

PREPARATION DE MEMBRANES D'OSMOSE INVERSE EN ACETATE DE CELLULOSE.
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

E. FERJANI, S. BOUGACHA, M. DJEDIDI* et S. ROUESLI*

INRST, BP.95, 2050 Borj Cédria. Hammam-Lif - Tunisie.

* Faculté des Sciences, Département de Chimie - 5000 Monastir.

RESUME

Les membranes d'osmose inverse en acétate de cellulose, sont préparées suivant le procédé d'inversion de phase. Pour ces membranes, les caractéristiques requises sont une bonne perméabilité à l'eau, un taux de rétention de sels élevé et de bonnes propriétés de résistances mécanique, thermique et chimique. Nous avons procédé à une revue synthétique des procédés de préparation les plus connus et étudié l'influence des différents paramètres sur les membranes d'acétate de cellulose : La constitution de la solution de coulée (polymère, solvant, non-solvant et additifs) et les conditions de préparation (humidité atmosphérique, temps d'évaporation, bain de coagulation, traitements thermique et chimique).

ABSTRACT

Cellulose acetate membranes are prepared by phase inversion process. For these membranes, the most required characteristics are a good permeation water rate, a high salt rejection rate and high thermic and chemical properties. We proceeded to a synthetic review of the most known preparation processes and studied the influence of different parameters on the cellulose acetate membranes : the casting solution constitution (polymer, solvent, non-solvent and additives) and the preparation conditions (atmospheric humidity, evaporation time, coagulation bath and heat and chemical treatment).

1. INTRODUCTION

1.1. Osmose inverse

C'est un procédé génie chimique de séparation de solutions salines à travers une membrane poreuse appropriée résultant de l'application d'une pression extérieure supérieure à la pression osmotique de la solution considérée (Fig.1).

Le passage des différents constituants de la solution à travers la membrane est régi par un mécanisme de sorption-capillarité préférentielle. Ce dernier est conditionné par :

- L'équilibre thermodynamique à l'interface membrane-solution, responsable de la sorption préférentielle.
- Un effet cinétique dû à un gradient de potentiel d'attraction-répulsion et de friction contre le mouvement du soluté : l'équilibre thermodynamique, les effets stériques ainsi que la morphologie des pores sont les variables déterminantes de la cinétique de séparation (1).

1.2. Membranes d'osmose inverse

Le développement des membranes synthétiques d'osmose inverse a été rendu possible suite au perfectionnement de la technologie de fabrication des membranes d'ultrafiltration par procédé d'inversion de phase. Alors que l'ultra-filtration est fonction du diamètre des molécules et ions à séparer et se caractérise par une membrane de morphologie asymétrique, des pores dont le diamètre est de l'ordre du micron, l'hyperfiltration (ou osmose inverse) se caractérise par une membrane asymétrique et des pores de dimensions moléculaires.

Cette structure caractérise les membranes homogènes en acétate de cellulose fabriquées pour la première fois en 1962 par Loeb et Sourirajan et les membranes composites obtenues à partir de solutions de polymères de nature différente. La membrane est composée de :

- Une couche fine (appelée peau active) d'épaisseur 0,1 à 10 μm , de structure dense traversée par des pores de dimensions moléculaires.
- Un support épais d'épaisseur 0,1 à 0,9 mm, à structure spongieuse traversé par des macrovides (voir fig.1).

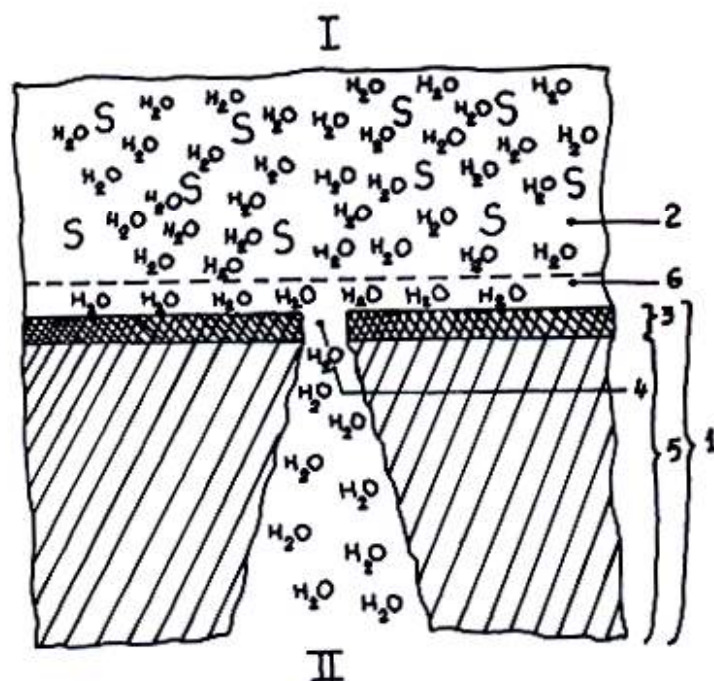


Figure 1 : Schéma de principe du procédé d'osmose inverse.

- | | |
|----------------|-----------------------------|
| 1- Membrane | I- Haute pression |
| 2- Solution | II- Pression atmosphérique. |
| 3- Peau active | |
| 4- Pore | |
| 5- Support | |
| 6- Interface | |

1.3. Principales caractéristiques requises pour les membranes d'osmose inverse.

Ces caractéristiques découlent de l'objectif même de la séparation à savoir :

- Une perméabilité à l'eau la plus élevée possible
- Un taux de rétention de sel le plus élevé possible
- Des propriétés de résistance mécanique, chimique et thermique.

En vue de mieux satisfaire à ces exigences, la recherche sur les membranes s'est axée principalement durant les 20 dernières années sur les domaines suivants :

- les matériaux : Ils concernent le système polymère-solvant-non solvant et les additifs.
- La technologie de fabrication : Les procédés les plus connus sont ceux de Loeb-Sourirajan, de Manjikian, nuclépore, UCLA et plusieurs autres brevets.
- Le compactage : Dû aux contraintes mécaniques ou thermiques il s'en suit une chute irréversible du flux de perméat.
- La dégradation : hydrolyse de la membrane qui entraîne une baisse dramatique du taux de rejet ; la dégradation est de nature chimique ou biochimique (développement bactérien)
- le colmatage et la polarisation. Ce phénomène résulte d'un gradient de concentration en sels à l'interface Membrane-Solution. Il se manifeste par la précipitation de carbonates et de bicarbonates.

2. PREPARATION DES MEMBRANES HOMOGENES D'OSMOSE INVERSE

2.1. Etapes de préparation

Par opposition aux membranes dites dynamiques dont la couche active et le support sont formés à partir de solutions de polymères de natures différentes, les membranes homogènes sont obtenues à partir d'une seule solution. On aboutit néanmoins à une structure asymétrique identique (peau fine active supportée par une épaisse couche).

On distingue 6 étapes communes à la plupart des procédés actuellement utilisés

- 1- Préparation des constituants de la solution : Polymère, solvant, non solvant et additif sont préparés dans des proportions précises et sont maintenus à une température fixe T_1 .
- 2- Préparation de la surface de coulée (2) : Différents dispositifs sont utilisés : Ils doivent renfermer un support (en verre) à horizontalité réglable et un couteau (ou règle de coulée) à hauteur réglable ; support et couteau sont maintenus à la même température T_1 .
- 3- Coulée de la membrane : Elle se fait dans un box à température fixe T_2 . Les conditions de coulée (température, humidité relative, utilisation de réacteur) sont des paramètres importants de la morphologie de la future membrane.
- 4- Evaporation : On laisse la membrane exposée à l'air pendant t_1 pour favoriser

l'évaporation partielle du solvant et l'amorce du processus de démixion liquide-liquide. La durée t_1 ainsi que l'humidité relative de l'air sont des paramètres importants.

5- Immersion dans un bain de coagulation pendant un temps t_2 : le bain est composé d'eau et de glace. Sa température T_3 est fixe. Cette étape de coagulation est responsable du phénomène d'inversion de phase (structure anisotrope de la membrane) qui se réalise en 2 étapes successives : la démixion liquide-liquide responsable de l'appauvrissement en solvant de la solution polymère et la formation d'aggrégats (cristallisation). A ce stade, la morphologie est établie. Les étapes suivantes sont des étapes de perfectionnement et ont pour objectif d'améliorer les performances de la membrane.

6- Traitement thermique : le traitement thermique se fait dans un bain d'eau à haute température Température T_4 pendant un temps t_3 . T_4 et t_3 sont fonctions de la nature de la solution à dessaler. L'objectif étant la densification de la structure active de la membrane par évaporation partielle de l'eau de liaison (bound water). Ceci entraîne pour l'osmose inverse une amélioration du taux de rejet d'électrolytes et de matières organiques à faibles masses moléculaires et une chute du flux de perméat.

2.2. Procédés

2.2.1. Procédé Loeb-Sourirajan

C'est le premier procédé de fabrication de membranes d'osmose inverse (1962). Le polymère utilisé est l'acétate de cellulose à degré d'acétylation égal à 2.

Les différents paramètres sont :

* Composition de la solution de coulée

Polymère : Acétate de cellulose	22,2 %
Solvant : Acétone	66,7 %
Non solvant : Eau distillée	10,0 %
Additif : Perchlorate de magnésium	1,1 %

Les pourcentages sont massiques .

- * $T_1 = -3$ à -11°C
- * $T_2 = T_1 = -8$ à -11°C
- * $t_1 = 3 \div 4$ min
- * $T_3 = 0^\circ\text{C}$ et $t_2 = 30 \div 60$ min
- * $T_4 = 79 \div 82^\circ\text{C}$,

2.2.2. Procédé Manjikian

Ce procédé obéit à des conditions moins sévères. L'eau et le sel de perchlorate sont remplacés par un non électrolyte : le formamide.

* Composition de la solution de coulée :

Polymère : Acétate de cellulose 25 %

Solvant : Acétone 45 %

Non-solvant : Formamide 30 %

Les % sont massiques .

* $T_1 = T_2 = 23^\circ\text{C}$

* Les autres paramètres sont identiques à ceux du procédé Loeb-Sourirajan.

2.2.3. Procédé HEINZELMANN

Ce nouveau procédé est basé sur la coulée d'une solution dépourvue de non-solvant (polymère + additif + mélange de solvants). L'évaporation à l'air donne lieu à une structure isotropique.

L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la peau obtenue peut être stockée à l'air aussi longtemps que l'on veut sans subir de dégradation irréversible.

Une deuxième étape consiste à l'immersion du film dans un bain de non-solvant qui donne lieu à une extraction liquide-liquide du solvant et au remplacement de celui ci par un volume exactement égal de non-solvant.

3. DEVELOPPEMENT DES TECHNIQUES DE PREPARATION DE MEMBRANES D'OSMOSE INVERSE

3.1. Constitution de la solution de coulée

3.1.1. Le polymère

Malgré d'innombrables recherches et plusieurs procédés de fabrication de membranes à base d'autres polymères (poly-acrilonitrile, polyamide aromatique, polyamide), les membranes à base d'acétate de cellulose restent très compétitives.

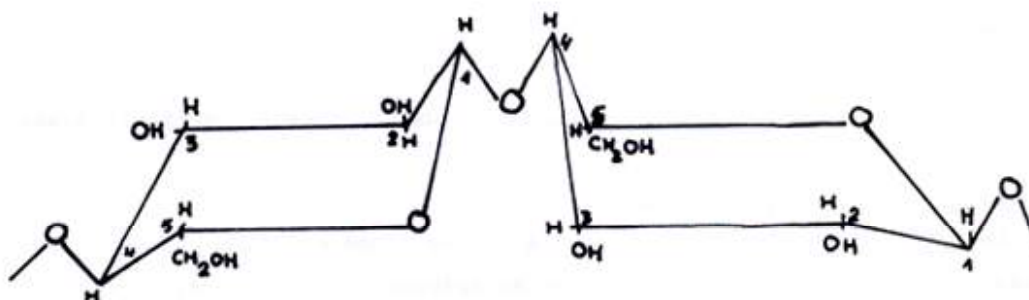
3.1.1.1. Concentration

Frommer et Lancet (3) ont observé que l'augmentation de la concentration de la solution en polymère favorise une structure dense et spongieuse de la zone adjacente à la peau active. Alors que l'appauvrissement de la solution en polymère donne lieu à une structure cavitaire. Ces cavités sont réparties en macropores (ou doigts de gants). Cette tendance a été confirmée par les expériences de Strathman (3), à partir d'une approche d'équilibre de phases, sur des polymères autre que l'acétate de cellulose. Cependant, cette tendance ne représente qu'un aspect du problème. Car le ratio solvant/non-solvant, la miscibilité de ces derniers, la composition du bain de coagulation et la température ont une influence importante sur la morphologie de la membrane.

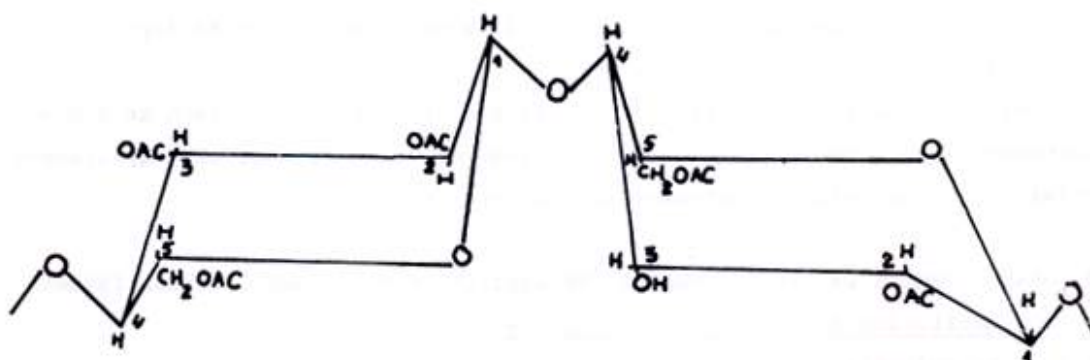
3.1.1.2. Degré de substitution

L'acétate de cellulose est un produit de synthèse catalytique obtenu par acétylation de la cellulose par un anhydride acétique.

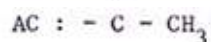
Cellulose



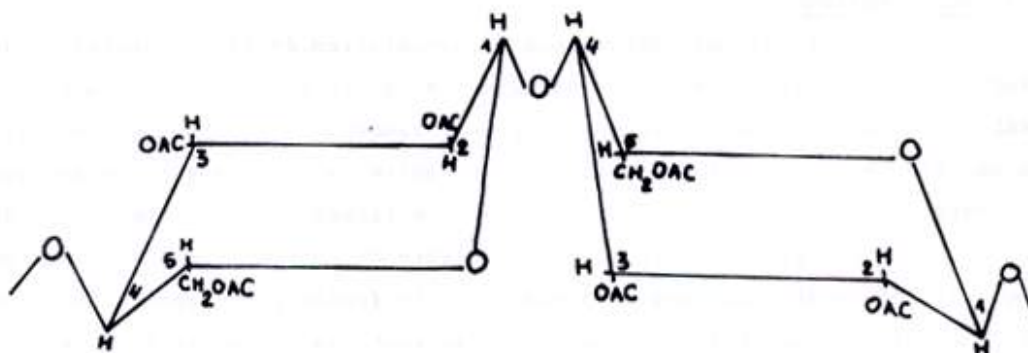
Acétate de cellulose (DAC)



Pour DAC, le degré de substitution est de 2,41



Triacétate de cellulose (TAC)



Pour le TAC, le degré de substitution est de 3.

Les observations de JOSHI et MEHTA (4) sur la teneur en eau et l'effet du traitement thermique des membranes obtenues à partir d'un composé polymère AC-TAC montrent une nette amélioration du taux de rétention de sels et une baisse du flux de perméat.

Cette propriété s'explique par une baisse de la teneur en eau de la membrane

qui se traduit par une plus faible présence de groupements hydrophiles. Des travaux récents de SMOLDERS et Cie (5) montrent que l'introduction d'un solvant meilleur (dioxane) et l'ajout d'additifs (acide maléique, méthanol dans la solution (avec un composé polymère) permettent une amélioration remarquable du flux et l'obtention d'une membrane de performances jamais égalées jusqu'ici. Il faut noter -par ailleurs- que pour ce type de membranes, l'effet du degré de substitution de l'acétate de cellulose est associé à la nature du solvant, aux additifs et à un traitement thermique adéquat.

3.1.2. Solvant

Différents solvants et mélanges de solvants ont été testés. La compatibilité polymère-solvant favorise l'ultérieure formation d'agrégats (qui confère une structure spongieuse) et limite la demixion liquide-liquide (responsable de l'apparition de macropores). Ces phénomènes sont aussi influencés par le ratio polymère/solvant.

L'acétone reste le meilleur solvant utilisé pour les solutions d'Ac. Un mélange acétone-oxane a donné d'excellents résultats pour les solutions AC-TAC.

3.1.3. Non-solvant

Il intervient au niveau des deux étapes d'évaporation et de coagulation dans le bain d'immersion. La séparation liquide-liquide est amorcée par l'évaporation partielle du solvant. Elle se poursuit durant la première phase de coagulation et précède la formation d'agrégats par précipitation (3), (5). Le choix du non-solvant est guidé par :

- la faible tendance du système solvant-non-solvant à une séparation liquide-liquide.
- une bonne miscibilité solvant-non-solvant
- une faible affinité du non-solvant pour le polymère (6) et une action précipitante favorisée par le ralentissement de la diffusion du solvant vers le bain.

L'eau, utilisée en qualité de non-solvant dans la solution de coulée du procédé Loeb-Sourirajan, est remplacée pour d'autres procédés par le formamide, l'acide maléique, le méthanol.

3.1.4. Additifs

Les sels inorganiques ($Mg(ClO_4)_2$, $Ca(ClO_4)_2$, ..) ou autres additifs organiques solubles dans l'eau sont utilisés en faibles proportions et ont pour objectif d'améliorer les qualités précipitantes du non-solvant.

3.2. Conditions de préparation de la membrane

3.2.1. Humidité atmosphérique

Du fait que son influence soit secondaire, l'humidité relative de l'atmosphère

de coulée a fait le sujet de peu d'investigations. Les études de Joshi (4) sur les performances de membranes AC préparées sous des humidités relatives croissantes (de 23 à 88 %) montrent une augmentation du flux et une diminution du taux de rejet en même temps qu'une élévation de la teneur en eau de la membrane. Ce phénomène est attribué à l'accélération du gel/solidification de la membrane dû au retardement de l'évacuation du solvant. Il en résulte un élargissement du diamètre moyen des pores de la couche active. Les études de Malladi (7) relatives à l'influence de l'humidité relative de l'atmosphère de coulée (donc de T de coulée) sur l'indice de réfraction et les changements d'épaisseur des membranes fines à base d'acétate de cellulose montrent que l'absorption d'eau est liée à deux processus compétitifs : le remplissage des pores et l'expansion libre du film (bound water). Les courbes de variation de l'indice de réfraction avec l'humidité relative (HR) présentent une allure parabolique avec un maximum* autour de HR = 60 % et deux minimums aux extrémités HR = 0% et 10 %. Ceci explique probablement les températures T_1 des procédés Loeb-Sourirajan ($T_1 = -8$ à -11°C) et Manjikian ($T_1 = +23^\circ\text{C}$).

3.2.2. Temps d'évaporation

L'étape d'évaporation partielle du solvant volatil s'accompagne d'une diminution non linéaire de la teneur en eau de la membrane. Il en résulte une diminution du flux. Une controverse subsiste cependant quant à la formation de la peau active lors de cette étape. On peut néanmoins affirmer que cette étape est responsable de l'augmentation de la concentration en polymère de la surface exposée à l'air et de l'établissement d'un équilibre de distribution du polymère entre cette surface et la partie support de la membrane. La cinétique de la formation de la peau n'est pas encore totalement élucidée. Toutefois, l'étape d'évaporation n'est pas déterminante car dans le cas de membranes en fibres creuses, la structure de la membrane est asymétrique bien que l'étape d'évaporation soit exclue du procédé de préparation.

3.2.3. Bain de coagulation

Suite au développement du procédé Loeb-Sourirajan en 1962, différents types de membranes asymétriques ont été préparés par immersion-coagulation. Cette étape a un rôle déterminant dans la formation de la membrane. La cinétique de transfert de masse et le profil des concentrations à l'interface bain-film ont fait l'objet d'un grand nombre de recherches. A la lumière des travaux récents (5), (8), (9), il apparaît qu'au moment de l'immersion, à l'interface, le profil des concentrants présente un pic qui tend à s'amincir avec le temps (Fig.2).

* L'allure de la courbe et les valeurs maximales sont fortement influencées par le traitement thermique et le degré d'acétylation de AC. Ceci exclut l'apparente contradiction entre les résultats de JOSHI et MALLADI.

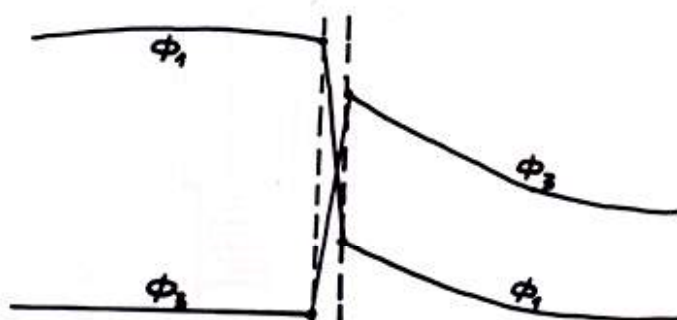


Figure 2 : Profil des concentrations.

- 1- Non-solvant
- 2- Polymère

Ce pic correspond à une augmentation instantanée de la concentration en polymère à la surface de la solution. L'épaisseur de cette couche continue à augmenter jusqu'à l'atteinte de l'état métastable représentant le début de la démixion liquide-liquide par nucléation et développement de la phase diluée qui fixent la distribution asymétrique de la membrane. L'addition d'eau à la solution initiale de coulée favorise l'atteinte instantanée de cet état métastable et donne lieu à une peau active de très faible épaisseur.

La structure du support est déterminée par celle de la couche active. En effet, le gradient de concentration en polymère va en décroissant dans le sens de la surface en contact avec la plaque de verre. La couche dense joue le rôle de barrière à la diffusion du non-solvant dans la membrane naissante et du solvant vers le bain. La poursuite de la séparation liquide-liquide donne lieu à des macropores initiées dans la phase pauvre en polymère reliées par des agglomérats résultants de la précipitation de la phase riche en polymère. Une structure définitive spongieuse du support est favorisée par une concentration maximale du polymère et un minimum d'apport en non-solvant, dans la solution de coulée, une basse température du bain de coagulation et la présence d'additifs qui ralentissent la cinétique de diffusion-convection du non-solvant dans la matrice du polymère.

En fonction de ces paramètres (et des conditions de traitement thermique), on peut obtenir une membrane de 2 types (Fig.3).

- Membrane de type I : une fine peau poreuse condensée, supportée par une épaisse couche spongieuse ou en doigts de gants traversée par des macropores.
- Membrane de type II : la peau fine et la couche-support sont séparées par une sous-couche dont l'épaisseur et les pores sont de dimensions intermédiaires à celles de la peau et du support et qui joue un rôle dans le procédé d'osmose inverse. L'obtention de cette sous-couche est favorisée par l'optimisation des paramètres et conditions sus-citées.

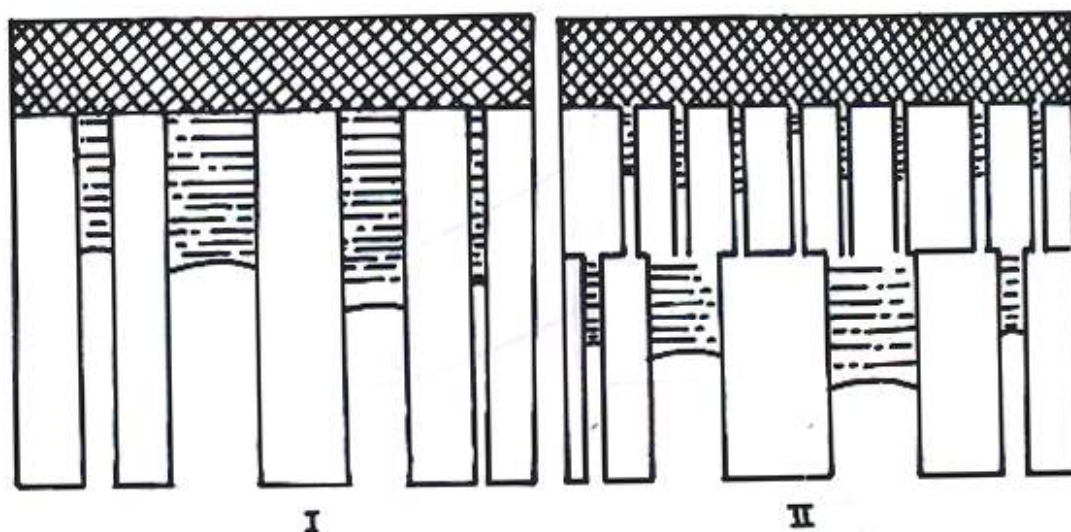


Figure 3 : Représentation schématique de la structure de la membrane.

3.2.4. Traitement thermique

Les études de Loeb-Sourirajan sur l'effet du traitement thermique ont contribué largement à l'amélioration des performances et à la mise au point du procédé de fabrication des membranes d'acétate de cellulose. Les recherches récentes tendent vers l'élaboration de modèles qui régissent l'influence de la température sur :

- le diamètre et la distribution des pores,
- la teneur en eau /
- l'accroissement de la cristallinité du polymère,
- le taux de rejet intrinsèque de la membrane.

Les études de Schwarz confirment un rétrécissement linéaire du diamètre moyen des pores avec l'augmentation de température et un pourcentage de plus en plus élevé de pores dont le diamètre se situe autour de 2 nm.

Les conséquences sur les performances des membranes se traduisent par :

- une nette amélioration du taux de rejet d'électrolytes dissous et de matières organiques à faible masse moléculaire.
- une chute dramatique du flux de perméat.

Les températures optimales se situent généralement entre 75° et 82°C.

3.2.5. Traitement chimique

L'addition de sels d'ammonium quaternaire et l'exposition dans des solutions d'alcool éthylique permettent l'amélioration des performances de la membrane. (voir additifs).

4. CONCLUSION

La préparation de membranes anisotropiques à base d'acétate de cellulose répondant aux performances requises pour l'osmose inverse est conditionnée essentiellement :

- une composition judicieuse de la solution de coulée (concentration maximale en polymère, bon solvant, non solvant compatible au solvant, nature et concentration de l'additif).
- des conditions optimales de coagulation dans un bain de non-solvant (température, nature du non-solvant et des additifs).
- un traitement thermique adéquat (température et durée).

Soumis en septembre 1989
Accepté en septembre 1990

REFERENCES

1. S. SOURIRAJAN, T. MATSUURA, *Science of Reverse Osmosis : An Essential Tool for the Chemical Engineer.*
2. TOUZART & MATIGNON, Règle de coulée, (catalogue 1987).
3. K. S. SPIEGLAR, A. D. K. L'AIRD, *Principles of desalination, part B, 1980.*
4. MISS S. V. JOSHI & D. J. MEHTA, *Characterisation of Blend Membranes for Reverse Osmosis, Indian Chemical Journal (1980).*
5. *Development of Wet-Dry Reversible Osmosis Membranes with high Performance form Cellulose Acetate and Cellulose Triacetate Blends.*
K. VASARHELY, J. A. RONNER, M. H. V. MULDER and C. A. SMOLDERS, *Desalination, 61 (1987).*
6. P. BRUNELET, *Etude de faisabilité d'une Unité d'Osmodélectrodialyse en vue de la Régénération d'un Hémofiltrat ou d'un Bain d'Hémodialyse usé. Thèse Docteurat d'Université. Lyon I (1983).*
7. *Water in Polymer Membranes. Part III.*
Water Sorption and Pore Volume in Cellulose Acetate Films.
D. P. MALLADI, *J. Membr. Sc., 19 (1984).*
8. A. J. REUVERS, J. W. A. VAN DEN BERG and C. A. SMOLDERS, *J. Membr. Sc., 34 (1987).* *Formation of Membranes by means of Immersion Precipitation. Part I, A Model to Describe Mass Transfert During Immersion Precipitation.*
9. *Idem 8.*
Part II : the Mechanism of Formation of Membranes Prepared From the System Cellulose Acetate-Acetone-Water.
10. W. HEINZELMANN, M. TOSCAN, *J. Membr. Sc., 36 (1988).*
Production and Characterization of Homogenous Porous Polymer Films.
11. H. H. SCWARZ, *Annealing Effect in Porouse Cellulose Acetate Membranes, J. Membr. Sc., 34 (1987).*