : Palygorskite-Sepiolite occurrences, Genesis and uses*, Elsevier science publishers, New York, 1984.
48. Pohl, P.I.; Faulon, Jean-loup; Smith, Douglas M. *Langmuir* 12, 4463-4468, 1996.
49. Post, J.L. *Clays Clay Miner.* 1978,26, 58-64.
50. Tunney, J.J. *New Nanocomposite Materials from Kaolinite as a Mineral Precursor*; Thèse de Doctorat, Université d'Ottawa, 1995.
51. D'Espinose De La Caillerie, J.-B.; Fripiat, J.J., *Clay Minerals* (1994)29, 313-318.
52. Pérez-Rodríguez J.L, Galan E., *J.Thermal Anal.*, 1994, 42, 131-141.
53. Singer, A.; Galan, E., *Developments in sedimentology*, Elsevier Sc. Publishers, NewYork, 1984.
54. Brindley G.W.; G. Brown, *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification*, Mineralogical society, London, 1984.
55. Yoshinaga, N.; Aomine, S. *Soil Sci.Plant Nutr.* 1962, 8, 6.
56. Sehgal, R.; Huling, J.C.; Brinker, C.J. *Proceedings of the Third International Conference on inorganic Membranes*, Worcester, MA,1195, 85.
57. Imamura,S.; Hayashi, Y.; Kajiwara, K.; Hoshino,H.; Kaito,C. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 1993, 32, 600.
58. Johnson, M.L.; Pinnavaia, T.J. *Langmuir*,6,2, 1990, 309.
59. Pohl, P.I; Faulon, J.L; Smith, D.M. *Langmuir*, 1996,12, 4463-4468.
60. Meier W.M and Olson D.H., *Atlas on Zeolite Structure Types*, 3rd Ed.1992, Toronto
61. Farmer, Victor C.; Fraser, Anthony R.; Tait Mervyn J. *J.C.S.Chem.Comm.* 1977,462-463.
62. Farmer Victor C., *U.S Patent Documents*, 1981,4, 252, 779.

63. Baker, R.T.K.; Murrell, L.L. *ASC symposium series, American Chemical Society, Washington, DC, 1990, 119-128.*
64. D.M Moore and R C Reynolds, Jr, *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, oxford university press, 1989.
65. S.Brunauer, P.H. Emmett and E.Teller, *J.Am. Chem.Soc.*, 1938, 60, 309.
66. Davis B.H. *Chemtech*, 1991, 18-25.
67. Adamson, A. W. *Physical Chemistry on Surfaces*, 5th Ed. John Wiley & Sons Inc.1990.
68. Horvath G. ; Kawazoe K. *J. Chem. Eng. Japan* 1983, 16, 470.
69. Gregg S.J.; Sing K.S. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press Inc., London 1982, 111-190.
70. Lippens B.; De Boer J., *J. Catal*, 1965, 4, 319.
71. "Operator's Manual of Micrometrics- ASAP 2000 Operating Program V 1.03, Norcross,GA.
72. Peters, T.A., " *Scanning Electron Microscopy* ", Part I, 1981, p.603.
73. Bohor, B.F. et Huges, R.E., *Clays Clay Miner.*, 1971, 19, 49.
74. Welton, J.E, " SEM Petrology Atlas " *The American Association of petroleum geologists*, Tulsa-USA, 1984.
75. Skoog, D. A.; Leary J.J., *Principles of Instrumental Analysis*, 4th Ed. New york, 1992
76. Browner R.F. an Boom A.W., *Anal. Chem.*, 1984, 56, 875A.
77. Tunney, J.J.; Detellier, C. *Chem.Mater.* 1996, vol.8, 927-937.
78. Ackerman, W.C.; Smith, D.M.; Huling, J.C., Kim;Y.W., Bailey; J.K. ; Brinker, C.J. *Langmuir* 1993,9,1051-1057.
79. Mackenzie, K.J.D; Bowden, M.E.; Brown, I.W.M ; *Clays Clay Miner.* 37:317-324, 1989.

80. Wada Shin-Ichiro, *Clays Clay Miner.*, 1987, 35 (5), 379-384.
81. Inoue, K.; Huang, P.M. *Clays Clay Miner.* 1985, 4, 312-322.
82. Farmer V.C.; Fraser A.R. *In: In International Clay Conferenc e*, edited by Mortland, M.M. and Farmer, V.C. Amsterdam: Elsevier science publishers, 1979, p. 547-553.
83. Ren ; Jiang C. *Separation Science an Technology*,1998,33(4), 517-535
84. Bai, J. *Perfomance of organo-clay-PDMS Membranes pervaporation processes*, Thèse de Maîtrise, Université d'Ottawa, 1995.
85. Winston H., W.S.; Sirkar, K.K. *Membrane Handbook*, Van N. Reinhold, New York, 1992.
86. Huang, R.Y.M., *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, 1991.
87. Le Van Mao, R.; Vu, N.T.; Xiao, S.; Ramsaran, A. *J.Mater.Chem.*1994, 4(7), 1143-1147
88. Le Van Mao, R.; Le, S.T.; Ohayon, D.; Caillibot, F.; Gelebart, L.; et Denes, G. *Zeolites* 1997, 19, 270-278.
89. Shimitzu, P.H., *Soap/ Cosmetics/ Chemical Specialities*, June, 1977, 33.
90. Sherman, J.D.; Denny, A.F.; Gioffre A.J. *Soap/ Cosmetics/ Chemical Specialities*, 1978, 33.
91. Breck, D.W. *In Potential uses of Natural and Synthetic Zéolites in Industry*, Union Carbide Corp. Brochure 1979, p.25.
92. Breck, D.W. *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New york, 1974.
93. Ainsworth, S.J. *Chem.Eng.News*, Jan.24, 1994,34

Annexe

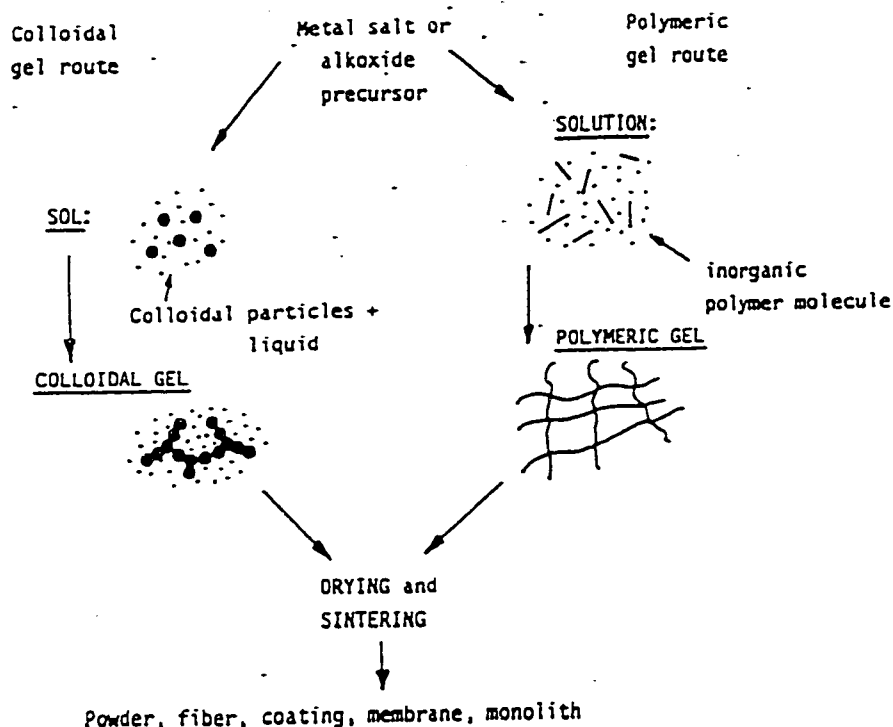
Molécule	Diamètre cinétique (Å)
He	2.6
H ₂	2.9
H ₂ O	2.65
NH ₃	2.6
N ₂	3.6
CO ₂	3.3
CH ₄	3.8
Propane	4.3

Fig.1 Diamètre cinétique de différentes molécules basé sur la relation de Lennard-Jones

Tableau A : Techniques relevant des procédés membranaires

Membrane separation process	Driving force for mass transport	Type of membrane employed	Separation mechanism of the membrane	Application
Micro-filtration	Hydrostatic pressure difference 50-100 kPa	Symmetrical porous membrane with a pore radius of 0.1 to 20 μm	Sieving effect	Separation of suspended materials
Ultra-filtration	Hydrostatic pressure difference 100-1000 kPa	Symmetrical porous membrane with a pore radius of 1 to 20 nm	Sieving effect	Concentration, fractionation and cleaning of macromolecular solutions
Reverse osmosis	Hydrostatic pressure difference 1000-10000 kPa	Asymmetric membrane from different homogeneous polymers	Solubility and diffusion in the homogeneous polymer matrix	Concentration of components with low molecular weight
Dialysis	Concentration difference	Symmetrical porous membrane	Diffusion in a convection-free layer	Separation of components with low molecular weight from macromolecular solutions and suspensions
Electro-dialysis	Difference in electrical potential	Ion exchange membrane	Different charges of the components in solution	Desalting and de-acidifying of solutions containing neutral components
Gas separation	Hydrostatic pressure difference 1000-15000 kPa	Asymmetrical membrane from a homogeneous polymer	Solution and diffusion in the homogeneous polymer matrix	Separation of gases and vapors
Pervaporation	Partial pressure difference 0 to 100 kPa	Asymmetrical solubility membrane from a homogeneous polymer	Solution and diffusion in the homogeneous polymer matrix	Separation of solvents and azeotropic mixtures
Membrane distillation	Partial pressure difference 0 to 100 kPa	Symmetrical hydrophobic, microporous membrane	Differences in vapor pressure	Desalting of water, concentration of solutions

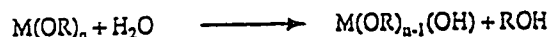
Méthode "Sol-Gel"



Scheme of sol-gel routes. Colloidal sol-gel route and polymeric gel route (Burggraaf, Keizer and van Hassel (1989a, b).

Sol-Gel Process

Hydrolysis:

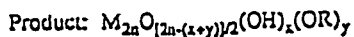
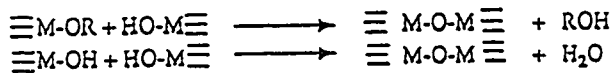


M: Al, Si, Ti, or Zr;

R: Alkyl (CH₃, C₂H₅, C₃H₇, etc.);

n: valence of M.

Condensation:



Calcination:

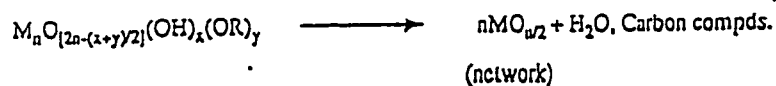
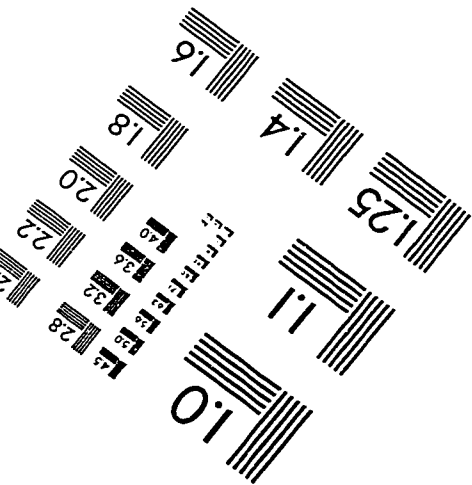
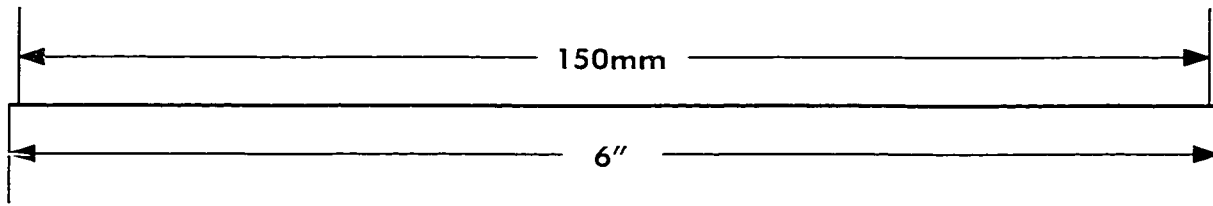
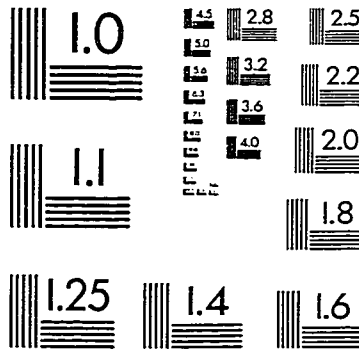
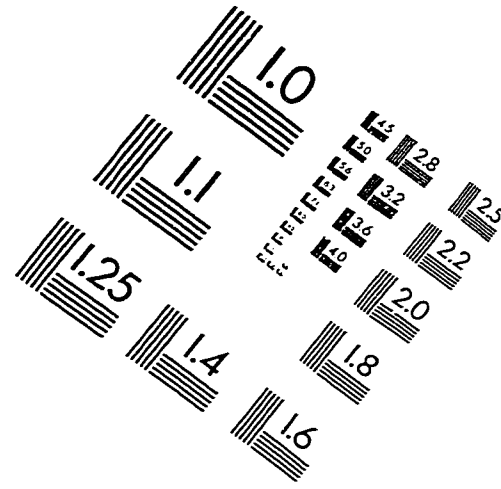
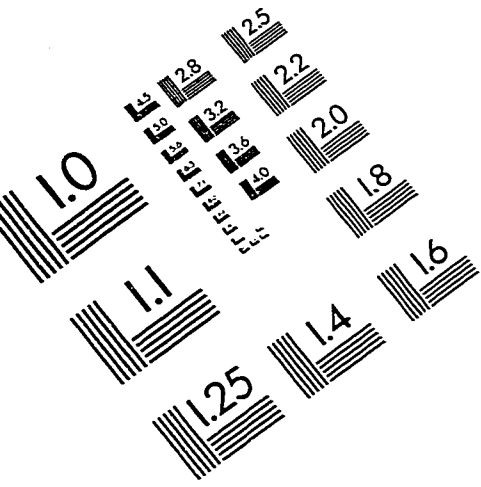


IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved

