

Les polymères

environnement, écoresponsabilité et recyclage

Les membranes polymères, une réponse efficace aux problématiques environnementales présentes et à venir

Résumé Après avoir révolutionné l'hémodialyse en changeant le quotidien de millions de patients ayant une insuffisance rénale, les membranes de filtration en polymère sont devenues la technologie de référence pour la filtration de l'eau et la production d'eau potable. Du système de traitement portable individuel aux usines de production de plus de 150 000 m³/jour, les membranes polymères permettent d'obtenir une eau aux qualités constantes, en particulier microbiologiques. De par leur large gamme de propriétés, les polymères ont permis de développer des procédés membranaires pour la désinfection, l'adoucissement ou le dessalement de l'eau. Ils apparaissent à présent comme élément clé dans le développement de nouvelles membranes pour la rétention des micropolluants.

Mots-clés Polymères, copolymères, membranes, séparation, modification de surface, traitement de l'eau, environnement.

Abstract Polymeric membranes: an effective answer to present and future issues

After revolutionizing the haemodialysis by changing the daily lives of millions of patients with renal impairment, polymeric filtration membranes have become the benchmark technology for water filtration and drinking water production. From individual portable treatment systems to production plants of more than 150,000 m³/day, polymer membranes make it possible to obtain constant water quality, especially microbiological. Polymers, by virtue of their wide range of properties, have made it possible to develop membrane processes for the disinfection, softening or desalination of water. They now appear as a key element for the development of new membranes for retention of micropollutants.

Keywords Polymers, copolymers, membranes, separation, surface modification, water treatment, environment.

La problématique du traitement de l'eau

Depuis la nuit des temps, l'eau est au cœur de nos civilisations et son accès plus ou moins facilité a façonné nos modes de vie. Pourtant, Louis Pasteur faisait ce constat au XIX^e siècle : « *Nous buvons 90 % de nos maladies* ». Ce constat n'est plus valable dans les pays développés mais reste cruellement la norme dans bon nombre de pays où les conditions sanitaires restent critiques. Les technologies du traitement de l'eau ont suivi les progrès techniques mais les considérations économiques ont aussi largement orienté les choix. Ainsi, les procédés de filtration de l'eau sur sable, connus depuis l'Antiquité, ont continué à rester la norme ; ce sont les crises sanitaires qui vont faire évoluer les pratiques. En 1897, une épidémie de typhoïde dans le Kent (Royaume-Uni) va par exemple généraliser la désinfection par chloration, aidée plus tard par le développement de la chimie du chlore à des fins militaires pendant la Première Guerre mondiale. Plus récemment, en 1993, une épidémie de gastroentérites dans la ville de Milwaukee (États-Unis) touchant plus de 400 000 personnes et causée par des protozoaires résistants au chlore (*Giardia* et *Cryptosporidium*) va mettre en lumière la nécessité d'améliorer l'efficacité des traitements classiques. Cette crise va permettre l'avènement puis la généralisation de la filtration membranaire pour la potabilisation de l'eau. Les matériaux polymères vont alors jouer un rôle déterminant grâce à leurs propriétés modulables, leur facilité de mise en œuvre et leur coût modéré.

La disponibilité de l'eau reste un problème majeur pour les deux milliards de personnes vivant dans un pays concerné par un stress hydrique important. L'utilisation des polymères a permis de développer des membranes composites

permettant le dessalement de l'eau de mer à grande échelle pour un coût dix fois moindre que la technologie classique de distillation. L'utilisation des procédés membranaires dans l'industrie a ainsi permis d'en diminuer les coûts énergétiques et l'impact environnemental des rejets de production.

Nous présentons tout d'abord dans cet article les membranes polymères et leurs procédés de fabrication adaptés à la filtration de l'eau et pilotés par la chimie et la physico-chimie du matériau, puis nous verrons comment les polymères permettent de modifier les propriétés de surface des membranes pour améliorer leur efficacité. Nous verrons enfin que les membranes polymères sont à considérer pour résoudre les nouveaux problèmes environnementaux comme les micropolluants mais aussi le captage du CO₂.

La filtration membranaire

L'idée de séparer des petits objets (sels, polymères colloïdes, microorganismes...) de l'eau par le passage de cette eau au travers d'un matériau perméable et sélectif, une membrane, date de plus de deux siècles (filtration sélective, par osmose, de l'eau par une vessie de porc par l'abbé Nollet, 1748). Toutefois, de grandes surfaces de filtration sont nécessaires pour produire et traiter une quantité d'effluents à l'échelle industrielle (de 50 000 à 600 000 m² par usine de production). Il fallait donc trouver un matériau permettant de reproduire les membranes naturelles et productible à grande échelle tout en étant très perméable ; les polymères organiques vont être la clé de la solution.

Les premières membranes artificielles en acétate de cellulose apparaîtront au début du XX^e siècle avec la dialyse humaine (les reins artificiels) et seront remplacées par des membranes

Polymère	Domaines d'application	Avantages	Inconvénients	Remarques
Acétate de cellulose	MF UF NF OI	Forte perméabilité et rétention Coût modéré Peu de colmatage	Faible résistance au chlore (hypochlorite) hors d'une température et d'un pH optimal (~ 6-7)	Polymère biosourcé de moins en moins utilisé à cause de sa faible résistance chimique
Polyamide et polyimide	UF NF OI (couche dense)	Bonne résistance mécanique Large choix de fonctions chimiques	Faible résistance au chlore Nécessité d'un prétraitement pour diminuer le colmatage et éliminer les oxydants	Polymère majoritaire en dessalement d'eau de mer sous la forme de membrane plane composite spiralée
Polysulfone Polyéthersulfone	MF UF NF OI (support)	Large gamme d'utilisations (température et pH élevés) Bonne tenue mécanique Bonne productivité	Tendance au colmatage	Polymère de référence permettant la réalisation de fibres creuses
Polypropylène	MF	Stabilité thermique et chimique Faible coût	Pores de large dimension Tendance au colmatage	Résistant au solvant organique
Poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)	MF UF	Stabilité chimique et thermique sur un large domaine d'utilisation	Non disponible en NF Large distribution des tailles de pores	Les membranes en PVDF sont en plein essor, en particulier associées à des copolymères pour en augmenter l'hydrophilie

en polysulfone plus sûres et efficaces (diminution des allergies et du temps de dialyse), qui constituent encore aujourd'hui le premier marché des membranes en termes de surface vendues (230 millions de m²). L'ère moderne des membranes, caractérisée par la conception de membranes suffisamment productives pour avoir des applications à grande échelle et industrielle, est liée à la mise au point dans les années 1960 des membranes asymétriques (taille de pore croissante de l'extérieur vers l'intérieur de la membrane) par Loeb et Sourirajan (acétate de cellulose) et des membranes composites par Cadotte (polyamide réticulé). Vingt ans plus tard, la France se montrera pionnière avec la société Aquasource (Lyonnaise des Eaux) qui mettra en œuvre le traitement des eaux par des membranes fibres creuses lors des essais sur site à Amoncourt (70).

Aujourd'hui, les techniques de filtration membranaire – microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI) – sont considérées comme des procédés matures et de référence pour traiter l'eau. Elles permettent de produire de l'eau potable à partir d'eaux naturelles douces (rivières, lacs, sources...) ou salées (eaux de mer, eaux saumâtres...) ou de dépolluer des effluents (eaux usées, eaux de procédés, eaux de forages pétroliers...). Ainsi, la filtration par osmose inverse représente actuellement plus de 50 % (70 millions de m³/jour) de la capacité globale des usines de dessalement de l'eau de mer, avec une consommation d'énergie dix fois plus faible que celle des procédés thermiques conventionnels.

Le marché global des membranes (membranes et usines de production) était de 5,4 milliards de dollars en 2019, avec une perspective d'atteindre 8,3 milliards en 2024 en raison d'une demande croissante sur la production et la qualité de l'eau, particulièrement dans les pays d'Asie, ainsi que la substitution des anciennes méthodes de production par les procédés membranaires, en particulier dans le domaine du dessalement de l'eau. Le marché est tenu par de grands producteurs comme DuPont (États-Unis) ou Toray (Japon), mais les acteurs industriels produisant ou intégrant des membranes sont nombreux de par le monde : cinq acteurs en France

(Aquasource, Suez, Véolia, Polymem, Novasep), une vingtaine en Europe (3M, X-Flow, Koch...), une quinzaine aux États-Unis (Pall, Dow...), de nombreux en Asie (Fujifilm...), avec de nouveaux acteurs apparaissant régulièrement.

Si les membranes peuvent être constituées de différents matériaux (métaux, céramiques, polymères), les membranes utilisées en traitement de l'eau, en particulier pour l'eau potable, sont faites principalement de polysulfone, poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), acétate de cellulose ou polyamide (voir *tableau*). Une vingtaine de polymères sont utilisés et autorisés par la Food and Drug Administration (FDA) pour produire de l'eau potable – l'autorisation par la FDA est capitale pour le marché américain et peut limiter ou retarder la mise sur le marché d'un nouveau produit. Les raisons de la sélection des matériaux de membrane sont diverses : l'eau potable est un produit à faible valeur ajoutée – les membranes en polymère sont nettement moins chères que celles en céramique –, les matériaux doivent résister aux nettoyages réguliers imposés par le fonctionnement des installations et, pour l'osmose inverse, seuls certains polymères sont utilisables du fait des mécanismes de séparation.

Les membranes sont classées en fonction de la taille de leurs pores et de la taille des objets qu'elles retiennent (*figure 1*).

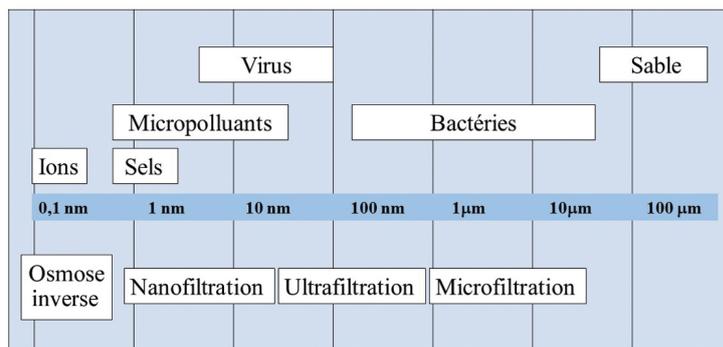


Figure 1 - Classification des membranes de filtration en fonction de la taille des pores et des objets retenus.

Le principe de filtration par membrane est basé sur la perméabilité de la membrane vis-à-vis des composants et du solvant. Plusieurs facteurs peuvent entrer en jeu :

- Le facteur stérique : la membrane agit comme un tamis et retient les objets dont la taille est plus élevée que la taille de ses pores ; c'est le processus majoritaire pour la rétention de suspensions colloïdales et de microorganismes (bactéries, virus, parasites colloïdes, polymères...).

- Le facteur électrostatique : la membrane retient les objets de charge opposée à sa charge de surface, typiquement des ions divalents ; ce facteur intervient également dans la rétention de colloïdes.

- Le facteur sorption/diffusion, qui concerne essentiellement les membranes denses, ne présentant pas de pores apparents. Ces membranes denses sont utilisées en séparation des gaz, de sels (dessalement de l'eau de mer) et de molécules organiques de petites tailles (nanofiltration en milieu solvant organique OSN, pervaporation). Les espèces sont transférées par un mécanisme de sorption/diffusion à trois étapes : sorption des espèces dans le polymère dense, diffusion vers l'autre face, désorption. Ce mécanisme est sélectif de deux points de vue : premièrement, l'utilisation d'un polymère ayant plus d'affinité pour une espèce via des interactions moléculaires permettra son transfert préférentiel. Par exemple, en pervaporation, l'utilisation de membranes en PVA hydrophile permet la séparation sélective d'eau et d'éthanol. Deuxièmement, la diffusion des espèces dans un polymère induit une sélectivité de diffusion. La diffusion est fonction des volumes libres et du mouvement des chaînes (donc des températures de transition vitreuse ou des réticulations). Les molécules diffusent dans les volumes libres d'autant plus rapidement que ces volumes sont grands et les chaînes souples. Ainsi, les élastomères sont plus perméables, mais moins sélectifs aux gaz que les polymères semi-cristallins. La conception de polymères intrinsèquement microporeux, associant un volume libre important mais dont la taille est maîtrisée et proche des molécules à séparer, est une voie très prometteuse en séparation de gaz (séparation CO_2/N_2 ou CO_2/CH_4) ou en filtration de solvant organique [1].

Structure d'une membrane polymère

Les membranes de filtration se composent de deux parties : la peau et la sous-couche poreuse (figure 2). La peau est la structure avec les tailles de pores et l'épaisseur les plus faibles (50 nm - OI à 1 000 nm - MF). C'est la partie sélective, dont le rôle est d'assurer la rétention des objets. La sous-couche poreuse (100 μm) a une porosité plus ouverte (macropores, mousse) ; son rôle est d'assurer la tenue mécanique de la membrane tout en évitant d'amener une trop grande résistance au transfert de l'eau. Dans le cas des membranes utilisées pour le dessalement de l'eau de mer, la peau de la membrane doit être dense pour retenir les ions (Na^+ , Cl^-) et ne laisser passer que les molécules d'eau.

Les membranes peuvent se présenter sous la forme d'une feuille plane (éventuellement sous forme de spirale) ou d'une fibre creuse (figure 2). La géométrie fibre creuse, d'un diamètre compris entre 0,3 et 1 mm, obtenue par extrusion, permet d'obtenir des unités de filtration très compactes (surfaces filtrantes de l'ordre de 1 000 m^2/m^3 et plus) [2].

Les polymères utilisés et leur mise en œuvre

Il existe plusieurs procédés d'élaboration de membranes polymères poreuses en fonction de la nature du polymère utilisé et des spécifications désirées. Au niveau industriel, elles sont toutes mises en œuvre suivant un procédé continu pour assurer des propriétés constantes au matériau final et la productivité nécessaire.

L'inversion de phase par changement de solvant

Héritée des technologies de production de films photographiques, il s'agit de mettre en forme un film de solution très concentrée de polymère dans un solvant organique (*N-N*-diméthylacétamide, *N*-méthylpyrrolidone, diméthylsulfoxyde), puis de le mettre au contact d'un non-solvant (typiquement de l'eau). L'échange rapide entre le solvant (généralement dipolaire aprotique) et l'eau (tous les deux miscibles) entraîne une précipitation du polymère qui passe

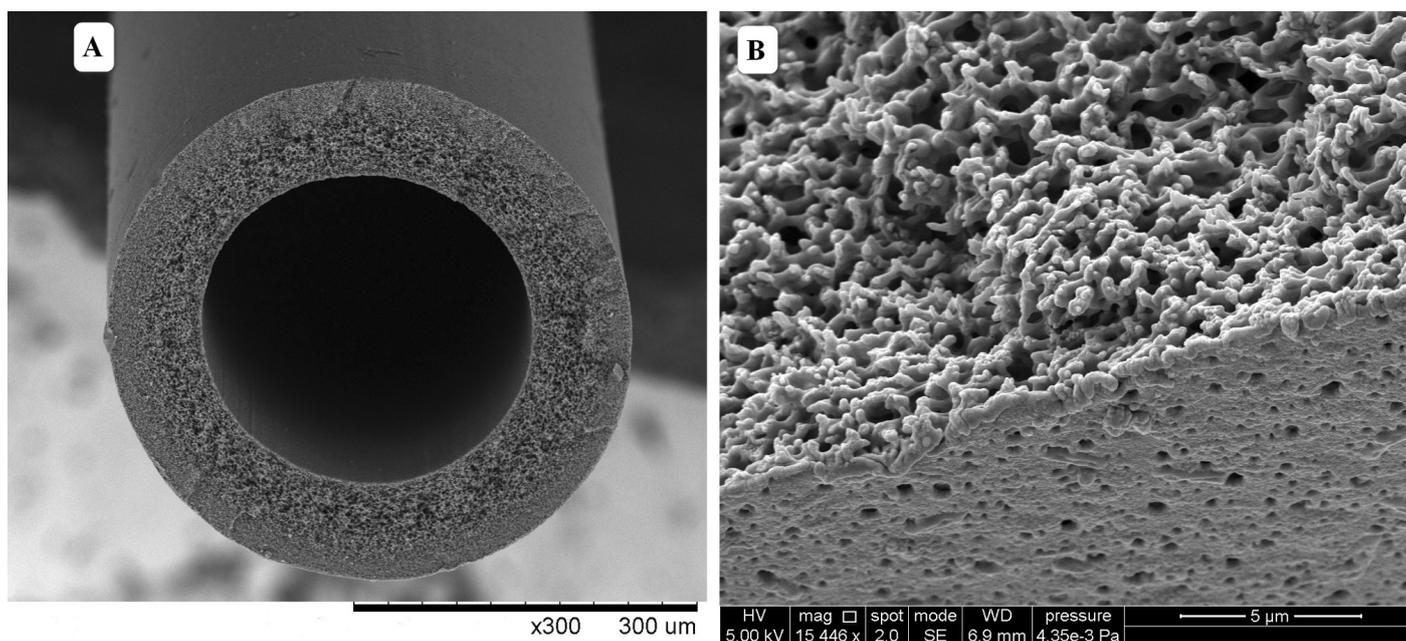


Figure 2 - Structure d'une membrane de microfiltration en polysulfone : a) fibre creuse ; b) membrane plane.

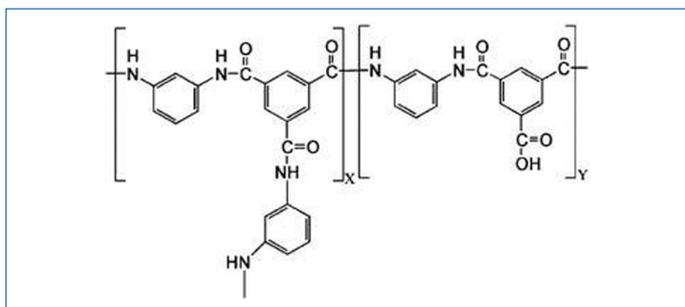


Figure 3 - Polyamide aromatique partiellement réticulé pour l'osmose inverse.

d'une phase solvatée pauvre en polymère à une phase solide riche en polymère en suivant un mécanisme de nucléation/croissance. Le procédé est très complexe, la solution de polymère étant non idéale car très concentrée (15 à 25 % massique) et les phénomènes mis en jeu étant nombreux et interdépendants [3]. Il permet après identification des paramètres (solvant, concentration, viscosité, température, humidité de l'air, géométrie de l'extrudeuse...) d'obtenir une membrane poreuse asymétrique. Un agent porogène (sel ou polymère hydrosoluble tel que le poly(oxyde d'éthylène) ou la poly(vinyl pyrrolidone)) permet éventuellement d'augmenter la porosité finale du matériau. Cette méthode est la principale utilisée pour la fabrication de membranes en polysulfone, acétate de cellulose ou en PVDF. Robuste une fois le procédé mis en place, elle a toutefois un impact écologique, consommant de l'eau et des solvants organiques. Elle permet l'obtention de pores dans une large gamme allant des volumes libres (membrane dense) jusqu'à des pores micrométriques, couvrant ainsi tous les procédés membranaires de filtration. À l'échelle du laboratoire, le changement de phase peut aussi être assuré par une évaporation du solvant, par le contact avec des vapeurs de non-solvant ou par l'abaissement de la température.

Étirement à l'état fondu

Il s'agit d'effectuer une traction lors du refroidissement d'un film polymère semi-cristallin à la sortie d'une extrudeuse. On obtient une membrane dont les pores, alignés avec la direction d'étirement, résultent de la rupture mécanique partielle des zones amorphes. Ce procédé est typiquement utilisé pour les membranes en polyéthylène, en polypropylène ou polytétrafluoroéthylène. Il a l'avantage d'être simple et économique et de ne pas utiliser de solvant, mais ne permet d'obtenir que des pores micrométriques. Ces matériaux sont connus du grand public sous la marque Gore-Tex® identifiant les vêtements imperméables mais respirants.

Polymérisation interfaciale

Les membranes utilisées pour le dessalement de l'eau de mer doivent laisser passer l'eau mais retenir les ions. La membrane est alors une membrane composite associant une première couche dense assurant la rétention des sels, synthétisée à la surface d'une membrane polymère de porosité élevée, elle-même déposée sur un support tissé ou non tissé. Le rôle des deux dernières couches est d'assurer la tenue mécanique de l'ensemble (afin de résister à des pressions transmembranaires de l'ordre de 50 à 100 bar). La couche dense doit être la plus fine possible (~ 50 nm) pour obtenir une perméabilité suffisante. Elle est obtenue par polymérisation interfaciale d'une diamine et d'un chlorure d'acide assurant éventuellement le rôle de réticulant (figure 3). La surface de la

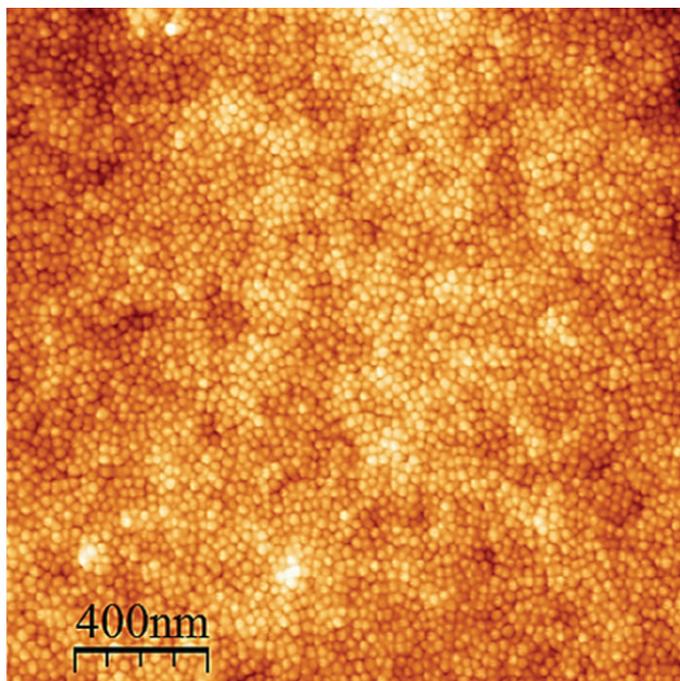


Figure 4 - Membrane nanostructurée obtenue par autoassemblage de micelles de copolymère à blocs de type ABA (PS-PSSNa-PS) (image AFM) [3].

membrane support joue le rôle de réservoir pour l'un des monomères (généralement le monomère hydrosoluble) et définit l'interface où se déroule la polymérisation. La formation rapide d'une couche polymère dense empêche le contact des réactifs, produisant ainsi une membrane de très faible épaisseur. Les propriétés de cette couche fine peuvent être modulées par la nature (hydrophilie, réactivité vis-à-vis des monomères) et la structure (porosité, rugosité) de la membrane support [4].

Le choix des amines et des chlorures d'acide est grand et les polymères industriellement utilisés sont souvent inconnus et/ou font l'objet d'une protection intellectuelle, mais on retrouve le plus souvent des amines aliphatiques ou aromatiques (pipérazine, *m*- et *p*-phénylènediamine) associées à des chlorures d'acides (chlorure de trimésyle, chlorure d'isophthaloyle) [4].

Auto-assemblage de copolymères ou d'émulsions

Les méthodes classiques exposées plus haut ne permettent pas de contrôler finement la taille et la distribution de la taille des pores. Les nouvelles techniques de polymérisation contrôlée ont permis d'accéder à des copolymères à blocs. Ces copolymères possèdent des propriétés qui en font des objets particulièrement intéressants en ingénierie macromoléculaire. De par la présence de blocs immiscibles aux propriétés antagonistes (poly(styrène-*b*-2-vinylpyridine), poly(styrène-*b*-butadiène)), ils permettent de modifier les propriétés d'un matériau (charge, hydrophilie...) ou de rendre compatibles des matériaux différents. Leurs propriétés d'auto-assemblage ont permis d'obtenir des matériaux structurés, voire nanostructurés. L'utilisation de copolymères a permis d'obtenir des membranes isopores nanostructurées ainsi que des membranes sensibles à des stimuli extérieurs comme le pH ou la pression. L'idée est de tirer profit des différentes structures qui apparaissent lors de la ségrégation de phase de copolymères à blocs [5] (figure 4).

Des phases lamellaires, hexagonales ou bicontinues peuvent alors être finement ajustées en jouant sur la composition,

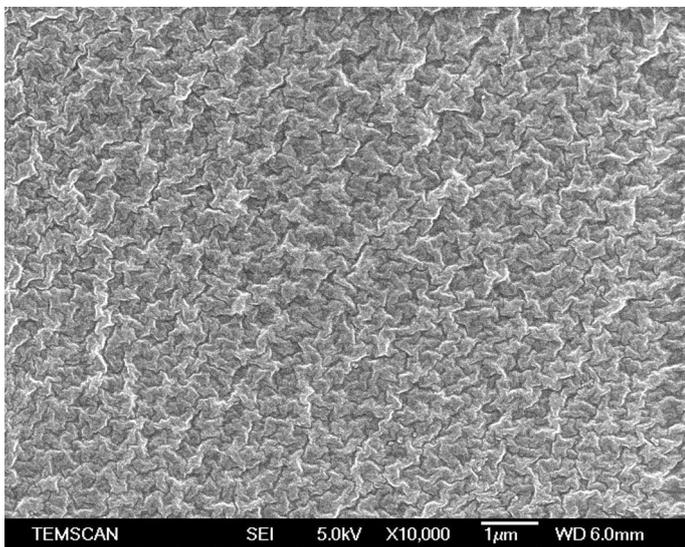


Figure 5 - Nanostructuration par polymérisation d'une microémulsion bicontinue de monomères acrylates.

la nature et la taille de chaque bloc. L'extraction d'une des deux phases sacrificielles laisse alors apparaître un volume nanoporeux ou une nanostructure en surface. Des membranes de polystyrène mésoporeux ont par exemple été obtenues à partir de film auto-organisé de copolymère poly(styrène)-poly(lactide), la phase lactide étant retirée par hydrolyse basique, laissant alors un espace libre qui constituera la porosité de la membrane [6]. Alors que ce procédé demande l'établissement de l'équilibre thermodynamique, V. Peineman a obtenu une membrane isoporeuse et nanostructurée à base de poly(styrène-*b*-méthacrylate de méthyl) en combinant l'auto-assemblage et l'inversion de phase. Cette méthode permet aussi d'amener des propriétés spécifiques à la membrane comme une réponse au pH ou à la lumière [7].

Sur le même principe, des membranes possédant des structures microporeuses ont été obtenues par polymérisation d'une microémulsion bicontinue (figure 5) [8].

Modification de surface

Le développement d'une membrane est un processus long en raison du caractère multifactoriel de son élaboration. Bien qu'étant un élément vital, l'eau n'en demeure pas moins un produit à très faible valeur ajoutée, le coût d'un m³ d'eau avoisinant l'euro alors que le prix du plus simple des produits chimiques comme l'ammoniac est supérieur à 100 euros/tonne. Une stratégie d'amélioration des membranes consiste à modifier la surface d'une membrane déjà disponible commercialement afin de diminuer le coût de développement tout en lui conférant des propriétés spécifiques.

Le point limitant de la filtration membranaire est le colmatage de la membrane suite à l'accumulation à sa surface de la matière à filtrer. Des lavages périodiques permettent de retrouver les propriétés initiales de la membrane, mais ils sont coûteux en temps et en produits. La stratégie consiste alors à diminuer l'affinité de la surface de la membrane pour la matière en suspension, en particulier les protéines. Il est actuellement admis, sans que les causes en soient parfaitement élucidées, que l'augmentation de l'hydrophilie de la surface diminue le colmatage. Une première approche pour augmenter l'hydrophilie de surface consiste à ajouter à la formulation des polymères hydrophiles comme le poly(éthylène glycol) ou la poly(vinyl pyrrolidone). Ces polymères migrent en surface, augmentant l'hydrophilie de la membrane, mais comme ils sont hydrosolubles ou sensibles aux étapes de nettoyage, ils finissent par disparaître au cours de l'utilisation de la membrane. L'utilisation des copolymères à blocs hydrophile/hydrophobe permet d'ancrer durablement la partie hydrophobe dans la structure de la membrane, la partie hydrophile assurant l'hydrophilie à la surface, comme dans la membrane en PVDF NEOPHIL[®] récemment développée par la société Polymem en partenariat avec Arkema et le milieu académique [9].

Le greffage par photo-polymérisation UV de polymères hydrophiles (poly(acide acrylique), poly(styrène sulfonate)) à la surface de la membrane (figure 6) permet de modifier durablement la surface d'une membrane grâce à la création de liaisons covalentes entre le matériau membranaire et le

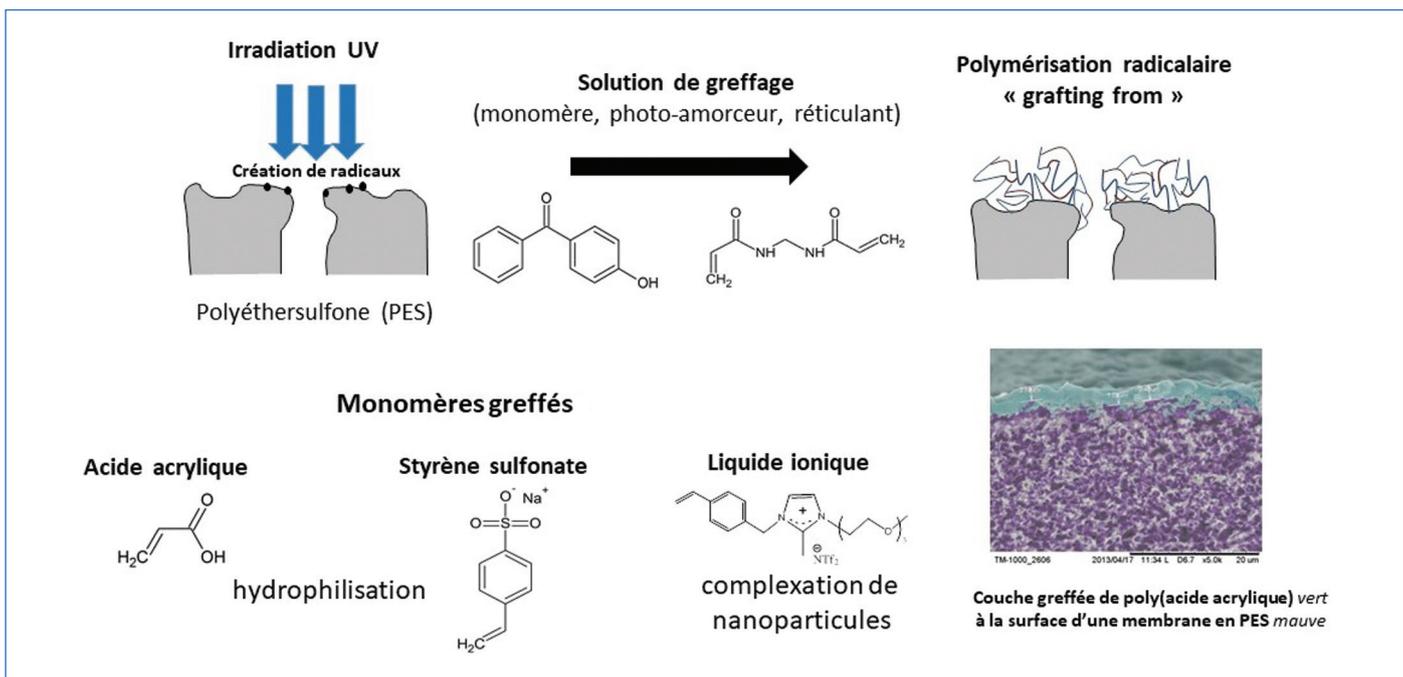


Figure 6 - Principe de la modification de surface membranaire par photo-polymérisation.

polymère greffé. L'irradiation de la surface de la membrane produit des radicaux (rupture homolytique de chaîne, activation de groupe chimique chromophore) qui pourront amorcer une polymérisation radicalaire d'une solution de monomère déposée à la surface. Cette méthode est particulièrement adaptée aux polymères photosensibles comme les poly(arylsulfone)s. Les différents paramètres opératoires (concentration en monomère, longueur d'onde, intensité et durée du rayonnement, porosité de la membrane support) permettent un contrôle fin des propriétés de la couche greffée sans altérer la structure interne de la membrane. La porosité de la couche greffée peut être ajustée en utilisant des monomères réticulants. Elle permet aussi de diminuer la taille des pores de surface en les comblant partiellement, permettant une meilleure rétention au détriment toutefois de la perméabilité [10]. La couche greffée peut servir de structure hôte pour accueillir des additifs comme des nanoparticules pour conférer à la membrane de nouvelles propriétés (photo-réactivité, catalyse, sélectivité au gaz).

Une voie alternative au greffage consiste à déposer des multicouches de polyélectrolytes (poly(acide acrylique), poly(allylamide hydrochloride)) en appliquant la technique de dépôt de multicouches (« layer by layer »). L'ordre et la nature des couches permettent de contrôler les propriétés de la surface. Ces couches peuvent aussi servir de dépôt sacrificiel, permettant de capturer les particules à filtrer puis de retirer les multicouches, dans lesquelles les particules sont agglomérées, sous l'action d'un stimuli (pH, force ionique) [11].

Vers des procédés d'élaboration respectueux de l'environnement

Bien qu'étant une réponse aux problématiques environnementales, l'impact même des membranes polymères n'est pas nul en termes d'utilisation de composés toxiques (notamment de solvants organiques comme la *N*-méthylpyrrolidone, le diméthylacétamide ou le diméthylformamide), de consommation d'énergie et de dégagement de CO₂. L'industrie des membranes produit chaque année autour de 50 milliards de litres d'eau contaminée avec des solvants organiques dont certains seront bientôt interdits ; il y a donc nécessité de leur trouver une alternative moins toxique. Le DMSO est le solvant organique qui fait l'objet du plus grand nombre d'études avec le glycéryl triacétate et le PolarClean (méthyl-5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate), ainsi que le CyreneTM (dihydrolévoglucosénone) [12]. Le remplacement des polymères issus du pétrole par des polymères biosourcés accompagne le plus souvent cette démarche. Un procédé d'élaboration de membrane à base d'acétate de cellulose et de solvants biosourcés (méthyl lactate, glycérol) a été mis au point pour démontrer la possibilité d'obtenir des membranes par cette voie [13].

La stratégie pour relever ce défi suit les principes de la chimie verte et passe ainsi par l'utilisation de solvants verts et de composés moins toxiques, la diminution des déchets lors des étapes de production, et l'utilisation de polymères biosourcés éventuellement biodégradables. Les résultats les plus prometteurs ont été obtenus avec le poly(acide lactique), grâce à sa bonne solubilité dans les solvants organiques non polaires, mais de nombreux autres polymères comme le chitosan, la cellulose, le poly(butylène succinate) ou les poly(hydroxyalkanoate)s ont fait l'objet d'études. Ces polymères permettent l'élaboration de

membranes (essentiellement de microfiltration) mais nécessitent souvent l'utilisation d'adjuvants (argile, nanoparticule, polymère) pour renforcer une faible tenue mécanique [14]. Ces membranes ne peuvent pas être obtenues avec la même productivité que celle des membranes en polymères classiques. Cependant, en prenant en compte les impacts globaux de la fabrication de membranes d'ultrafiltration et de leur utilisation en traitement d'eau, l'impact principal est de loin la consommation d'énergie, et donc les émissions de gaz à effet de serre, du procédé utilisant la membrane [15]. Les impacts environnementaux de la fabrication apparaissent alors négligeables sauf à considérer des impacts locaux. L'utilisation extensive des membranes (i.e. avec de grandes surfaces) ou l'élaboration de membranes durables plus perméables, éventuellement en augmentant les impacts locaux, sont les voies de réduction des impacts environnementaux.

Les nouveaux défis

Les membranes polymères ont pris toute leur place dans les différents procédés de séparation pour le traitement de l'eau ou d'effluents complexes industriels. Les nouveaux axes de recherche portent sur les nouveaux défis environnementaux, en particulier la rétention des micropolluants [16-17] ou des microplastiques [18]. Ces composés ont en commun leur faible dimension associée à de très faibles concentrations dans des milieux complexes. Les membranes polymères pourraient d'ores et déjà répondre à ces problématiques, mais les coûts et les conditions de fonctionnement sont encore loin d'être optimaux. Les solutions passeront, pour la partie traitement de cette pollution, par l'ingénierie de nouveaux matériaux et de nouveaux procédés [19]. La production même des membranes, basée sur des procédés robustes et bien établis, doit évoluer vers une approche plus respectueuse de l'environnement en termes de nocivité des produits utilisés, d'empreinte carbone et de recyclabilité. La limitation des performances des membranes reste leur tendance à se colmater durant leur fonctionnement, la matière filtrée (organique ou biologique) s'accumulant à la surface. Des lavages fréquents sont alors nécessaires, entraînant un surplus du coût énergétique et un vieillissement prématuré de la membrane au contact des produits de lavage (chlore, ozone, bases...). La recherche reste donc très active dans ce domaine, faisant appel à des procédés de traitement de surfaces innovants comme la modification par plasma ou la mise en place de stratégies biomimétiques comme le greffage de molécules naturelles (vanilline) inhibant le développement de biofilm ou l'incorporation d'aquaporine (protéines fonctionnant comme un canal sélectif à l'eau) pour mimer les membranes cellulaires (membrane commerciale développée par la société danoise Aquaporin) [20]. Le futur des membranes sera bien sûr étroitement lié au développement de nouveaux matériaux polymères, en particulier en termes de réduction des impacts environnementaux, mais le passage du laboratoire vers la production industrielle sera dépendant de la capacité à produire ces nouveaux matériaux à grande échelle (ex : la diminution drastique de la production d'acétate de cellulose suite au déclin de la photographie argentique entraîne son abandon progressif comme matériau membranaire).

Enfin, devenus la référence pour le traitement de l'eau, les procédés membranaires pourraient apporter des solutions

dans de nombreux domaines nécessitant une étape de séparation. Les résultats obtenus par des membranes polymères catalytiques laissent par exemple entrevoir des gains de productivité très élevés par rapport au procédé classique, en permettant de réaliser en une étape la réaction et la séparation [21].

[1] S. Zhou, Y. Zhao, J. Zheng, S. Zhang, High-performance functionalized polymer of intrinsic microporosity (PIM) composite membranes with thin and stable interconnected layer for organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, **2019**, 591, 117347.
[2] J.-C. Remigy, S. Desclaux, Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules, *Techniques de l'Ingénieur*, J2791 v1, **2007**; D. Bouyer, C. Faur, C. Pochat, Procédés d'élaboration de membranes par séparation de phases, *Techniques de l'Ingénieur*, J2799 v1, **2011**.
[3] S. Nehache, M. Semsarilar, A. Deratani, D. Quemener, Negatively charged porous thin film from ABA triblock copolymer assembly, *Polymers*, **2018**, 10, 733.
[4] F. Liu *et al.*, A review: the effect of the microporous support during interfacial polymerization on the morphology and performances of a thin film composite membrane for liquid purification, *RSC Adv.*, **2019**, 9, p. 35417-28.
[5] A.S. Zalusky *et al.*, Mesoporous polystyrene monoliths, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, p. 1519-20.
[6] D. Grande, J. Penelle, P. Davidson, I. Beurroies, R. Denoyel, Functionalized ordered nanoporous polymeric materials: from the synthesis of diblock copolymers to their nanostructuring and their selective degradation, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2011**, 140, p. 34-39.
[7] S. Nunes, A. Behzad, K. Peinemann, Self-assembled block copolymer membrane: from basic research to large-scale manufacturing, *J. Mater. Res.*, **2013**, 28, p. 2661-65.
[8] F.J.E. Sanz, J.-F. Lahitte, J.-C. Remigy, Membrane synthesis by microemulsion polymerisation stabilised by commercial non-ionic surfactants, *Desalination*, **2006**, 199, p. 127-129.
[9] Espenan *et al.*, Copolymère à blocs amphiphile et son utilisation pour la fabrication de membranes polymères de filtration, Brevet FR 3003257 (A1) - WO 2014139977 (A1), **2014**.
[10] A. Akbari, S. Desclaux, J.-C. Rouch, P. Apte, J.-C. Remigy, New UV-photografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents, *J. Membr. Sci.*, **2006**, 286, p. 342-350.

[11] S. Ilyas, R. English, P. Aïmar, J.-F. Lahitte, W.M. de Vos, Preparation of multifunctional hollow fiber nanofiltration membranes by dynamic assembly of weak polyelectrolyte multilayers, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, **2017**, 533, p. 286-295.
[12] C.A. Carner, C.F. Croft, S.D. Kolev, M.I. Almeida, Green solvents for the fabrication of polymer inclusion membranes (PIMs), *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, 239, 116486.
[13] Y. Medina-González, P. Aïmar, J.-F. Lahitte, J.-C. Remigy, Towards green membranes: preparation of cellulose acetate ultrafiltration membranes using methyl lactate as a biosolvent, *Int. J. Sustain. Energy*, **2011**, 4, p. 75-83.
[14] F. Galiano *et al.*, Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications, *J. Membr. Sci.*, **2018**, 564, p. 562-586.
[15] F. Prézéus, D. Chabni, L. Barna, C. Guigui, J.-C. Remigy, A metrics-based approach to preparing sustainable membranes: application to ultrafiltration, *Green Chem.*, **2019**, 21, p. 4457-69.
[16] N. Khanzada *et al.*, Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: a review, *J. Membr. Sci.*, **2020**, 598, 117672.
[17] Y. Lan, C. Coetsier, C. Causserand, K. Groenen Serrano, Feasibility of micropollutants treatment by coupling nanofiltration and electrochemical oxidation: case of hospital wastewater, *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2015**, 13, p. 153-159.
[18] T. Poerio, E. Piacentini, R. Mazzei, Membrane processes for microplastic removal, *Molecules*, **2019**, 24, 4148.
[19] S.P. Nunes *et al.*, Thinking the future of membranes: perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes, *J. Membr. Sci.*, **2020**, 598, 117761.
[20] A.G. Fane, R. Wang, M.X. Hu, Synthetic membranes for water purification: status and future, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 3368-86.
[21] Y. Gu *et al.*, Catalytic membrane reactor for Suzuki-Miyaura C-C cross-coupling: explanation for its high efficiency via modeling, *AIChE J.*, **2017**, 63, p. 698-704.

Jean-François LAHITTE, maître de conférences, et Jean-Christophe REMIGY, professeur des Universités, Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS UMR 5503, INPT, UPS, Toulouse.

*lahitte@chimie.ups-tlse.fr ; remigy@chimie.ups-tlse.fr

Congrès SCF2021

28 - 30 juin 2021

Cité des Congrès de Nantes

Chimie, Lumière, Couleur

Week-end Grand Public
au Muséum de Nantes : 26-27 juin 2021

www.scf2021.fr | contact@scf2021.fr

- Ouverture des inscriptions fin novembre 2020
- Date limite de soumission : 15 février 2021