

## De l'ultrafiltration à la microfiltration par les procédés à membranes \*

par P. Aptel

(Laboratoire de chimie-physique macromoléculaire, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex)

Au cours des vingt dernières années, de très nombreuses recherches ont été menées dans le domaine des procédés à membranes. Les progrès réalisés ont permis, en particulier, de synthétiser de nouvelles barrières bien adaptées pour l'ultrafiltration et la microfiltration. L'objectif de notre exposé est de montrer la diversité des ultrafiltres et des microfiltres actuellement disponibles.

### 1. Membranes et procédés : quelques définitions

Une membrane *semi-perméable* peut être définie comme une zone de discontinuité située entre deux phases homogènes. Une telle paroi, qui peut donc être solide, liquide ou même gazeuse doit opposer une inégale résistance au transfert des espèces chimiques moléculaires ou ioniques \*\* qui ont tendance à migrer d'une phase à l'autre (Figure 1).

Le transport sélectif au sein de la phase membranaire peut être induit par diverses forces correspondant à une variation d'un ou plusieurs paramètres intensifs d'énergie entre les deux milieux que sépare la membrane. Ces variations d'intensité peuvent correspondre par exemple à une dissymétrie de potentiel chimique, à une différence de potentiel électrique, de température ou de pression.

L'intérêt des procédés à membrane découle très simplement de ce qui précède : la séparation de deux espèces peut être effectuée à la température ambiante et sans changement de phase. Ceci ne peut être qu'avantageux du point de vue énergétique par rapport à des procédés classiques comme la distillation.

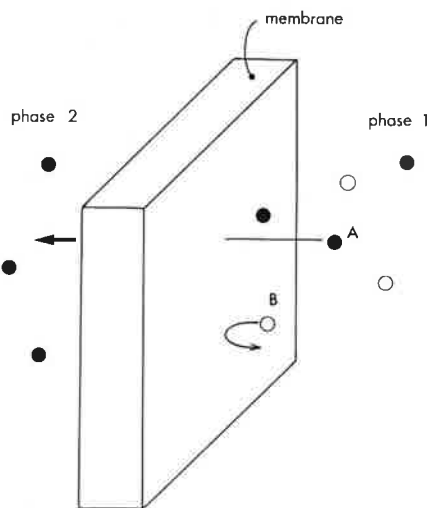


Figure 1.

Force : gradient de potentiel chimique ou électrique, pression, température, etc...

Intérêt : permet la séparation des espèces A et B sans changement de phase.

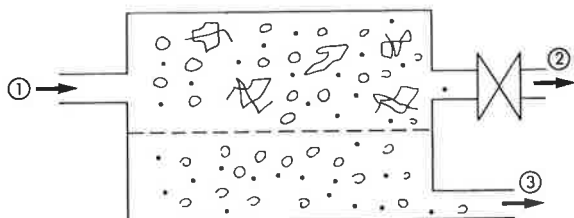
#### 1.1. De l'ultrafiltration à la microfiltration

Si l'on désire éliminer d'une solution des macromolécules qui y sont dissoutes, on fera appel à l'*ultrafiltration*. L'opération consiste à

\* Conférence prononcée dans le cadre des Journées européennes de la filtration et de la séparation, 16-18 novembre 1976 à Paris.

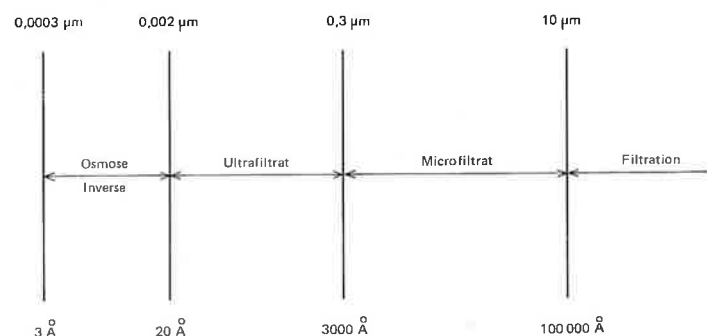
\*\* Les membranes cationiques (ou anioniques) capables de transférer sélectivement les anions (ou les cations) sont désignées par le terme général de membranes semi-perméables.

forcer le mélange par l'application d'une surpression de quelques bars à travers une membrane semi-perméable (ou ultrafiltre) possédant une microstructure suffisamment fine (Figure 2). On obtiendra un perméat (ou ultrafiltrat) débarrassé des macromolécules. Celles-ci se trouveront concentrées dans le rétentat.

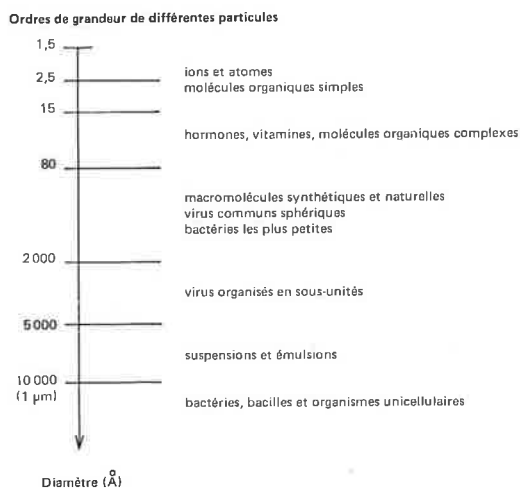


**Figure 2.**  
**Principe de l'ultrafiltration.**  
1, Alimentation, 2, rétentat, 3, perméat.  
● Ions, ○ eau, ☒ macromolécule.

Lorsque le mélange n'est plus homogène, mais contient des grains fins en suspension, le même procédé peut être utilisé. On parlera alors de *microfiltration* et de *microfiltre*.



$$1 \text{ \AA} = 10^{-4} \mu\text{m} = 10^{-7} \text{ mm}$$



**Figure 3.**

## 2. Quelques récents progrès dans la synthèse des membranes

### 2.1. Membranes de microfiltration

La première membrane véritablement isoporeuse et contenant des pores parfaitement cylindriques a été synthétisée par Thiele (7) il y a plus de vingt ans. La préparation consiste à gélifier progressivement une solution d'un polyelectrolyte (acide alginique, carboxy-cellulose ou polyéthylèneamine) à l'aide d'une solution d'électrolytes. Bien qu'il soit possible de renforcer les qualités mécaniques de la membrane, ces dernières restent médiocres.

Ce sont les filtres Millipore qui, commercialement, apparurent les premiers sur le marché. Ils sont préparés à partir d'ester de cellulose

La définition de l'ultrafiltration et de la microfiltration est donc liée à celle des milieux homogènes et hétérogènes. Ces derniers se différencient généralement en observant la solution au microscope optique. La limite de  $0,3 \mu\text{m}$  qui est celle du pouvoir de résolution des appareils usuels est donc retenue pour distinguer les deux procédés à membrane (Figure 3).

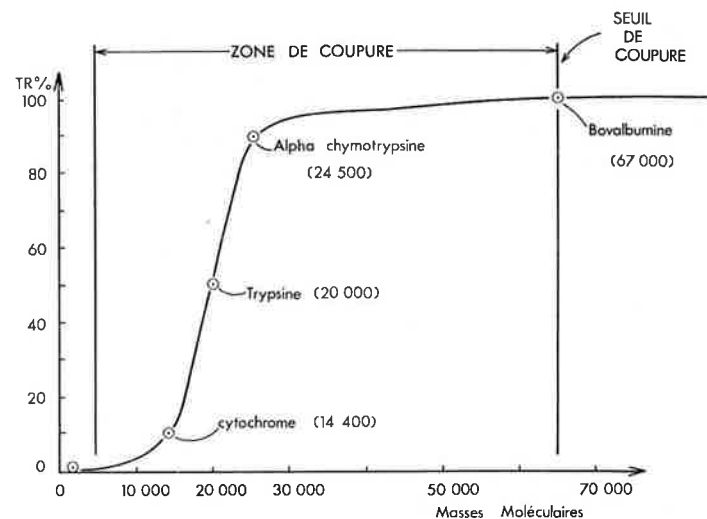
Si elle est arbitraire, cette limite de  $0,3 \mu\text{m}$  rend compte néanmoins des propriétés différentes des particules dont la taille se situe de part et d'autre de cette valeur. Au-dessus de  $0,3 \mu\text{m}$ , les particules que l'on cherche à isoler sont sensibles aux forces de gravité et sont peu déformables. Au contraire les espèces en solutions sont sensibles aux phénomènes de diffusion et sont susceptibles de se déformer sous l'effet des forces de cisaillement à l'intérieur des pores de la membrane.

### 1.2. Ultrafiltres et microfiltres

Alors qu'un filtre peut être caractérisé par son *seuil d'arrêt absolu* cette donnée n'est pas suffisante pour décrire les ultrafiltres. En effet la dispersion des ouvertures de pores liée à la déformabilité des solutés rend impossible la définition d'une coupure franche. Généralement une espèce donnée ne sera donc que partiellement retenue et l'on exprimera le résultat obtenu par le *taux de rejet* TR :

$$TR (\%) = \left(1 - \frac{C_u}{C_o}\right) 100, \quad C_o : \text{concentration en soluté du liquide à traiter}, \quad C_u : \text{concentration en soluté de l'ultrafiltrat.}$$

Les ultrafiltres sont alors caractérisés par leur *zone de coupure* (Figure 4) qui délimite la gamme des masses moléculaires qui sont retenues partiellement c'est-à-dire dont les taux de rejet sont respectivement de 0 à 100 %. Le *seuil de coupure* qui correspond à la masse moléculaire au-delà de laquelle les espèces sont totalement arrêtées (TR = 100 %) est également utilisé pour comparer les membranes. La dimension des particules à arrêter conditionne donc la microstructure que doit posséder la membrane. On a recherché à la fois à augmenter le nombre de pores (débit élevé) et à diminuer la dispersité de leurs ouvertures (sélectivité élevée). Nous allons examiner dans la suite quelques exemples de membranes pour illustrer la diversité des techniques mises en œuvre pour obtenir des structures microporeuses bien définies. Des revues générales récentes pourront être consultées pour obtenir des renseignements plus complets sur les membranes d'ultrafiltration et de microfiltration actuellement disponibles (1 à 6).



**Figure 4.**

**Zone et seuil de coupure (membrane Pellicon PSED 25 000).**

ou de polymères chimiquement plus résistants (polymères fluorés) selon un procédé qui n'est pas connu. La dimension des pores peut être ajustée avec une grande précision (8) (souvent supérieure à 10 %) bien que la microstructure de la membrane soit dans ce cas comparable à celle d'une éponge (Figure 5).

Un autre exemple de membranes isoporeuses est celui des membranes Nucleopore (9) à base de polycarbonate (Figure 6). Un film de polymère initialement dense est irradié à l'aide de fragments de fission d' $^{235}\text{U}$ . La trace laissée par la trajectoire de chaque particule donne naissance à un pore après traitement à la soude. Afin d'éviter la superposition des pores qui entraînerait une polydispersité du diamètre

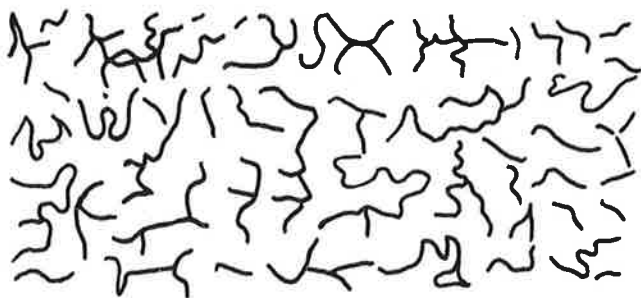


Figure 5.

Schéma d'un filtre écran type « Millipore ».

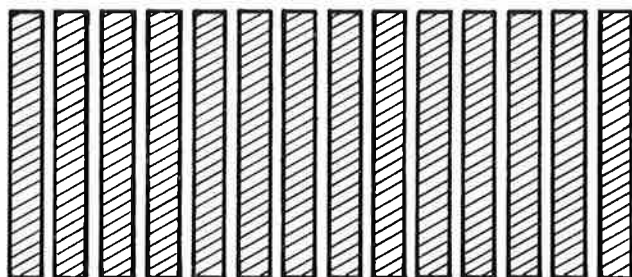


Figure 6.

Schéma d'un filtre écran type « Nucleopore ».

des ouvertures créées à la surface, le nombre de pores et donc la porosité des membranes sont limités (porosité d'environ 10 % contre 80 % pour les membranes Millipore). Cependant comme les pores sont des capillaires parfaitement rectilignes et que la membrane est de faible épaisseur (10  $\mu\text{m}$  contre 120  $\mu\text{m}$  pour les membranes Millipore) le débit des deux types d'écran est équivalent (pour l'eau pure : 300  $\text{m}^3/\text{j} \cdot \text{m}^2$  sous 1 bar).

Une autre méthode utilisée pour obtenir des microfiltres isoporeux consiste à modifier la morphologie de polymères cristallins en soumettant un film à des tensions bien définies. Les membranes Celgard en sont un exemple (10). Elles sont formées à partir de polypropylène. Au cours de l'extrusion du polymère, les lamelles microcristallines en formation se placent parallèlement les unes aux autres. Le film ainsi obtenu est étiré. Au cours de cette opération, les lamelles sont écartées les unes des autres pour donner naissance à une structure poreuse très caractéristique (Figure 7). Les pores formés sont rectangulaires et du fait de leur taille (0,2  $\times$  0,02  $\mu\text{m}$ ), cette membrane peut être aussi classée dans la catégorie des ultrafiltres.

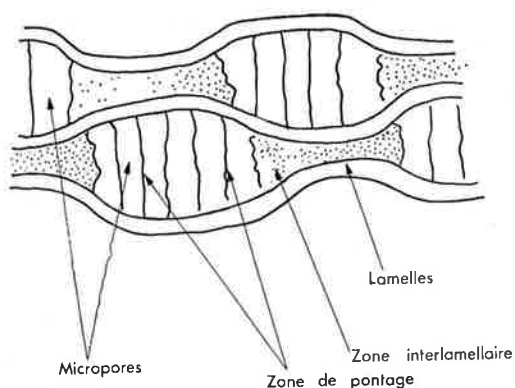


Figure 7.

Schéma d'un filtre écran type « Celgard » (d'après H. S. Bierenbaum et M. L. Druin et coll., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1974, 13, 2).

## 2.2. Membranes d'ultrafiltration

Dans le domaine de l'ultrafiltration, c'est la découverte des membranes anisotropes (ou asymétriques) qui a permis le développement récent de ce procédé. Ces ultrafiltres sont constitués de deux couches superposées :

- une fine peau dense semi-perméable de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur,
- une couche support très poreuse et épaisse : 100 à 200  $\mu\text{m}$ .

Les premières membranes de ce type ont été synthétisées par Loeb et Souriradjian (11). A base d'acétate de cellulose, elles étaient destinées au dessalement de l'eau par le procédé d'osmose inverse. De légères modifications ont été apportées à la méthode de préparation initiale afin d'obtenir des parois plus poreuses adaptées à l'ultrafiltration. La préparation s'effectue selon le principe suivant (12) :

- une solution concentrée d'acétate de cellulose est coulée sur une plaque de verre. On laisse s'évaporer le solvant quelques instants. Il en résulte la formation d'une couche superficielle beaucoup plus concentrée en polymère que le reste de la solution. Le départ d'une quantité suffisante de solvant entraîne la précipitation de cette couche qui va former la peau dense de la membrane,
- le film est ensuite immergé avec son support dans un bain d'eau froide. En même temps que le solvant continue à quitter la solution, l'eau diffuse à travers la peau et va provoquer la coagulation progressive du polymère. Les chaînes d'acétate de cellulose se trouvant relativement éloignées les unes des autres au moment de leur précipitation, la sous-couche ainsi formée sera très poreuse,
- un traitement thermique approprié permet de stabiliser la microstructure de la membrane.

L'acétate de cellulose présente certains inconvénients : il résiste mal aux attaques bactériennes, à la température et ne peut être utilisé que dans un domaine étroit de pH. Ces raisons ont poussé un grand nombre de fabricants à mettre au point des membranes à base de polymères synthétiques. Ce sont surtout les pellicules formées en associant deux polyélectrolytes de charges opposées qui concurrencent actuellement les ultrafiltres en acétate de cellulose. Le principe de fabrication de ces membranes en « polyélectrolytes complexes » est analogue à celui décrit pour l'acétate de cellulose.

De nombreux autres ultrafiltres en polymère synthétique sont apparus très récemment sur le marché. Ils sont à base de polysulfone, de polyamide, d'acrylonitrile, etc., et permettent de répondre aux exigences de plus en plus variées des utilisateurs. On trouve également deux catégories de membranes en matière minérale, les unes à base d'oxyde graphitique, les secondes en verre. Le tableau 1 présente la liste des ultrafiltres actuellement commercialisés.

Tableau 1.

Membranes ultrafiltrantes actuellement commercialisées.

Nature	Désignation (2)	Forme géométrique (1)	Fabricant
Acétate de cellulose (ou dérivés cellulosiques)	H.F.A.	T	Abcor
	A.R.	P	D.D.S.
	H.F.U.	F.C.	Dow
	H.F.U.	P	Kalle
	P.S.	P	Millipore
	S.E.P.A.	P	Osmonics
	S.E.P.A.	T	Patterson Candy
	S.M.	P	Sartorius
Polyélectrolytes complexes	U.M.	P	Amicon
	Iris	P	Rhône-Poulenc
Polysulfone	P.T.	P	Millipore
	P.S.	P	Osmonics
Autres polymères	Iopor	P	Door Oliver
	P.M., X.M., H.F.	P et F.C.	Romicon
	B.M., B.H.F.	P et F.C.	Berghof
Minérales	Urcasep	T	Union Carbide
	Vycor	P et T	Corning Glass Works

(1) T : tubulaire ; P : plane ; F.C. : fibres creuses.

(2) Chaque sigle correspond à plusieurs membranes qui se distinguent par une sélectivité différente. Les membranes ont un seuil de coupure qui varie de 500 à 100 000. La majorité d'entre elles ont un seuil de coupure d'environ 20 000. Les débits se situent entre 400 et 20 000  $\text{l}/\text{j} \cdot \text{m}^2$  sous 2 bars pour l'eau pure.

### 3. Vers de nouvelles applications de la microfiltration et de l'ultrafiltration

#### 3.1. Microfiltration tangentielle

L'utilisation des membranes microfiltrantes pour la rétention de particules dont la taille se situe entre 0,1 et 5  $\mu\text{m}$  environ, pourrait se généraliser dans un avenir proche. Le procédé actuel présente en effet deux inconvénients majeurs. Le premier est le colmatage rapide des filtres en profondeur, le second est la contamination possible du filtrat et du solide récupéré par les auxiliaires de filtration.

A condition de faire circuler la suspension tangentiellement à la membrane (comme en ultrafiltration) pour éviter l'accumulation des particules à la surface du microfiltre (Figure 8) cette nouvelle méthode a trois avantages :

- le média filtrant ne se colmate plus ou beaucoup moins qu'un filtre en profondeur,
- les forces de cisaillement, dues au flux tangentiel, évitent la formation d'un gâteau. De ce fait, le débit de filtration peut atteindre une valeur 100 fois supérieure à celle observée dans le cas du procédé classique (13),
- les auxiliaires de filtration ne sont plus indispensables.

La microfiltration tangentielle exige cependant l'utilisation de membranes microporeuses dont le prix est supérieur à celui des média filtrants classiques. D'autre part, une dépense énergétique supplémentaire est nécessaire pour faire circuler la suspension.

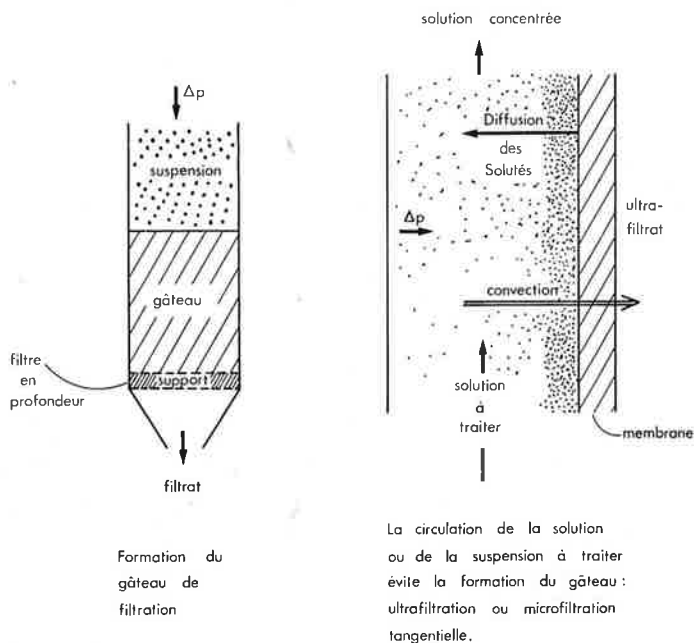


Figure 8. Comparaison entre filtration et microfiltration tangentielle.

#### 3.2. Ultrafiltration et complexation

De très nombreuses applications de l'ultrafiltration sont apparues ces dernières années, ou sont actuellement à l'étude (6, 14, 15, 16).

#### Bibliographie

- (1) S. T. Hwang et K. Kammermeyer, *Membranes in separations*, John Wiley and Sons, New York, 1975.
- (2) R. E. Kesting, *Synthetic polymeric membranes*, McGraw-Hill, New York, 1971.
- (3) A. Maurel, *Osmose inverse et ultrafiltration*, Techniques de l'ingénieur, J 2790-J 2794, Paris, 1974.
- (4) J. Néel, *Les membranes artificielles*, La Recherche, 1974, 41, 33.
- (5) J. N. Petit, *Microfiltration et eau pour cosmétiques*, *Spectra 2000*, 1974, 23, 34.
- (6) P. Aptel et Q. T. Nguyen, *Récents progrès en ultrafiltration*, *Spectra 2000*, à paraître.
- (7) H. Thiele, *Brevet allemand 1011853*, 11 juillet 1957.
- (8) Millipore, *Filtration stérilisante des volumes réduits*, Rapport d'application AR-11.
- (9) M. C. Porter, *Filtration/separation : selecting the right membrane*, *Chem. Eng. Prog.*, 1975, 71, n° 12, 55.
- (10) H. S. Bierenbaum, R. B. Isaacson, M. L. Bruin et S. G. Plovan, *Microporous polymeric films*, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1974, 13, 2.

Parmi celles-ci, l'élimination par ultrafiltration de petits solutés organiques solubles pourrait devenir une technique de choix pour résoudre certains problèmes de pollution. Si de plus le complexant choisi est sélectif pour une espèce donnée, le procédé peut être utilisé pour effectuer des séparations.

Comme exemple, nous citerons le traitement des effluents contenant de l'iode radioactif. En effet, l'iode peut se fixer sur l'amylose pour former un complexe du type canal. A condition que la concentration en polymère soit suffisante (4 g par gramme d'iode), la rétention de l'halogène par ultrafiltration est totale. Le rétentat après traitement au thiosulfate peut être à nouveau ultrafiltré pour donner un perméat constitué par une solution concentrée d'iode. Dans ce cas particulier

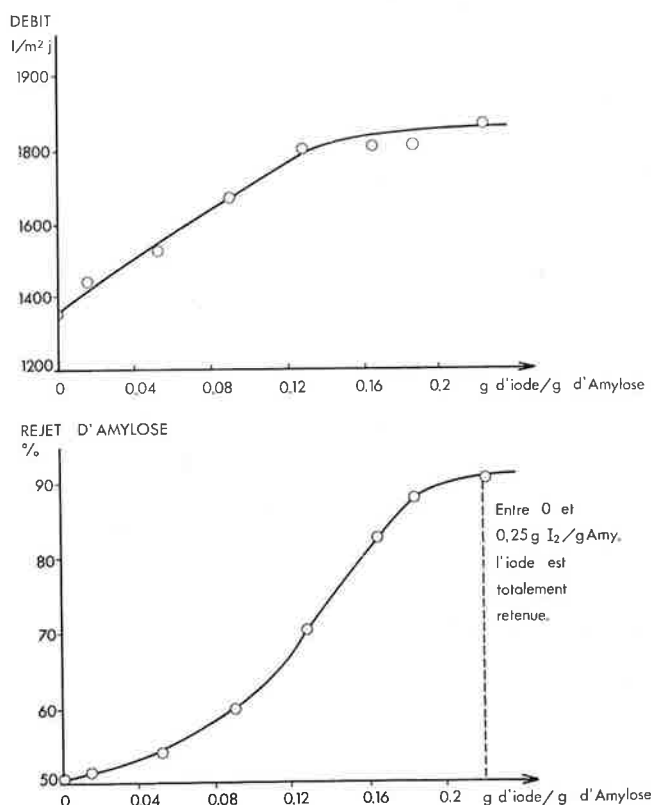


Figure 9.

Ultrafiltration d'une solution aqueuse d'amylose 0.165 g/l additionnée d'une quantité variable d'iode à travers la membrane Iris 3538.

il faut noter que la complexation de l'amylose, par suite de la rigidification de la chaîne macromoléculaire, permet la rétention totale du polymère, alors qu'il n'est retenu qu'à 50 % en l'absence d'iode (17) (Figure 9).

- (11) S. Loeb et S. Souriradjan, in *Sea water demineralization by means of a semi-permeable membrane*, University of California, Los Angeles, Report n° 60-60 (1961).
- (12) B. Kunst et S. Souriradjan, *J. Appl. Polymer. Sci.*, 1974, 18, 3423.
- (13) J. D. Henry Jr., *Cross flow filtration dans Recent Developments in Separation Science*, N.N. Li Ed. The Chemical Rubber Co., Cleveland (Ohio, U.S.A.), 1972, Vol. II, 205-225.
- (14) X. Marze, J. P. Quentin et M. Ruaud, *Les applications des procédés à membranes*, *Annales des Mines*, 23 mai 1976.
- (15) P. Granier et J. J. Bimbenet, *Les procédés de séparation par membranes, utilisation dans l'industrie alimentaire*, Série de synthèses biblio., n° 9, C.D.I.U.P.A., Paris (Mars 1976).
- (16) Société Française de Filtration, *Actes du colloque « Journée de l'ultrafiltration »*, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy (Juin 1976).
- (17) Q. Nguyen Trong, P. Aptel et J. Néel, *Investigation of the amylose-iodine complexation in aqueous solution by ultrafiltration*, *Biopolymers*, 1976, 15, 2097.