

Membranes organiques

Modes de préparation des membranes pour les séparations spécifiques

Quang Trong Nguyen* professeur

Summary : *Organic membranes. Membrane preparation techniques for specific separations*

A large number of techniques is available for the preparation of organic membranes with configurations, structures and functions that are suitable for specific applications. The asymmetric membranes are prepared by coagulation of a polymer solution in a non-solvent, and are used for gas permeation, ultrafiltration, reverse osmosis and nanofiltration. For the two latter processes, composite membranes with an ultrathin active layer are obtained by interfacial polycondensation at the skin of an asymmetric membrane. Specific chemical groups are privileged in the structure of pervaporation and ionic membranes, which work by affinity. New techniques for the preparation of complex structures widened the innovation possibility in the design of membranes for industrial and medical applications.

Mots clés : *Préparation, membranes organiques, asymétriques, composites, ioniques.*

Key-words : *Preparation, organic, asymmetric, composite, ionic membranes.*

Une membrane est une barrière qui contrôle le transport des espèces chimiques entre deux phases fluides qu'elle sépare. Elle oppose une résistance inégale au transport de différentes espèces quand une force motrice (pression, potentiel électrique) est appliquée sur les fluides. La séparation des espèces chimiques est fondée sur leur affinité physico-chimique pour la membrane, sur la taille et/ou la charge électrique des molécules ou des agrégats de molécules. La figure 1 schématise les différentes techniques membranaires sur une échelle de taille des produits à séparer. On peut y constater que le nom des techniques de type « filtration » est en rapport direct avec la taille des espèces retenues par la membrane.

Les membranes organiques étaient connues depuis fort longtemps. On doit la première description d'un phénomène membranaire à l'abbé Nollet, qui a observé « l'endosmose » avec un morceau de vessie de porc en 1748. Les publications suivantes sur les phénomènes de dialyse (Graham en 1854) et de pervaporation (Kober en 1917)

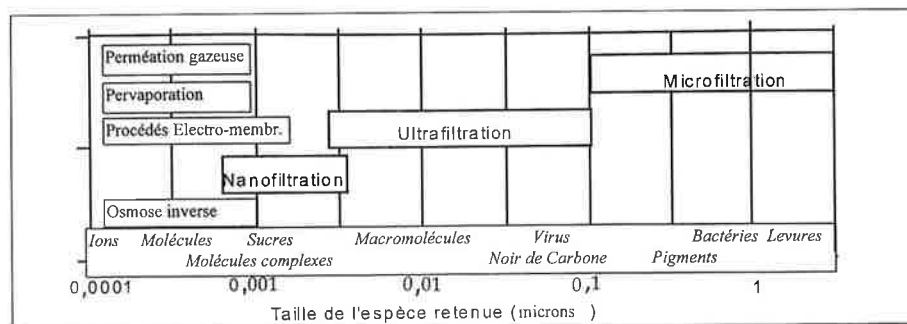


Figure 1 - Les différentes techniques membranaires en fonction de la taille des produits à séparer.

étaient aussi fondées sur des expériences réalisées avec des films en polymères naturels. Mais il a fallu attendre les années 60 pour voir apparaître les premières membranes organiques industrielles. Il s'agissait des membranes hautement perméables dont la structure asymétrique permet d'obtenir à la fois une bonne sélectivité de séparation et une haute perméabilité aux solutés ioniques ou macromoléculaires. Le développement des applications des membranes est principalement dû à cette structure asymétrique, dans laquelle la partie sélective n'occupe qu'une très mince couche de surface, le reste étant un support poreux aux propriétés mécaniques appropriées.

Il existe aujourd'hui une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité

est à l'origine de leurs applications dans des domaines très différents. Les procédés à membranes présentent de nombreux avantages par rapport aux procédés classiques : séparations douces, économiques en énergie et nécessitant très peu de produits chimiques, conception modulaire de l'installation, procédés facilement automatisables...

La mise en œuvre industrielle des membranes est réalisée au moyen de modules dans lesquels les membranes, sous forme de feuille, de tube ou de fibres creuses, sont agencées de manière à obtenir l'écoulement optimal (perte de charge et polarisation de concentration minimales) pour un coût minimal de l'opération de séparation. De par leur facilité de mise en œuvre, les polymères organiques sont particulièrement bien adaptés pour la fabrication des

* « Polymères, biopolymères, membranes », UMR CNRS 6522, Université de Rouen, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex. Tél. : 02.35.14.66.97, Fax : 02.35.14.67. E-mail : trong.nguyen@univ-rouen.fr

membranes sous différentes formes. On peut citer l'exemple des fibres creuses d'une centaine de micromètres de diamètre, avec lesquelles on peut fabriquer des modules développant une surface de membranes de plusieurs milliers de mètres carrés par mètre cube de module. De plus, ces fibres creuses sont autosupportées et peuvent résister à des pressions de travail jusqu'à cent bars.

Les performances des procédés pour une séparation donnée sont d'autant plus élevées que les membranes utilisées ont une sélectivité élevée et une forte perméabilité. En outre, les membranes doivent posséder des résistances mécaniques, thermiques et chimiques adéquates pour que leur utilisation industrielle soit économiquement attractive. Le choix des matériaux de base et des processus de transformation conditionne dans une large mesure toutes ces propriétés.

Quels polymères peut-on utiliser pour élaborer les membranes ?

Étant donné la diversité des procédés à membranes et de leurs applications, la gamme des polymères utilisable pour fabriquer les membranes est très large. Cependant, les contraintes économiques imposent des critères comme la disponibilité du matériau à des prix raisonnables, la facilité d'élaboration en membrane, la résistance à la pression d'utilisation et aux opérations de montage du module, la stabilité de la membrane en fonctionnement... De façon générale, les polymères ayant un squelette rigide (squelette comportant des cycles aromatiques ou alicycliques, ou des groupes imide, amide substitué...) ont une forte résistance à la compaction et à la déformation. Ainsi, les polysulfones, polyéthersulfones, polyamides aromatiques, polyimides, esters cellulose sont utilisés comme matériaux pour la fabrication des structures asymétriques de base pour des membranes devant supporter de fortes pressions (plusieurs dizaines de bars) comme c'est le cas dans les procédés d'osmose inverse, de nanofiltration, et de perméation gazeuse.

Dans un matériau, le caractère rigide d'une chaîne est, dans une certaine mesure, caractérisé par sa température

de transition vitreuse. Les polymères semicristallins ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température d'utilisation (20 °C - 60 °C) sont seulement utilisables dans des procédés n'impliquant qu'une faible différence de pression (moins d'un bar). Ainsi, le polyéthylène, le polypropylène, les nylons, le polyfluorure de vinylidène... sont utilisés pour les membranes de microfiltration. Pour des procédés dans lesquels un caractère hautement hydrophobe est exigé, on doit recourir aux polyoléfines ou aux polymères fluorés. C'est le cas des procédés de transfert de gaz vers un milieu aqueux (cas des oxygénateurs du sang) ou des procédés d'extraction de solutés des milieux aqueux par un liquide supporté par une membrane microporeuse, procédés dans lesquels l'envahissement des pores de la membrane par le milieu aqueux est à éviter. Par contre, dans les procédés où l'on doit faire passer un milieu aqueux à travers une membrane microporeuse, la perméabilité est faible si le matériau est hydrophobe. Une certaine mouillabilité de la surface des pores est donc nécessaire ; ceci est d'autant plus important que les pores des membranes sont fins. Les ultrafiltres, dont les pores sont plus fins que les microfiltres et qui travaillent à des pressions plus élevées, sont élaborés à partir de dérivés de polyacrylonitrile, de polysulfones ou de polyimides..., polymères vitreux comportant dans leur structure des groupes polaires propices à une bonne mouillabilité des pores. Les matériaux hydrophiles ne conviennent généralement pas aux membranes destinées au traitement des milieux aqueux à cause de leur gonflement.

La durée de vie d'un matériau membranaire est un paramètre très important. Elle dépend principalement de la capacité des membranes à résister aux modifications de structure dues à l'action des substances chimiques présentes dans les milieux traités. En fonctionnement dans un module, une membrane peut être colmatée, dégradée ou « empoisonnée » par des substances chimiques qui sont soumises aux divers champs de force (pression, gradient de potentiel chimique ou électrique...). Pour retrouver les performances des membranes, on est alors amené à les régénérer. En « régénération », ce sont

les facteurs physiques (fort écoulement dans le sens inverse, raclage par boules souples...) ou les produits chimiques utilisés pour détacher ou détruire les substances colmatant la membrane, qui risquent d'altérer celle-ci. En ultra- ou microfiltration par exemple, à cause du colmatage par des colloïdes ou des macromolécules, les utilisateurs doivent régénérer les membranes avec des produits agressifs comme des acides, des bases ou des produits oxydants. Plus une membrane est résistante à ces produits, plus il est facile à la régénérer. L'aptitude d'une membrane à être régénérée et à résister au colmatage et à la modification dépend de ses propriétés de surface. Pour des membranes destinées à travailler en milieu aqueux, le rapport entre l'hydrophilie et l'hydrophobie des chaînes polymères se trouvant à la surface de la membrane et des pores est un paramètre majeur qui contrôle la stabilité des propriétés des membranes.

Modes de préparation des membranes pour les séparations spécifiques

Les membranes asymétriques pour l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration et la perméation gazeuse

La technique de fabrication des membranes asymétriques a été découverte par hasard vers la fin des années 60. En cherchant des membranes pour le dessalement industriel de l'eau de mer, deux scientifiques de l'université de Los Angeles ont trouvé que des membranes en acétate de cellulose, obtenues par coagulation dans l'eau d'un film de solution concentrée de ce polymère, possèdent toutes une forte perméabilité. Les études ultérieures ont révélé la structure particulière de ces membranes : une fine peau dense recouvrant une couche poreuse dont la taille des pores augmente progressivement avec la distance de la peau dense. La faible épaisseur de la couche dense sélective (de 0,1 à 1,5 µm) confère aux membranes une grande perméabilité ; la sous-couche poreuse épaisse (de 100 à 200 µm) ne

sert qu'à donner une résistance mécanique satisfaisante à l'ensemble. La découverte de la structure asymétrique a rendu possible l'exploitation industrielle des techniques séparatives à membranes jusqu'alors connues uniquement en laboratoire : ultrafiltration, osmose inverse, microfiltration, nanofiltration.

Cette technique fait partie de la famille des techniques « d'inversion de phases » qui sont à la base de la fabrication des membranes organiques industrielles [1]. De façon schématisée, les membranes asymétriques résultent de la précipitation d'une solution concentrée de polymère, lors de son immersion dans un solvant, en un système hétérogène contenant une phase continue riche en polymère et une phase dispersée constituée principalement du liquide coagulant. Cette séparation de phase est gouvernée par des paramètres thermodynamiques et cinétiques dont l'optimisation conduit à des morphologies différentes dans l'épaisseur et à la surface des membranes (figure 2). On peut ainsi obtenir, avec le même polymère, des membranes allant de celles pour la perméation gazeuse (couche sélective non poreuse), jusqu'à celle pour la microfiltration [2, 3].

La simplicité de la mise en œuvre de ces techniques de fabrication a fait leur succès industriel. On fabrique en continu des membranes planes sur une chaîne dont le principe est schématisé sur la figure 3. Le remplacement du dispositif de coulée de film par une filière à double ouverture concentrique permet d'obtenir des membranes capillaires ou des fibres creuses. Ces dernières sont particulièrement intéressantes car elles peuvent être assemblées en modules très compacts et bon marché.

Comme ces techniques emploient des solutions de polymères relativement concentrées, le choix du système polymère-milieu solvant est d'une grande importance. Les contraintes imposées par la protection de l'environnement limitent le choix du milieu coagulant à l'eau principalement. Les polymères utilisables sont donc ceux qui sont solubles dans des solvants miscibles à l'eau : diméthylformamide, diméthylacétamide, *N*-méthylpyrrolidone, acétone... Les polysulfones (figure 4) sont fréquemment choisies comme maté-

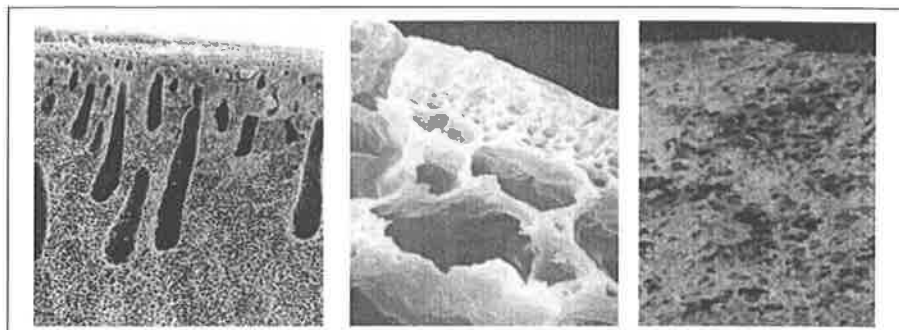


Figure 2 - Quelques exemples de structure morphologique des membranes asymétriques.

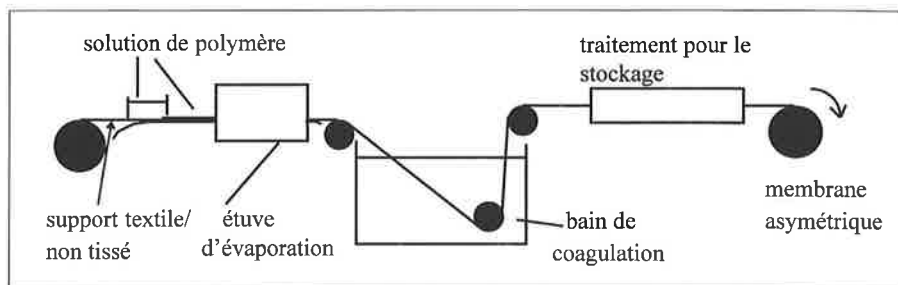


Figure 3 - Schéma d'un banc de fabrication en continu de membrane (support) asymétrique.

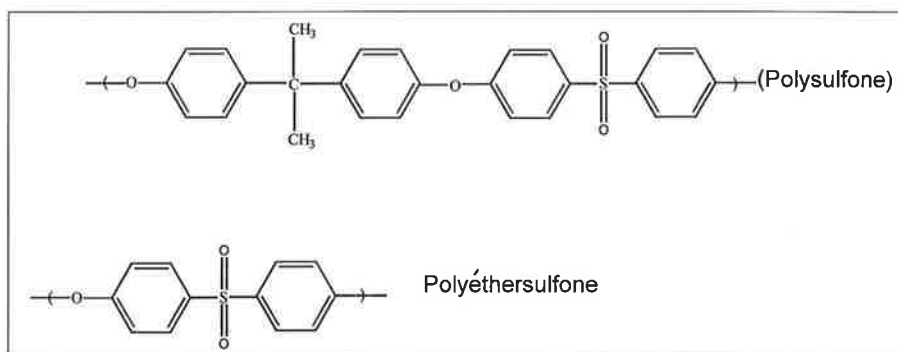


Figure 4 - Formules des deux polysulfones commercialement disponibles les plus utilisés.

riaux pour la fabrication des membranes d'ultrafiltration et des supports asymétriques pour membranes composites. Elles présentent l'avantage d'être facilement mises sous forme de membranes asymétriques par la technique d'inversion de phases, et d'être très résistantes mécaniquement, thermiquement, et chimiquement.

Des membranes pour la séparation des gaz sont également fabriquées en polysulfone. Cependant, les membranes asymétriques préparées selon la technique d'inversion de phase comportent, dans la peau dense, un certain nombre de trous microscopiques qui font fortement baisser la sélectivité aux gaz par convection dans les trous. Pour pouvoir les utiliser en perméation gazeuse, on recouvre leur peau dense d'une fine couche de silicone élastomère très perméable aux gaz ; le silicone obstrue les

micro-trous tout en laissant diffuser sélectivement les gaz à travers la peau dense en polysulfone [2].

Les membranes de microfiltration

Les membranes de microfiltration sont généralement réalisées en polymères hydrophobes. En effet, compte tenu de la porosité et de la taille des pores, une membrane hydrophile n'aurait pas assez de tenue mécanique à l'état mince à cause de son gonflement par les milieux aqueux. Comme les polymères hydrophobes ne sont pas solubles dans des solvants miscibles à l'eau, ils sont mis en œuvre, soit selon la technique d'inversion thermique de phases, soit selon la technique d'étirage des films (ou des fibres creuses) en polymères semi-cristallins.

Dans la technique d'inversion thermique de phases, on refroidit un mélange homogène de polymère et d'un composé qui est solvant à chaud mais non-solvant à froid [4]. Par refroidissement, on provoque une séparation de phases dans le milieu ; après évaporation ou extraction du solvant, la phase riche en polymère devient les parois de pores, et la phase dispersée, donne naissance aux pores.

La technique d'étirage des films ou des fibres en polymères semi-cristallins repose sur un principe tout à fait différent : la microfissuration d'une paroi semi-cristalline sous contrainte de traction. Pour cela, on fabrique d'abord un film plus épais ou une fibre plus grosse par extrusion d'une formulation de polymère fondu (qui contient un anti-oxydant et éventuellement des tensio-actifs, de fines particules...). L'étirage de la préforme conduit à des microfissures entre zones cristallines. Les parties entre les fissures constituent donc les pores : on obtient une structure avec des lamelles dans un sens et des filaments fins dans le sens perpendiculaire. Les pores n'ont plus une forme circulaire, mais une forme allongée. Dans le cas d'une fibre, l'étirage est axial et les pores sont orientés selon l'axe ; pour les films bi-étirés, les pores sont orientés selon les deux axes d'étirage. Des membranes de microfiltration non-asmétriques sont ainsi obtenues à partir du polyéthylène haute densité, et surtout du polypropylène et du polytétrafluoroéthylène, polymères très cristallins [3].

Les techniques décrites ci-dessus ne génèrent pas de pores de taille uniforme. Il existe une technique qui permet de réaliser des membranes à pores cylindriques ayant tous la même taille. Dans cette technique, un film dense est soumis à l'irradiation par des gaz d'ions lourds (par exemple ions d'argon) dans un accélérateur de particules. Ces particules traversent le film et génèrent des traces de polymères endommagés sur leur chemin. On procède, dans une deuxième étape, à une attaque chimique qui élargit les traces de polymère endommagé en pores ; le diamètre de pores est donc déterminé par les conditions de l'attaque chimique [3]. Les films en polycarbonate conviennent à la fabrication de membranes microporeuses

par cette technique à cause de leur résistance mécanique et de la possibilité de réaliser des attaques contrôlées par des solutions aqueuses de base. Bien que les membranes obtenues soient de faible porosité, elles présentent l'avantage de posséder une surface lisse avec des pores droits et uniformes et d'être transparentes.

Membranes composites avec couche active ultra-mince pour l'osmose inverse et la nanofiltration

Les membranes d'osmose inverse de première génération étaient des membranes asymétriques faites en acétate de cellulose ou en polyamides aromatiques selon la technique d'inversion de phases. Elles sont maintenant concurrencées par des membranes composites qui sont bien plus perméables, à cause de la plus grande finesse de leur couche active. Elles sont obtenues par formation, sur un support asymétrique de type membrane d'ultrafiltration, d'une couche séparative très mince (quelques dizaines de nanomètres) par réaction interfaciale entre deux solutions non miscibles [5]. Contrairement aux membranes asymétriques, le support poreux et la peau active de ces membranes sont constitués de deux polymères différents. Leur fabrication consiste à imprégner le support microporeux asymétrique avec une solution aqueuse contenant l'un des réactifs, puis à le mettre au contact avec une phase organique non miscible à l'eau contenant le deuxième réactif (figure 5). La réaction de polycondensation a lieu principalement à l'interface, ce qui explique l'extrême minceur de la couche active.

On introduit souvent dans l'une des phases un réactif plurifonctionnel afin d'obtenir une couche de polymère réticulé (plus résistante). Le réactif soluble dans l'eau est souvent de type polyamine, et celui qui est soluble dans le solvant organique est de type chlorure de di- ou tri-acide organique. Le polyamide obtenu convient au dessalement par le procédé d'osmose inverse. Un nombre croissant de membranes d'osmose inverse et de nanofiltration est fabriqué selon cette technique.

Membranes composites à couche dense pour la pervaporation et la perméation de vapeurs

Les propriétés thermodynamiques et cinétiques des systèmes polymère-solvant ne permettent pas toujours d'obtenir une structure asymétrique avec une couche de surface qui convient à la séparation envisagée avec le polymère choisi. C'est notamment le cas des membranes de pervaporation. En effet, la couche séparative de ce type de membrane doit être dense et dotée d'affinité pour le constituant qu'on extrait du mélange de liquides par vaporisation à travers la membrane. On est alors amené à développer un polymère à affinité optimisée selon l'application, puis à déposer ce polymère, sous forme de film dense, sur un support asymétrique en matériau approprié. Ceci peut être réalisé par simple enduction de la peau dense du support avec une solution du polymère actif à l'aide d'un dispositif approprié (couteau, rideau...). Les membranes de pervaporation sont généralement fabriquées selon cette technique [6]. La couche dense de la membrane est en alcool polyvinylique

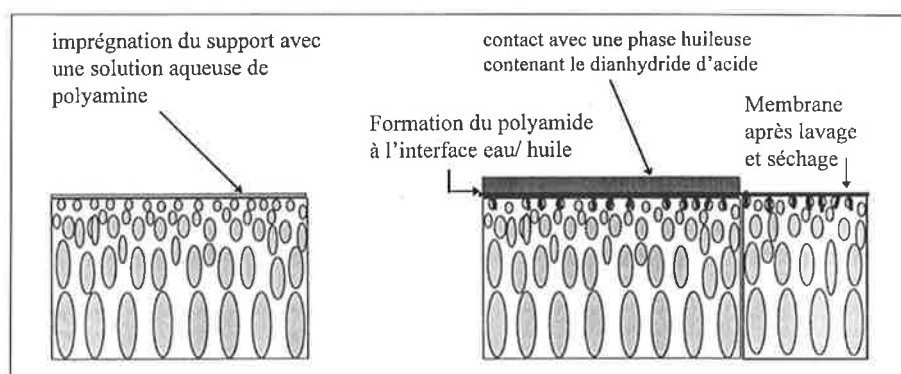


Figure 5 - Principe de fabrication d'une membrane composite à couche active polyamide obtenue par polycondensation à l'interface du support imprégné d'une phase aqueuse de polyamine et d'une couche organique non miscible (phase huileuse).

ou en polyacrylates dans le cas de la déshydratation de solvants, en polydiméthylsiloxane dans le cas de l'extraction de certains composés organiques volatils de l'eau ou des gaz...

Membranes ioniques pour procédés électro-membranaires

La technique la plus économique consiste à enduire un tissu de renforcement avec une pâte constituée d'un mélange de monomère(s) (styrène, vinylpyridine...) et d'un réticulant, d'un initiateur de polymérisation et d'une suspension de poudre de polymère (PVC par exemple) ; le tissu enduit est ensuite soumis à un traitement thermique pour copolymériser les monomères avec le réticulant, dont le plus courant est le divinylbenzène. Le film dense obtenu est ensuite fonctionnalisé en membranes échangeuses d'anions (porteuses de sites amine quaternisé) ou en membranes échangeuses de cations (porteuses de groupes sulfoniques) [3]. Les réactions de fonctionnalisation du film de base sont analogues à celles des résines échangeuses d'ions, c'est-à-dire par réaction avec de l'acide sulfurique concentré pour une membrane échangeuse de cations ou une solution d'iodure de méthyle pour une membrane échangeuse d'anions. Ces deux types de membranes sont utilisées dans des modules d'électrodialyse pour la concentration des solutions salines ou le dessalement de produits agro-alimentaires [3, 7].

On peut également fabriquer des membranes ioniques par greffage radiochimique de chaînes de polymères qui portent des groupes ioniques (ou des groupes facilement transformables en groupes chargés) sur un film prétraité [7]. Ce dernier est choisi parmi les films hydrophobes, semi-cristallins, inertes chimiquement et capables de générer des radicaux piégés sous irradiation électronique. Les films les plus couramment utilisés sont le polyéthylène et le Teflon FEP (un copolymère tétrafluoroéthylène-hexafluoropropylène). Le film à greffer est passé sous le faisceau d'électrons d'un générateur (figure 6). Selon la nature du film et la densité en sites de greffage, la dose d'irradiation est ajustée en jouant à la fois sur l'énergie du générateur et la vitesse de passage. Les radi-

caux libres formés sur le squelette du polymère dans l'étape d'irradiation peuvent initier directement une réaction de polymérisation de monomères appropriés. Le greffage peut être réalisé simplement par chauffage du film qui vient d'être irradié dans un bain de monomère en absence d'oxygène (figure 6). Si les greffons sont de type neutre, les films greffés seront fonctionnalisés en membranes échangeuses d'anions (ou de cations).

Les membranes perfluorées constituent une classe particulière de membranes ioniques. Ces membranes, à la résistance chimique exceptionnelle, sont principalement utilisées dans des cellules d'électrolyseurs chlore-soude. Elles sont fabriquées à partir d'un copolymère de tétrafluoroéthylène avec un dérivé éther fluoré du propylène comportant un groupe fluoro-sulfonyl terminal. Ce polymère est extrudé à l'état fondu en film (ou fibres creuses) qui est ensuite traité par une solution alcaline pour convertir les groupes fluorosulfonyles en sulfonates [3] (figure 7). La difficulté de synthèse du monomère rend la membrane peu attractive pour les applications courantes, à cause de son prix élevé.

Membranes pour organes artificiels

Toutes membranes pour les reins artificiels ou les poumons artificiels (oxygénateurs du sang) sont réalisées en polymères. Si une bonne partie des reins artificiels utilise encore la cellulose régénérée comme matériau membranaire, de plus en plus de membranes d'hémofiltration ou de dialyse rénale sont fabriquées en polymères synthétiques (polymères acryliques, polysulfone, polyéthersulfone) sous forme de fibres creuses [8]. Les membranes pour poumons artificiels sont des fibres creuses microporeuses hydrophobes en polyoléfine, préparées selon la technique de filage-étirage d'un polymère semi-cristallin.

Recherche sur les nouvelles membranes

Dans le but d'améliorer les procédés membranaires ou d'en inventer de nouveaux, les laboratoires de recherche travaillent activement sur la mise au point de nouvelles membranes. Dans le domaine des membranes microporeuses, la recherche vise à augmenter la

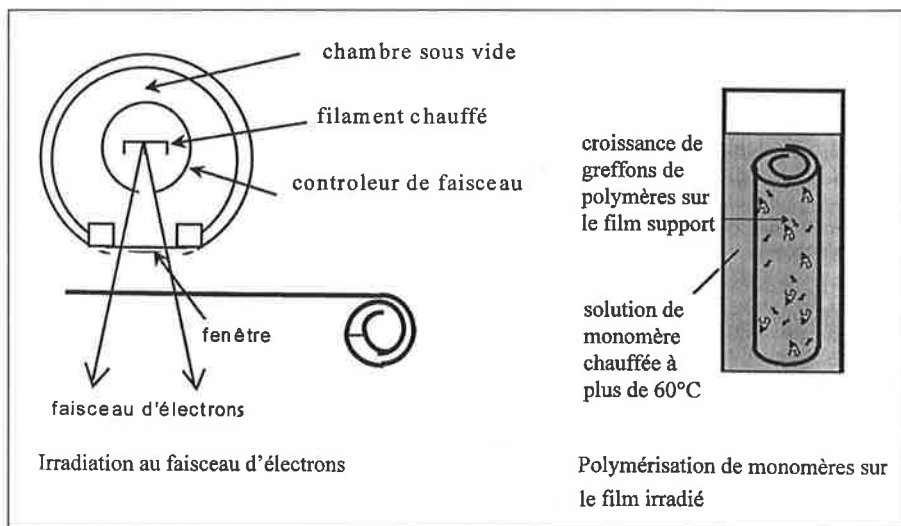


Figure 6 - Principe de préparation d'une membrane dense par greffage de polymère sur film inerte traité au faisceau d'électrons.

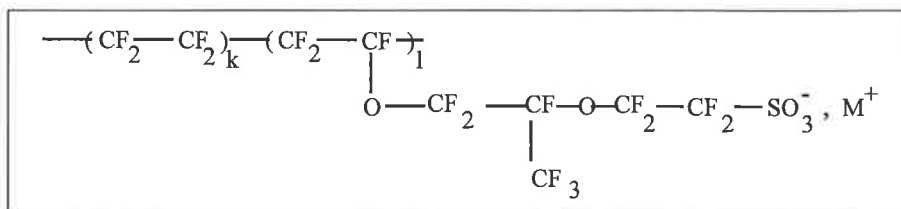


Figure 7 - Formule du polymère constituant la membrane perfluorée Nafion®.

durée de vie des membranes, et à augmenter la perméabilité des membranes en fonctionnement. En osmose inverse et en nanofiltration, des membranes composites à haute perméabilité ont été obtenues selon la technique de polycondensation interfaciale en utilisant comme polyamine des molécules à squelettes aromatiques (comme le 1,3-diaminobenzène) ou alicycliques [5]. Cette haute perméabilité semble être due à une structure non plane mais « vallonnée » en surface à l'échelle nanométrique. On peut ainsi augmenter la surface réelle au contact du fluide filtré à surface apparente égale [5].

L'intervention à l'échelle moléculaire sur l'architecture de la chaîne polymère permet d'obtenir des membranes à haute sélectivité pour la séparation des gaz. C'est notamment le cas de la séparation de l'oxygène de l'air avec des polyimides dans lequel un motif de 6FDA (dianhydride hexafluoropropylidène bisphthalique) est introduit dans l'unité monomère. L'oxygène a un diamètre de tamis de 0,018 nm inférieur à celui de l'azote [9]. L'espace intersegmental (volume libre diffusionnel) dans de tels matériaux à squelette rigide est juste suffisant pour laisser passer plus facilement l'oxygène par saut moléculaire, mais pas l'azote [3, 9]. Ainsi, par des manipulations qu'on peut qualifier d'ingénierie moléculaire, on se rapproche de plus en plus d'une structure de type tamis moléculaire minéral. Dans cette optique, la sélectivité du polyaniline à certaines paires de gaz a pu être doublée lorsque sa structure à l'état solide est modifiée de façon fine par dopage et dé-dopage successifs aux acides [10]. De réels progrès ont été réalisés avec des membranes en tamis moléculaire de carbone obtenues par la pyrolyse contrôlée de membranes (qui peuvent être asymétriques) en polymères à squelette rigide et à volume libre contrôlé, comme les polyimides ou les polypyrazolones. Le mécanisme de diffusion sélective de gaz dans ces deux types de structure est schématisé sur la figure 8. Les chercheurs ont récemment réalisé un bond en sélectivité pour la séparation oxygène/azote, ce sans perte notable de perméabilité grâce à ces tamis moléculaires de carbone [11].

L'objectif en recherche est également de mettre au point des membranes

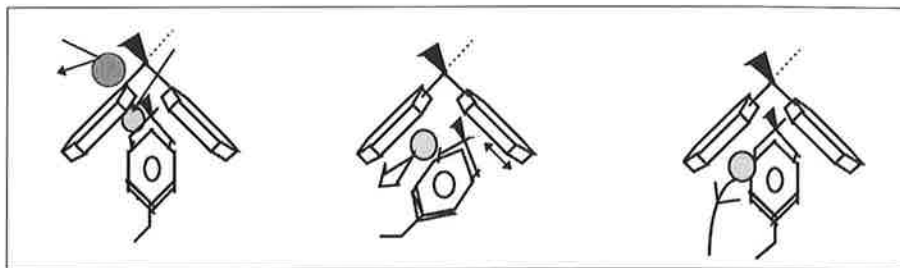


Figure 8a : Diffusion sélective de gaz dans un polymère rigide ayant des cavités à taille contrôlée par un mouvement relatif restreint de motifs aromatiques.

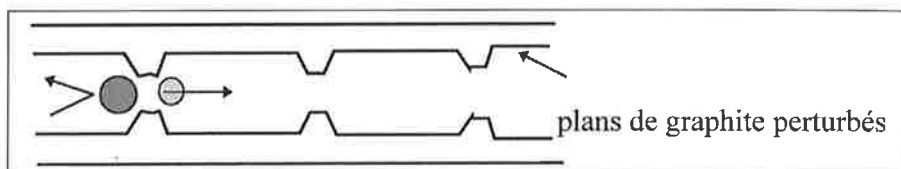


Figure 8b - Diffusion sélective de gaz dans un tamis moléculaire de carbone obtenu par pyrolyse d'un polymère rigide ayant des cavités à taille contrôlée.

pour de nouvelles séparations. En perméation gazeuse, la séparation oléfines-alcanes gazeux peut être réalisée grâce à des membranes ionomères contenant un ion qui donne avec les oléfines un complexe de transfert de charges [12], comme l'ion Ag^+ . Le cation introduit comme contre-ion dans un polymère anionique possède la capacité d'absorber spécifiquement les hydrocarbures riches en électrons π , améliorant ainsi nettement le transfert de ces hydrocarbures par rapport aux alcanes.

En pervaporation, comme la sélectivité de transfert est principalement due à la sorption sélective d'un constituant du mélange par la membrane, la recherche vise principalement à incorporer, dans la membrane, des groupes chimiques possédant une forte affinité au constituant à extraire à travers la membrane. Il semblerait que des structures de type alliages de polymères ou de type copolymères-blocs sont susceptibles de donner naissance à des membranes alliant de bonnes propriétés mécaniques à de bonnes propriétés pervaporatives pour les mélanges entièrement organiques [13]. Des membranes à forte perméabilité qui sont sélectives aux alcools dans un mélange avec des éthers ou des hydrocarbures ont été récemment synthétisées avec des méthacrylates photopolymérisés dans les pores de la couche de surface d'une membrane asymétrique en polyacrylonitrile [14].

Il y a eu également des tentatives de synthèse de la couche mince de surface

des membranes par dépôt de polymères à partir de produits gazeux d'un plasma froid. Un premier succès a été obtenu avec une membrane de pervaporation pour l'extraction du méthanol des milieux organiques [13].

Les membranes liquides supportées pour le transport facilité possèdent l'avantage de ne laisser diffuser que l'espèce qui est extraite sélectivement par le transporteur. Ces membranes très performantes sont peu stables à cause de la perte du transporteur liquide qui est simplement retenu par capillarité dans les pores d'une membrane microporeuse hydrophobe. Pour ramener la perte du transporteur à un niveau acceptable, les recherches s'orientent vers un greffage covalent du transporteur sur le polymère [15], d'une part, et vers la formation d'une couche de polymère aux entrées des pores dans lesquels le transporteur liquide est retenu, d'autre part (figure 9). La première voie conduit à un produit stable, mais onéreux : la fixation de complexes porphyrines-cobalt sur des polymères a ainsi donné naissance à des membranes très sélectives à l'oxygène dans l'air. Des résultats encourageants ont été obtenus avec la deuxième voie en formant aux entrées des pores une fine couche de polymère par polycondensation interfaciale, comme dans le cas des membranes composites d'osmose inverse [16].

Dans le domaine des procédés électromembranaires, on cherche à mettre au point des membranes bipolaires per-

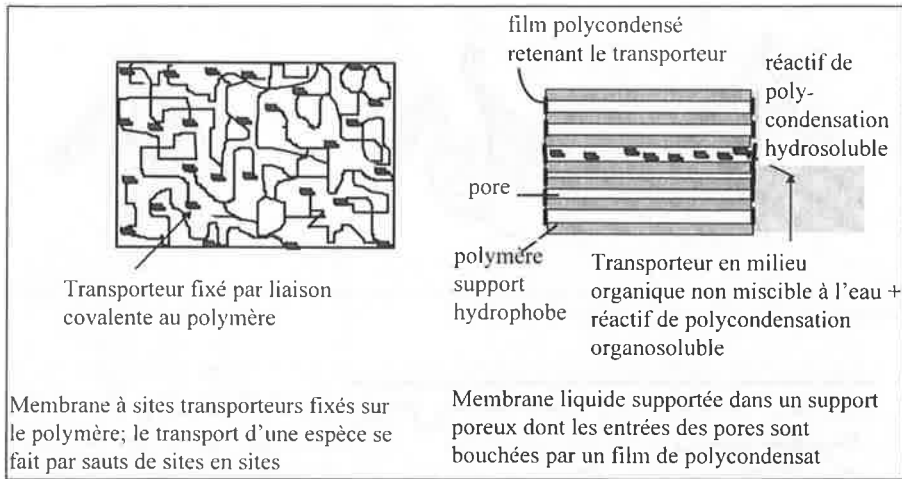


Figure 9 - Schémas de deux nouveaux types de membranes à transport facilité plus stables.

formantes et stables chimiquement et mécaniquement. Ces membranes peuvent permettre la dissociation de l'eau en ions H^+ et OH^- au niveau de l'interface entre leur partie anionique et leur partie cationique, et sont susceptibles d'être utilisées dans la production d'acides et de bases concentrées à partir de solutions salines (figure 10). De telles applications nécessiteront des membranes possédant une bonne résistance aux milieux acides et basiques concentrés et une bonne vitesse de dissociation de l'eau, tout en ayant une grande sélectivité ionique et une faible résistance électrique [17].

Dans le domaine biomédical, les chercheurs travaillent sur des membranes pour pancréas artificiels ; il s'agit des membranes qui permettent

l'échange de molécules (oxygène, substances nutritives...) entre le sang et des cellules vivantes capables de produire de l'insuline, tout en évitant leur contact direct (risques immunologiques minimisés). Un paramètre important dans ce cas est l'hémo-compatibilité du polymère utilisé. Dans ce but, des fonctions favorisant la biocompatibilité des membranes peuvent être greffées sur la surface des membranes.

On peut séparer d'un milieu complexe de biomolécules difficiles à synthétiser en les complexant spécifiquement à une entité chimique (inhibiteur, substrat...) ou biochimique (fragments de protéines, d'ADN...) fixée sur un support solide. C'est pourquoi, la recherche sur l'immobilisation, à la surface des membranes, des entités douées

Conclusion

Le large éventail des techniques disponibles pour mettre des matériaux organiques sous forme de membranes possédant des structures morphologiques et des configurations différentes permet de fabriquer des membranes adaptées à chaque problème de séparation, depuis la séparation à l'échelle moléculaire (gaz, solvants), jusqu'à la séparation des particules microniques et des micro-organismes, en passant par la séparation des ions et la dissociation de l'eau. Les techniques de formation *in situ* de structures organiques complexes (copolymères, réseau réticulé, greffons de polymères fonctionnels) sur un support dense ou asymétrique constituent des moyens élégants et peu coûteux pour fabriquer de nouvelles membranes sans avoir à passer par la mise au point fastidieuse des méthodes de synthèse industrielle pour ces nouveaux matériaux.

Si les membranes inorganiques possèdent un avantage indéniable en ce qui concerne la stabilité thermique, les membranes organiques, par leur faible coût et leur large éventail de structure chimique, sont plus à même d'apporter une réponse satisfaisante aux séparations exigeant des interactions avec des fonctions spécifiques fixées dans la matrice. Les deux types de membranes sont donc plus complémentaires que concurrents. En fait, les nouvelles applications des membranes, et par conséquent l'expansion du marché des membranes, dépendent de la capacité des chercheurs à mettre au point des membranes de plus en plus perméables,

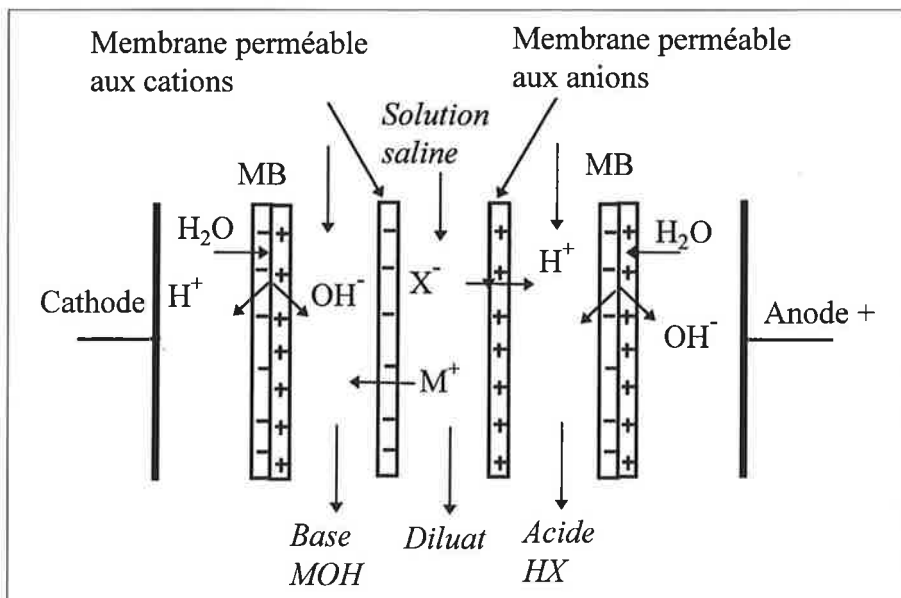


Figure 10 - Schéma du procédé de production d'acide et de base, à partir d'une solution de sel correspondant, par dissociation de l'eau avec des membranes bipolaires.

de plus en plus stables, et dont la sélectivité permet des séparations de plus en plus délicates. Ces applications vont certainement se multiplier dans le contexte d'une politique de la recherche de voies de croissance soutenable pour l'économie, ce qui est déjà en cours d'application dans l'Union européenne. Les problèmes les plus importants concernent la préservation de la qualité de l'air et de l'eau, et le recyclage des déchets qui y sont actuellement rejetés. Les voies explorées sont la récupération des solvants organiques dans les procédés les utilisant, l'élimination des gaz polluants des fumées industrielles, et la séparation des composés organiques et des ions métalliques dans les effluents aqueux... Les membranes contribuent également à la diminution de la consommation d'énergie, car les procédés mettant en œuvre les membranes sont généralement plus économiques en énergie que les procédés classiques. On envisage de plus en plus, pour réduire davantage les rejets nocifs, des systèmes dans lesquels les membranes font partie intégrante du procédé. On peut citer l'exemple de certains réacteurs dans lesquels les membranes jouent à la

fois le rôle de catalyseur et de séparateur pour contrôler le flux et la pureté des produits, ou de procédés de synthèse dans lesquels des modules à membrane sont intégrés pour amener les compositions à un niveau optimal pour chaque étape du procédé.

Le secteur biomédical constitue déjà un marché très important des membranes organiques (membranes pour les reins et les poumons artificiels), et on attend une forte expansion de ce débouché dans le futur. Dans ce domaine, les techniques d'affinité vont probablement avoir des perspectives nouvelles qui ne sont pas encore entièrement imaginables à l'heure actuelle.

Références

- [1] Kesting R. E., *Synthetic Polymer Membranes : a structural perspective*, Wiley, New York, 1985.
- [2] Koros W. J., Fleming G. K., *J. Membrane Sci.*, **1993**, 83, p. 1.
- [3] Strathmann H., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A16, VCH, Weinheim (FA), 1990.
- [4] Lloyd D., Kinzer K. E., Tseng H. S., *J. Membrane Sci.*, **1990**, 52, p. 239.
- [5] Peterson R. J., *J. Membrane Sci.*, **1993**, 83, p. 81.
- [6] Néel J., *Pervaporation*, Lavoisier Tec & Doc, Paris, 1997.
- [7] Bonnin A., *Génie des procédés*, vol. J2 II, Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1996, p. J 2840.
- [8] Göhl H., Storr M., *Preprints of International Conference on Membrane Science and Technology*, Beijing, Juin 1998, p. 166.
- [9] Stern S. A., *J. Membrane Sci.*, **1994**, 94, p. 1.
- [10] Rebattet L., Escoubes M., Genies E., Pineri M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, 57, p. 1595.
- [11] Koros W. J., conférence plénière à *International Conference on Membrane science and technology*, Beijing, Juin 1998.
- [12] Bai S., Hsiue G., *J. Membrane Sci.*, **1998**, 147, p. 117.
- [13] Voir Rapport de contrat BRITE de l'Union européenne BREU-CT-91-0408 : *Development of new Pervaporation Membranes and Processes to Separate alcohols-ethers-hydrocarbons mixtures*, édité par GERTH (IFP), Rueil Malmaison, 1995.
- [14] Ulbricht M., Schwarz H. H., *J. Membrane Sci.*, **1997**, 136, p. 25.
- [15] Tsuchida E., Nishide H., Ohyanagi H., Kawakami H., *Macromol.*, **1987**, 20, p. 1907.
- [16] Wang Y., Thio Y. S., Doyle F. M., *J. Membrane Sci.*, **1998**, 147, p. 109.
- [17] Strathmann H., *Membrane Processes in Water and Waste Water Treatments*, édité par European Membrane Society, Université de Toulouse, 1998.

SANOFI CHIMIE

78-84, avenue Raspail - 94255 GENTILLY Cédex
Tél. : 01 41 24 70 00 - Fax : 01 41 24 76 06