

Réalisation et modification des propriétés de sélectivité d'une membrane minérale d'ultrafiltration : étude de la rétention de solutions salines

Synthesis and modification of selectivity performances of an ultrafiltration ceramic membrane: Study of retention of pure salt water solutions

Élodie Chevereau, Lionel Limousy, Patrick Dutournié and Patrick Bourseau

Volume 25, Number 1, 2012

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/1008533ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/1008533ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Chevereau, É., Limousy, L., Dutournié, P. & Bourseau, P. (2012). Réalisation et modification des propriétés de sélectivité d'une membrane minérale d'ultrafiltration : étude de la rétention de solutions salines. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 25(1), 21–30.
<https://doi.org/10.7202/1008533ar>

Article abstract

The structural characteristics of zeolites are well-known, and they are often used for the specific adsorption of molecules, ion exchange or their catalytic properties. Also, in recent years, these materials have been used to manufacture ultrafiltration membranes. In this work, a ceramic membrane (low cut-off ultrafiltration membrane) has been made using Mordenite as the active phase. The sol-gel preparation is impregnated onto a ceramic tubular support (alumina) and the zeolite is synthesized by a hydrothermal process. The structural and physical properties of this membrane were studied using X-ray diffraction, BET / BJH (Brunauer-Emmett-Teller and Brunauer-Joyner-Hallenda) experiments, and scanning electron microscopy (SEM). Zeta potential measurements and streaming induced potential measurements were carried out on Mordenite powder (prepared under the same conditions) with different salt solutions and at different ionic strengths, to obtain a qualitative and quantitative estimate of the surface charge density of the active layer.

The tubular membrane was then conditioned in a laboratory ultrafiltration pilot unit (stabilisation of pure water hydraulic permeability), and its selectivity was studied by the filtration of a $5 \cdot 10^{-3}$ M sodium chloride-water solution. No retention was observed. In regard to the electrical properties of the membrane active layer surface, a new filtration experiment (aqueous sodium carbonate, 10^{-2} M) was investigated and a significant retention was observed (around 25% at 5 bar). After cleaning with pure water, the membrane slightly retained a sodium chloride-water solution (around 10%). This seems to be due to a modification of the Mordenite surface chemistry. After cleaning the membrane with an acid solution, it recovered its initial surface properties. To conclude, a mineral ultrafiltration membrane has been synthesized, the filtration properties of which can be reversibly modified by chemical treatment.

RÉALISATION ET MODIFICATION DES PROPRIÉTÉS DE SÉLECTIVITÉ D'UNE MEMBRANE MINÉRALE D'ULTRAFILTRATION : ÉTUDE DE LA RÉTENTION DE SOLUTIONS SALINES

Synthesis and modification of selectivity performances of an ultrafiltration ceramic membrane: Study of retention of pure salt water solutions

ÉLODIE CHEVEREAU¹, LIONEL LIMOUSY², PATRICK DUTOURNIÉ^{2*}, PATRICK BOURSEAU³

¹Laboratoire d'Ingénierie des MATériaux de Bretagne (LIMATB),
Université de Bretagne Sud, rue de Saint-Maudé, BP 92116, 56 321 Lorient, France.

²Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement, 3bis, rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

³Laboratoire de GENie des Procédés en Environnement et Agroalimentaire (GEPEA),
CRTT, 37, Boulevard de l'Université, BP 406, 44602 Saint-Nazaire Cedex, France.

Reçu le 30 octobre 2009, accepté le 2 septembre 2011

RÉSUMÉ

De par leurs caractéristiques structurales bien connues, les zéolithes sont fréquemment utilisées pour leur capacité à catalyser, à échanger des ions ou à adsorber certaines molécules. Ces matériaux sont également utilisés comme phase active pour réaliser des membranes.

Dans ce travail, une membrane céramique d'ultrafiltration a été réalisée en imprégnant de la Mordenite (phase active) sur un support en alumine.

La structure et les caractéristiques morphologiques de cette membrane ont été étudiées (diffraction de rayons X, BET / BJH (Brunauer-Emmett-Teller et Brunauer-Joyner-Hallenda), microscopie électronique à balayage). Des mesures de potentiels zêta et d'écoulement ont été réalisées sur la phase active en présence de différentes solutions salines, afin de caractériser qualitativement et quantitativement les charges de surface de la phase active de la membrane.

La sélectivité de la membrane vis-à-vis de solutions salines pures a été étudiée sur un pilote d'ultrafiltration de laboratoire. Aucune rétention n'a été observée lors de la filtration d'une solution de chlorure de sodium. Compte tenu des propriétés électriques de la membrane (fortement chargée négativement), une expérience de filtration a été réalisée en présence d'un sel divalent (Na_2CO_3). Dans ces conditions, une rétention importante a été observée. Après rinçage à l'eau pure, un nouvel essai de filtration a été réalisé en présence de solution de sel monovalent (NaCl) et a conduit à un taux de rétention de l'ordre de 10 %. Ce phénomène semble être lié au traitement et à la présence d'ions carbonates. Après un lavage acide, la membrane finit par retrouver ses propriétés initiales.

Pour conclure, une membrane Mordenite d'ultrafiltration a été réalisée avec des propriétés de filtration qui peuvent être réversiblement modifiées par un simple traitement chimique.

Mots clés : *membrane minérale, Mordenite, ultrafiltration, solution saline pure, sélectivité, propriétés réversibles.*

*Auteur pour correspondance :

Téléphone : (33) 3 89 33 61 57

Télécopieur : (33) 3 89 33 61 61

Courriel : patrick.dutournie@nba.fr

ABSTRACT

The structural characteristics of zeolites are well-known, and they are often used for the specific adsorption of molecules, ion exchange or their catalytic properties. Also, in recent years, these materials have been used to manufacture ultrafiltration membranes. In this work, a ceramic membrane (low cut-off ultrafiltration membrane) has been made using Mordenite as the active phase. The sol-gel preparation is impregnated onto a ceramic tubular support (alumina) and the zeolite is synthesized by a hydrothermal process. The structural and physical properties of this membrane were studied using X-ray diffraction, BET / BJH (Brunauer-Emmett-Teller and Brunauer-Joyner-Hallenda) experiments, and scanning electron microscopy (SEM). Zeta potential measurements and streaming induced potential measurements were carried out on Mordenite powder (prepared under the same conditions) with different salt solutions and at different ionic strengths, to obtain a qualitative and quantitative estimate of the surface charge density of the active layer.

The tubular membrane was then conditioned in a laboratory ultrafiltration pilot unit (stabilisation of pure water hydraulic permeability), and its selectivity was studied by the filtration of a $5 \cdot 10^{-3}$ M sodium chloride-water solution. No retention was observed. In regard to the electrical properties of the membrane active layer surface, a new filtration experiment (aqueous sodium carbonate, 10^{-2} M) was investigated and a significant retention was observed (around 25% at 5 bar). After cleaning with pure water, the membrane slightly retained a sodium chloride-water solution (around 10%). This seems to be due to a modification of the Mordenite surface chemistry. After cleaning the membrane with an acid solution, it recovered its initial surface properties. To conclude, a mineral ultrafiltration membrane has been synthesized, the filtration properties of which can be reversibly modified by chemical treatment.

Key words : *mineral membrane, Mordenite, ultrafiltration, pure salt solution, selectivity, reversible properties.*

1. INTRODUCTION

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation efficaces, à faible consommation d'énergie, et qui évitent ou limitent le recours à des traitements chimiques. Dans le contexte environnemental actuel, ces procédés ont pris une place importante dans notre industrie.

Les membranes minérales présentent l'avantage de pouvoir travailler dans des conditions extrêmes de pH et de température. Leurs structures poreuses uniformes sont bien connues et permettent une étude précise de la couche active.

SUZUKI *et al.* (1990) ont conçu la première membrane de type Mordenite en utilisant une synthèse hydrothermale. Ce type de matériau est habituellement utilisé pour des applications dans le domaine de la pervaporation (CASADO *et al.*, 2003), des bioréacteurs (BUETEHOORN *et al.*, 2008) et de l'osmose inverse (KAZEMIMOGHADAM *et al.*, 2007, LI *et al.*, 2004).

Il n'existe actuellement aucune membrane minérale de nanofiltration, c'est-à-dire capable de pouvoir travailler dans des conditions extrêmes et en même temps de pouvoir séparer des solutions de sels monovalents. Pour cela, une membrane en Mordenite d'ultrafiltration à bas seuil de coupure a été synthétisée. Cette membrane acquiert après un traitement alcalin des propriétés de sélectivité vis-à-vis des solutions salines proches des membranes de nanofiltration.

Le principal but de ce travail est d'étudier le comportement et la sélectivité d'une membrane Mordenite en présence de solutions salines pures. Pour cela, la morphologie, la structure de la membrane ainsi que ses propriétés électriques sont présentées dans une première partie, puis une étude expérimentale de la sélectivité lors de la filtration de solutions de sels purs (sels monovalent et divalent) est conduite de sorte à mettre en évidence les interactions possibles avec ce type de membranes.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Morphologie et structure de la phase active

La phase active (Mordenite) a été préparée par procédé sol-gel conformément au second protocole développé par HINCAPIE *et al.* (2004). Ce gel a été, pour partie, imprégné sur un support en alumine γ fourni par la société Pall Exekia (Bazet, France). Le reste du gel et le support imprégné par le gel ont subi un traitement hydrothermal en autoclave (150-170 °C) de sorte à assurer la croissance cristalline de la Mordenite, puis un traitement thermique à 400 °C pendant quatre heures (stabilisation et accrochage de la Mordenite sur le support en alumine). Ce protocole permet de disposer à la fois d'un support imprégné (membrane d'ultrafiltration) et de cristaux de Mordenite (partie non imprégnée du gel) permettant de réaliser l'étude des propriétés de surface de la

phase active de notre membrane sans pour autant à avoir à la détruire.

Afin de s'assurer de la seule présence de Mordenite, des analyses par diffraction aux rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre θ/θ Bragg-Brentano Philips X'pert MPD PRO (Cu $K_{\alpha+1}$ radiations).

L'analyse de la surface spécifique de la Mordenite (phase active seule) est réalisée par BET (N2-77K, MICROMERITICS ASAP 2000) après avoir dégazé les échantillons à 110 °C pendant une heure.

Le diamètre moyen de pore est estimé par filtration d'une solution de vitamine B12 (98 %, Alfa Aesar) et la distribution de taille de pore par la méthode BJH après adsorption d'azote à 77K.

L'observation de la surface de la Mordenite (phase active seule et coupe transversale de la membrane) a été réalisée par microscopie électronique à balayage (JEOL 6340).

2.2 Propriétés électriques

L'estimation des charges de surface de la membrane a été, d'une part, réalisée qualitativement à l'aide de mesures de zétamétrie (Malvern Nanosizer instrument). Pour cela, les suspensions sont préparées avec 25 mg de phase active dilués dans 50 mL de solution ionique (eau pure, NaCl $5 \cdot 10^{-3}M$ et Na_2CO_3 $10^{-2}M$). Ces suspensions sont soumises à des ultrasons

pour obtenir une bonne dispersion et pour éliminer les agrégats. Ces mesures de zétamétrie sont conduites dans une gamme de pH allant de 2 à 11 par ajout de solutions d'acide chlorhydrique (0,1 N) et de soude (0,05 N), après agitation pendant 24 heures.

La mesure quantitative des charges de surface est réalisée par mesure du potentiel d'écoulement (LIMOUSY *et al.*, 2001), mesure qui consiste à titrer le nombre de charges présentes à la surface d'un solide à partir d'un polyélectrolyte de charge connue. Le dosage en retour par un polyélectrolyte de charge opposée permet d'estimer la charge de surface ($\mu eq \cdot m^{-2}$).

2.3 Essais de filtration

Les essais de filtration sont réalisés sur un pilote d'ultrafiltration (Figure 1) (T.I.A., Bollène, France), qui fonctionne avec des membranes tubulaires (longueur 25 cm; diamètre externe 10 mm; diamètre interne 7 mm). Une pompe volumétrique alimente l'installation et permet de réguler le débit de 0 à 700 $L \cdot h^{-1}$ avec une pression transmembranaire de 0 à 5 bar. Le débit est mesuré par un débitmètre électromagnétique et la pression par deux capteurs placés avant et après le carter de la membrane. La température est maintenue à 25 °C à l'aide d'un échangeur à contre-courant refroidi par un groupe réfrigérant. Le pilote fonctionne en recyclage total de manière à conserver les concentrations constantes hormis pendant les prélèvements pour mesures et analyses. Les sels utilisés sont le chlorure de sodium (NaCl 99 %, Acros Organics), le fluorure de sodium (NaF 99 %, pro analysis, R.P. Normapur, Prolabo),

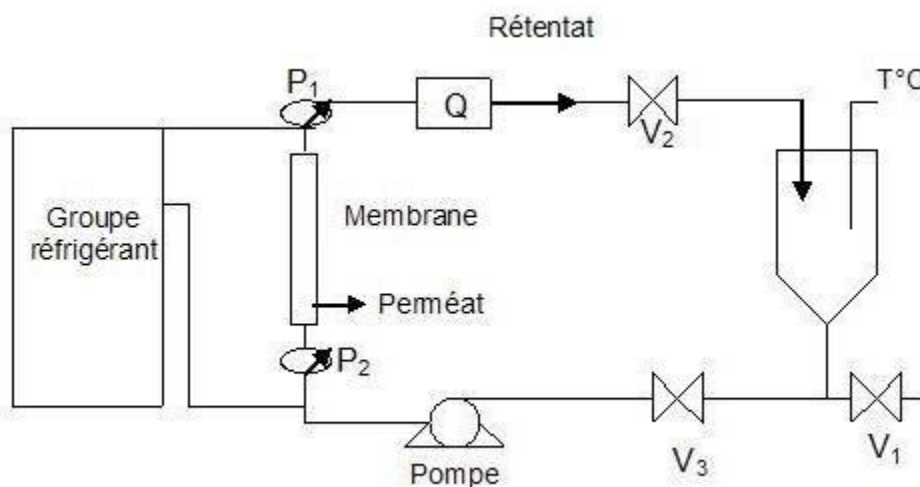


Figure 1. Représentation schématique du pilote d'ultrafiltration.
Ultrafiltration experimental setup.

le bromure de sodium (NaBr, Janssen Chimica), l'iodure de sodium (NaI 99,5 %, Rectapur, Prolabo) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3 99 %, Panreac). Les mesures de flux à l'eau, les lavages et la préparation des solutions salines sont réalisés avec de l'eau déminéralisée avec une conductivité résiduelle inférieure à $0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Les concentrations des solutions de sels purs sont déterminées par mesure de conductimétrie (CRISON-GLP 31) et les concentrations en Vitamine B12 sont estimées par mesures d'absorbance à 362 nm avec un spectromètre UV-Visible (Varian Cary 50 Bio).

Avant chaque essai expérimental, le pilote est rincé avec de l'eau déminéralisée. Des mesures de flux à l'eau (J) sont réalisées à différentes pressions transmembranaires (ΔP) pour permettre de suivre les performances hydrauliques de la membrane (mesure de la perméabilité hydraulique) :

$$J = \frac{L_p}{\mu} \Delta P \quad (1)$$

où μ représente la viscosité dynamique de l'eau pure et L_p la perméabilité hydraulique.

La cuve d'alimentation est ensuite remplie par la solution saline, mise en circulation pendant 12 heures afin d'atteindre les équilibres d'adsorption.

3. RÉSULTATS

3.1 Caractérisation de la phase active

Une analyse par diffraction de rayons X a été réalisée sur la phase active et a confirmé la composition ($\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) et la morphologie de la phase active synthétisée. La figure 2 présente le spectre RX obtenu sur de la poudre synthétisée et est comparé au spectre d'une Mordenite de référence. Ces deux spectres sont parfaitement superposés, ce qui confirme la seule présence d'une structure de type Mordenite. Cette analyse montre également que la couche active est riche en silicium avec un rapport silicium sur aluminium proche de 6.

La figure 3 présente deux photographies réalisées par microscopie électronique à balayage. La première, (Figure 3(a), coupe transversale de la membrane imprégnée), montre la présence de trois couches : le support macroporeux, la couche intermédiaire microporeuse et la phase active imprégnée sur le

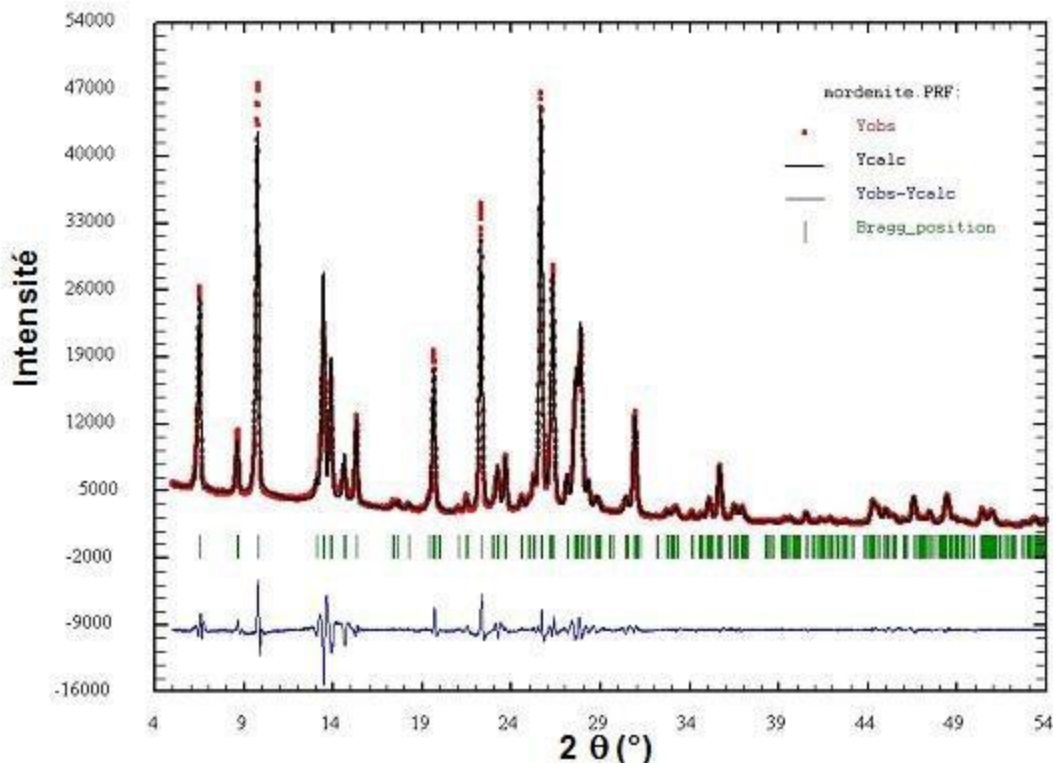


Figure 2. Diffractogramme de rayons X de la Mordenite synthétisée et comparaison avec une Mordenite de référence.

XRD pattern of synthesised Mordenite and comparison with a reference sample of Mordenite.

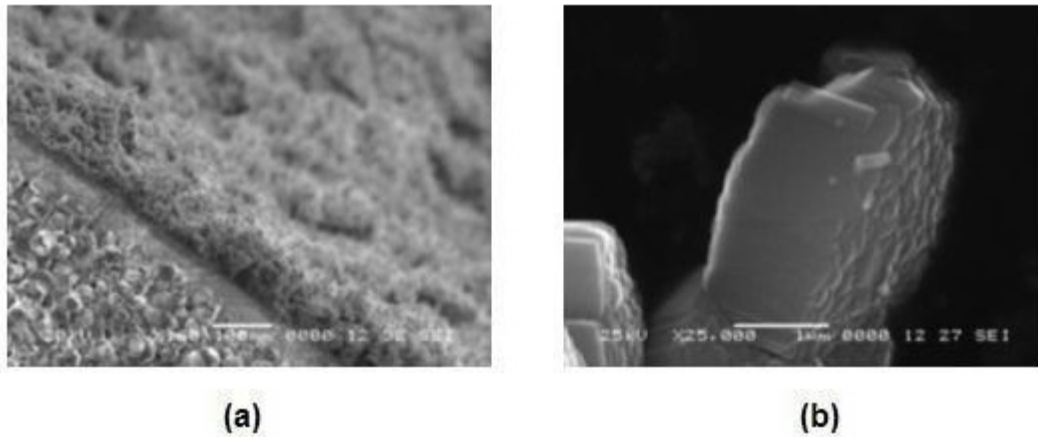


Figure 3. Photographies réalisées par MEB : (a) Coupe transversale de la membrane imprégnée; (b) Cristal de Mordenite.

SEM observations: (a) Cross-section of impregnated membrane; (b) Mordenite crystal.

support, à savoir la Mordenite. Cette dernière couche présente une épaisseur irrégulière sur le pourtour de la membrane.

Malgré cette hétérogénéité, il semble qu'après traitement thermique, la zéolithe soit bien accrochée à la surface du support en alumine dont la porosité est de l'ordre de $0,2 \mu\text{m}$. L'épaisseur moyenne de la couche de Mordenite a été estimée à $80 \mu\text{m}$.

Les observations réalisées sur la deuxième photographie (Figure 3(b)) montrent que les cristaux de Mordenite sont principalement de forme ovale ou rectangulaire. La plupart des auteurs tels que CASADO *et al.* (2003) observent des cristaux de forme prismatique pour les Mordenites. Dans notre cas, la taille des cristaux de Mordenite observée est d'environ $2\text{-}3 \mu\text{m}$ de longueur et $1,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Les mesures réalisées par adsorption d'azote (BET/BJH) indiquent que la phase active de Mordenite dispose d'une surface spécifique de $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, dont $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la surface microporeuse. L'isotherme d'adsorption obtenue est de type IV (taille et forme des pores non uniformes), et la forme de l'hystérèse obtenue est typique des composés zéolithiques. Le volume poreux total est d'environ $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La distribution de taille de pore (Figure 4) présente une double distribution (intra-cristalline et intergranulaire) (GROEN *et al.*, 2004; NAVAJAS *et al.*, 2006). Le diamètre moyen de pore est d'environ 9 nm .

3.2 Propriétés électriques de la Mordenite

Des mesures de zétamétrie (Figure 5) ont été réalisées sur la phase active dans une gamme de pH allant de 2 à 11 en présence d'eau pure et d'une solution de chlorure de sodium $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Dans les deux cas, le point isoélectrique de la Mordenite se situe à une valeur de pH proche de 2 et la phase active est chargée négativement dans la gamme de pH allant de 2 à 12. De plus, deux autres mesures ponctuelles ont été réalisées : en présence d'une solution de carbonate de sodium 10^{-2} M (pH = 10,8) et en présence de chlorure de sodium $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ après contact avec du carbonate de sodium et rinçage (pH natif). Les résultats obtenus lors de ces deux essais ne semblent pas montrer de modification de la nature des charges de surface en présence ou après traitement d'une solution de carbonates. Pour quantifier cette charge, des mesures de potentiel d'écoulement ont été réalisées sur la poudre à un pH proche de la neutralité pour éviter toute autre influence que celle de la nature de la surface (pH = 6,20). La densité de charge observée ($\approx -3 \mu\text{eq} \cdot \text{m}^{-2}$) confirme la nature et l'importance des charges présentes à la surface de la Mordenite.

3.3 Essais de filtration

Après conditionnement de la membrane à l'eau pure (perméabilité hydraulique stable après environ 100 heures de fonctionnement), la rétention de solutions de sels purs a été

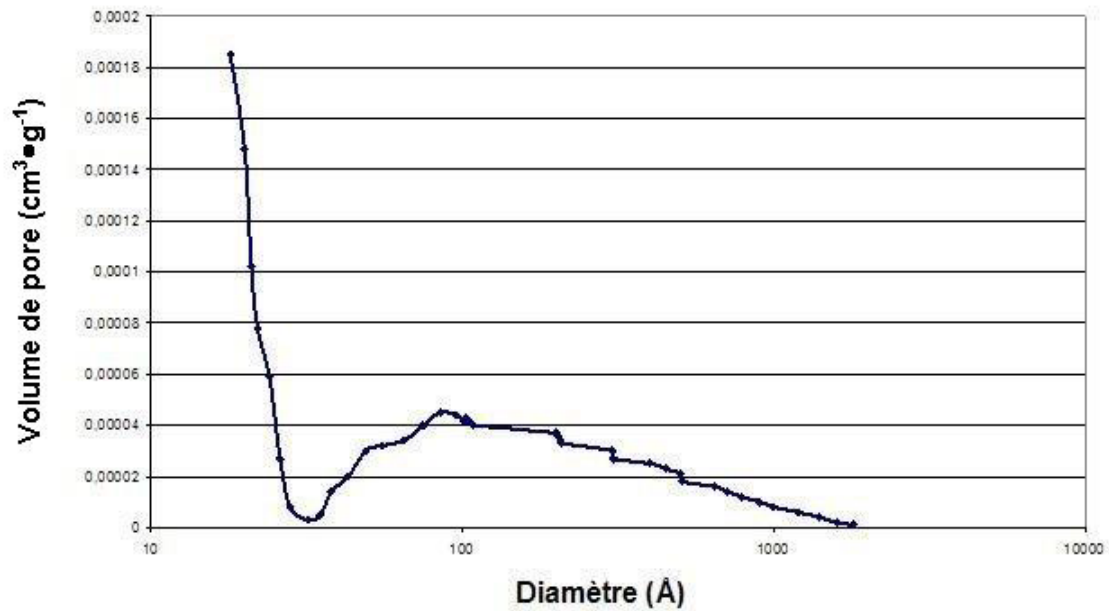


Figure 4. Distribution de taille de pore de la phase active obtenue par BJH (N₂, 77K).
Pore size distribution of the active phase by BJH (N₂, 77 K).

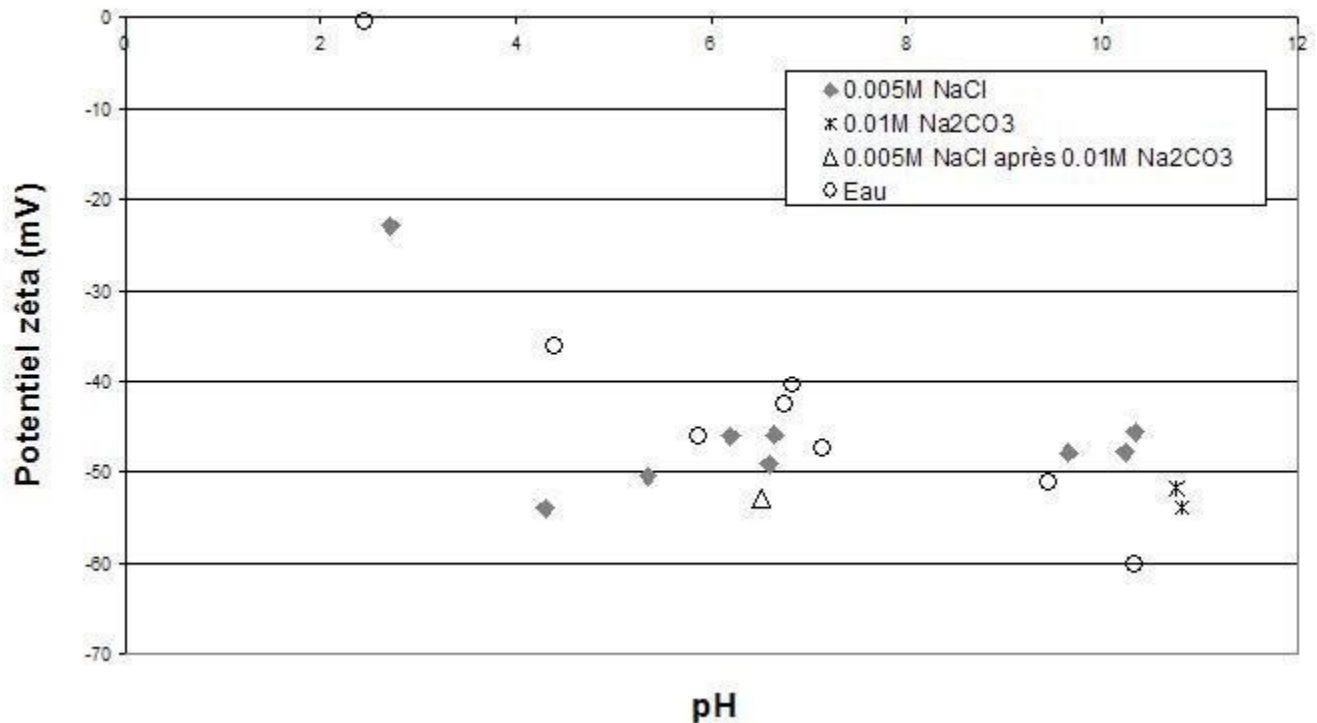


Figure 5. Potentiel zêta de la phase active *versus* pH pour différentes solutions salines.
Zeta potential of the active phase as a function of pH for different salt-water solutions.

étudiée. La perméabilité hydraulique est estimée avant et après chaque essai par des essais de filtration à l'eau ultra-pure.

Le tableau 1 regroupe l'ensemble des résultats de filtration obtenus (perméabilité hydraulique et rétention maximale) suivant l'ordre chronologique des différents essais de filtration

La première expérience (Essai 1) a été réalisée en présence d'une solution de chlorure de sodium à $5 \cdot 10^{-3}$ M. Aucune rétention n'a été observée, ce qui était prévisible compte tenu du rapport entre le rayon de pore moyen de la Mordenite et les rayons de Stokes des deux espèces ioniques diffusantes (respectivement 0,184 et 0,121 nm pour les ions sodium et chlorure contre environ 4,2 nm de rayon de pore moyen pour la Mordenite). Après rinçage à l'eau pure, la perméabilité de la membrane a augmenté d'environ 20 %. La rétention d'une solution de carbonate de sodium 10^{-2} M a été étudiée (Essai 2). Ce sel a été choisi de manière à avoir un ion divalent de même signe que la charge de surface de la membrane. En effet, en étudiant ce sel divalent, la taille de l'anion moléculaire augmente, ainsi que sa charge. La différence relative de conductivité de par et d'autre de la membrane dans ces conditions expérimentales se stabilise à une valeur proche de 25 %, à une pression transmembranaire de 4 bar.

La rétention observée des ions carbonates sur la membrane chargée négativement était en partie prévisible (ABOUZAIID *et al.*, 2003) mais reste surprenante compte tenu de la valeur du rayon de pore obtenu par la méthode BJH. En effet, la taille de l'ion carbonate ($r_{\text{Stokes}} = 0,266$ nm) est deux fois plus importante que celle de l'ion Cl⁻ mais reste néanmoins assez éloignée du rayon poreux estimé à 4,2 nm. Cependant, les interactions électrostatiques entre les ions carbonates et la couche active de la membrane sont bien plus importantes que celles observées avec le sel monovalent. Il apparaît que, dans ces conditions, les effets électrostatiques deviennent

prépondérants par rapport aux effets stériques. Après rinçage à l'eau pure, la perméabilité hydraulique a chuté d'environ 66 % (Essai 2). Cette chute de perméabilité hydraulique implique une modification importante de la structure de la phase active ainsi que des performances de filtration de la membrane. Cette variation peut être en partie expliquée par une adsorption des ions carbonates au niveau de la couche active. En effet, la concentration de la solution de carbonate de sodium a diminué durant l'expérimentation (de 1 341 à 1 290 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette tendance n'a pas été observée lors des études de filtration de solutions de sels monovalents. Dans l'hypothèse où la diminution de conductivité est attribuée à la seule adsorption des ions carbonates, la membrane a adsorbé environ $5 \cdot 10^{-4}$ moles d'ions carbonates.

Après rinçage à l'eau pure, un nouvel essai de filtration a été réalisé avec une solution de chlorure de sodium $5 \cdot 10^{-3}$ M (Essai 3). Contrairement à ce qui a été observé dans un premier temps, le chlorure de sodium est partiellement retenu, le taux de rétention se stabilisant à environ 10 % pour des pressions supérieures à 3 bar. Ce résultat montre que les performances de la membrane ont été profondément modifiées à la suite de la filtration d'une solution de carbonate de sodium, et ce, même après rinçage à l'eau pure.

La sélectivité d'une membrane est régie par trois phénomènes : stérique (rapport entre la taille des ions hydratés et les pores de la membrane), électrique (ou électrostatique dû à la charge électrique présente à la surface du matériau) et diélectrique (dû au confinement et à la réduction de la constante diélectrique du solvant de par la présence des parois du pore, des ions, etc. (BOWEN *et al.*, 1997; DEON *et al.*, 2007)). Dans ce cas précis, les effets stériques ne peuvent expliquer qu'un même sel soit partiellement ou pas du tout retenu. Cette modification est due à la présence des ions carbonates

Tableau 1. Essais de filtration de solutions de sels purs : résultats chronologiques.
Table 1. Filtration tests of pure salt-water solutions: chronological report.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7
Nature de la solution	NaCl	Na ₂ CO ₃	NaCl	HCl	NaCl	Na ₂ CO ₃	NaCl
Concentration (M)	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$
Perméabilité avant et après l'essai ($10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$)	5,7 → 6,6	6,6 → 2,2	2,2 → 2,8	2,8 → 3,2	3,2 → 3,6	3,6 → 2,7	2,7 → 3,3
Rétention maximale (%)	0 P=1-5 bar	26 P=5 bar	10 P=3 bar	-	0 P=1-5 bar	18 P=5 bar	8 P=3 bar

adsorbés sur la couche active de la membrane, modifiant ainsi les interactions électriques entre la couche active et la solution analytique.

Suite à cet essai, la perméabilité hydraulique de la membrane a légèrement augmenté, similairement à l'essai 1.

Afin d'étudier la répétabilité de ce phénomène, un lavage à l'acide chlorhydrique (pH = 3) a été réalisé (Essai 4). Le but de ce traitement chimique est de provoquer une décarbonatation par simple formation de dioxyde de carbone. Durant ce lavage, la perméabilité hydraulique a légèrement augmenté (environ 12 %). Cette remontée de perméabilité peut indiquer qu'au moins une partie des ions carbonates adsorbés sur la membrane a été désorbée. Après rinçage à l'eau pure, un nouvel essai de filtration d'une solution de chlorure de sodium $5 \cdot 10^{-3}$ M a été effectué (Essai 5). De nouveau, aucune rétention n'a été

observée et il semble que la membrane ait retrouvé ses propriétés de sélectivité initiales. Après filtration de carbonate de sodium (Essai 6), la solution de chlorure de sodium est de nouveau retenue (Essai 7). De plus, comme le montrent les essais 5, 6 et 7, les performances hydrauliques de la membrane semblent s'être stabilisées autour d'une perméabilité hydraulique de l'ordre de $L_p = 3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ de membrane.

Afin de pouvoir vérifier ce comportement sur d'autres solutions salines de sels purs monovalents, un protocole expérimental strict (Figure 6) est mis en place pour permettre une étude comparative des différentes solutions salines. Avant chaque essai de filtration, le pilote est rincé et une détermination du flux de solvant est réalisée. Un essai de filtration sur la solution de sel monovalent est réalisé afin de s'assurer que le sel n'est absolument pas retenu (retour de la membrane à ses propriétés d'origine). Après rinçage à l'eau pure, une solution

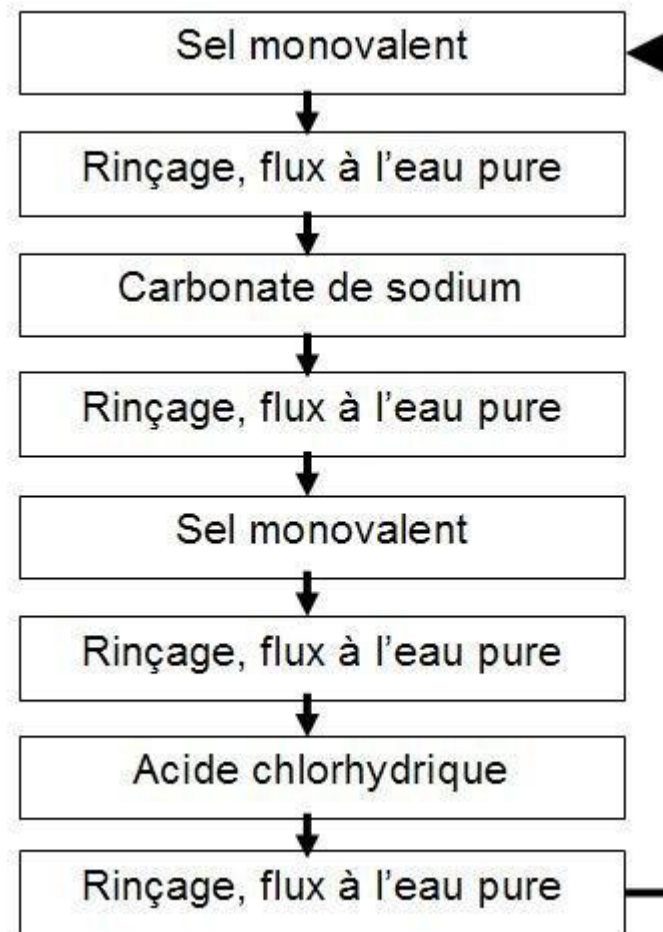


Figure 6. Protocole expérimental des essais de filtration.
Experimental protocol for the filtration tests.

de carbonate de sodium est introduite dans le pilote (traitement de modification des propriétés de sélectivité de la membrane). La modification des propriétés de sélectivité de la membrane est mise en évidence par la filtration de la même solution de sel monovalent précédemment filtrée (rétention observable). Après lavage à l'acide, on vérifie que la membrane retrouve ses propriétés originales. Pour tester ce protocole et l'efficacité du traitement sur la durée, quatre sels monovalents différents ont été testés successivement. Pour pouvoir comparer ses résultats entre eux, les sels choisis sont constitués d'un ion commun (Na^+) et les ions halogénures (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) comme contre-ions. Le tableau 2 présente les rétentions obtenues pour ces quatre sels monovalents. Dans tous les cas, la rétention est nulle avant le traitement au carbonate de sodium et la perméabilité hydraulique reste globalement stable. L'essai A met en évidence une évolution importante de la sélectivité de la membrane. En effet, de telles rétentions sur des sels monovalents ne sont généralement pas obtenues avec des membranes d'ultrafiltration à bas seuil de coupure. Seules les membranes de nanofiltration peuvent séparer efficacement des ions monovalents. Pour s'assurer que ces propriétés de la membrane sont la conséquence de modifications importantes des charges électriques de surface et non d'une modification de la distribution de la taille de pore, des essais de filtration d'une molécule neutre (vitamine B12) ont été réalisés avant et après traitement au carbonate de sodium. Cette molécule ($r_{\text{Stokes}} = 0,74 \text{ nm}$), globalement neutre et de taille importante, est fréquemment utilisée pour estimer le rayon de pore moyen des membranes d'ultrafiltration à bas seuil de coupure, typiquement des rayons de pore moyen de 1,5 à 3 nm. Aucune rétention n'a été observée, que ce soit avant ou après filtration d'une solution de carbonate de sodium, et ce, alors que les ions filtrés sont de tailles beaucoup plus petites (rayon de Stokes : 0,166 nm pour l'ion fluorure; 0,121 nm pour le chlore; 0,118 nm pour le bromure et 0,12 nm pour l'iodure). Cette membrane se comporte alors comme une membrane d'ultrafiltration avec des molécules neutres et

comme une membrane de nanofiltration avec les solutions de sels purs monovalents.

4. CONCLUSION

Une membrane d'ultrafiltration a été synthétisée après imprégnation d'un gel sur un support en alumine et un traitement hydrothermal. Cela a permis de disposer d'une membrane ayant comme phase active de la Mordenite. La morphologie et la structure de la phase active (synthétisée à partir du gel non imprégné) ont été étudiées et ont permis de valider la formation spécifique de Mordenite et son imprégnation sur le support tubulaire en alumine. Les charges de surface de la phase active ont été estimées qualitativement et quantitativement en présence de différents sels (NaCl , Na_2CO_3). Les résultats obtenus lors des essais de filtration montrent clairement que les effets électriques et les phénomènes d'adsorption sont très importants. Initialement, la membrane ne retient pas les solutions de sels monovalents, alors qu'après filtration d'un sel divalent négatif (Na_2CO_3), ils sont partiellement retenus. Les modifications des propriétés de surface de la phase active sont totalement réversibles (après lavage acide) et un protocole expérimental a été mis en place pour pouvoir tester les performances de sélectivité de la membrane sur différentes solutions de sels monovalents. Ces modifications permettent à cette membrane de se rapprocher des performances de membranes de nanofiltration pour la filtration de solutions salines tout en conservant des caractéristiques d'ultrafiltration vis-à-vis de solutions de molécules neutres. La réversibilité de ce post-traitement permet d'envisager des utilisations spécifiques pour ce type de membranes.

Tableau 2. Essais de filtration de solutions de sels purs : NaF, NaCl, NaBr, NaI.
Table 2. Filtration tests of pure salt-water solutions: halogenated salts study.

	Essai A	Essai B	Essai C	Essai D
Nature de la solution	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Concentration (M)	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Rétention avant Na_2CO_3	0	0	0	0
Rétention maximale après Na_2CO_3	15 %	8,3 %	8,2 %	5,7 %

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABOUZAID A., A. MOUZDAHIR et M. RUMEAU (2003). Étude de la rétention des sels monovalents et bivalents par nanofiltration. *C.R. Chim.*, 6, 431-436.
- BOWEN W.R., A.W. MOHAMMAD et N. HILAL (1997). Characterisation of nanofiltration membrane for predictive purposes- use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy. *J. Membr. Sci.*, 126, 91-105.
- BUETEHORN S., C.N. KOH, T. WINTEGENS, D. VOLMERING, K. VOSSENKAUL et T. MELIN (2008). Investigating the impact of production conditions on membrane properties for MBR applications. *Desalination*, 231, 191-199.
- CASADO L., R. MALLADA, C. TELLEZ, J. CORONAS, M. MENENDEZ et J. SANTAMARIA (2003). Preparation, characterization and pervaporation performance of Mordenite membranes. *J. Membr. Sci.*, 216, 135-147.
- DEON S., P. DUTOURNIE et P. BOURSEAU (2007). Modeling nanofiltration with Nernst-Planck approach and polarization layer. *AICHE J.*, 53, 1952-1969.
- GROEN J.C., L.A.A. PEFFER, J.A. MOULIJN et J. PEREZ-RAMIREZ (2004). On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 69, 29-34.
- HINCAPIE B.O., L.J. GARCES, Q. ZHANG, A. SACCO et S.L. SUIB (2004). Synthesis of Mordenite nanocrystals. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 67, 19-26.
- KAZEMIMOGHADAM M. et T. MOHAMMADI (2007). Synthesis of MFI zeolite membrane for water desalination. *Desalination*, 206, 547-553.
- LIL., J. DONG, T.M. NENOFF et R. LEE (2004). Desalination by reverse osmosis using MFI zeolite membrane. *J. Membr. Sci.*, 243, 401-404.
- LIMOUSY L., H. MAHZOUL, L. HAMON et B. SIFFERT (2001). Determination by zetametry and "streaming induced potential" measurements of the amounts of catalytic precursors necessary to saturate a support. *Coll. Surf. A*, 181, 91-97.
- NAVAJAS A., R. MALLADA, C. TELLEZ, J. CORONAS, M. MENENDEZ et J. SANTAMARIA (2006). The Use of post-synthetic treatments to improve the pervaporation performance of Mordenite membrane. *J. Membr. Sci.*, 270, 32-41.
- SUZUKI K., Y. KIYOZUMI, T. SEKINE, K. OBATA, Y. SHINDO et S. SHIN S. (1990). Preparation and characterization of a zeolite layer. *Chem. Express*, 3, 793-796.