





Pour l'obtention du grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS École nationale supérieure d'ingénieurs (Poitiers) Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP (Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle) Secteur de recherche : Chimie organique, minérale, industrielle

Présentée par : Arnaud Touffet

Impact de la qualité de la ressource, des prétraitements et des lavages chimiques

Directeur(s) de Thèse : Hervé Gallard, Benoît Teychené

Soutenue le 03 avril 2014 devant le jury

Jury:

Président	Nathalie Karpel vel Leitner	Directrice de recherches CNRS, IC2MP, Université de Poitiers
Rapporteur	Philippe Moulin	Professeur, LM2P2, Université d'Aix-Marseille
Rapporteur	Jean-Christophe Remigy	Maître de conférences, LGC, Université de Toulouse
Membre	Hervé Gallard	Professeur, Université de Poitiers
Membre	Benoît Teychené	Maître de conférences, IC2MP, Université de Poitiers
Membre	Michel Joyeux	Directeur R & D, Eau de Paris
Membre	Anthony Masset	Maître de conférences, Université de Nantes
Membre	Anthony Szymczyk	Professeur, Université de Rennes

Pour citer cette thèse:

Arnaud Touffet. *Impact de la qualité de la ressource, des prétraitements et des lavages chimiques* [En ligne]. Thèse Chimie organique, minérale, industrielle. Poitiers : Université de Poitiers, 2014. Disponible sur Internet http://theses.univ-poitiers.fr

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE d'INGENIEURS de POITIERS Ecole Doctorale : Sciences pour l'environnement, GAY LUSSAC, ED n°523

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : CHIMIE ET MICROBIOLOGIE DE L'EAU

Par

Arnaud TOUFFET

Maitre ès sciences

Etude des performances d'unités d'ultrafiltration : Impact de la qualité de la ressource, des prétraitements et des lavages chimiques

Soutenue le 3 avril 2014, devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs: M. Philippe MOULIN, Pr. Université Aix-Marseille

M. Jean-Christophe REMIGY, MCF-HDR, Université de Toulouse

Examinateurs : M. Michel JOYEUX, Directeur R&D, Société Eau de Paris

Mme Nathalie KARPEL VEL LEITNER, DR CNRS, Université de Poitiers

M. Anthony MASSE, MCF, Université de Nantes M. Anthony SZYMCZYK, Pr, Université de Rennes

Directeurs de Thèse : M. Hervé GALLARD, Pr, Université de Poitiers

M. Benoit TEYCHENE, MCF, Université de Poitiers

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe de Eau, Géochimie organique et Santé de l'Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (UMR CNRS 7285, Université de Poitiers) financée par la société Eau de Paris. Je tiens à remercier madame Sabine PETIT, directrice de l'institut et madame Nathalie KARPEL VEL LEITNER, directeur d'équipe pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Ce travail a été co-dirigé par Monsieur Hervé GALLARD, Professeur à l'Université de Poitiers et Monsieur Benoit TEYCHENE, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers. Je leur adresse tous mes remerciements pour leur disponibilité, leur aide et leurs conseils tout au long de ce travail.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Monsieur Philippe MOULIN, Professeur de l'Université Aix-Marseille et Monsieur Jean-Christophe REMIGY, Maître de Conférences-HDR de l'Université de Toulouse. Je les remercie d'avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens également à remercier, Madame Nathalie KARPEL VEL LEITNER, Directrice CNRS de l'Université de Poitiers, Monsieur Anthony MASSE, Maître de Conférences de l'Université de Nantes, Monsieur Anthony SZYMCZYK, Professeur de l'Université de Rennes et Monsieur Jean Baron Responsable R&D Matériaux de la Société Eau de Paris pour avoir accepté l'invitation à participer au jury et pour avoir examiné mon travail.

Je remercie la société Eau de Paris et plus particulièrement, Monsieur Michel Joyeux, Directeur R&D, Madame Bénédicte Welté, Directrice adjointe R&D et Monsieur Jean Baron, Responsable R&D de m'avoir permis de venir travailler sur Paris, pour leur disponibilité malgré leur emploi du temps très chargé, mais également toutes les informations et conseils qu'ils m'ont apportés.

Je tiens à remercier les personnes que j'ai eu la chance de rencontrer durant mon séjour à Paris et notamment Alexis, Xavier, Guillaume et Maï du département R&D Matériaux pour leur précieuse aide au cours de cette année mais également tous mes collègues des algecos et tout particulièrement Carole, Nathalie, Magali et Marion pour les bons moments passés ensemble.

J'ai une pensée toute particulière pour mes amis de longue date, Elodie, Gaëlle et Cédric qui ont toujours été là pour moi. Merci également à Leslie, Emilie, Marie, Cristina et Thibaut pour leur aide, leurs sourires et leur bonne humeur tout au long de cette thèse.

Je remercie tous les membres du laboratoire, Sahidou, Bertrand, Jérôme, Béatrice, Céline, Ghizlane, Aude, Manhal, Audrey, Dimitri, Florence B & P, Joseph, Pamela, Virginie, Alice,...mais également Julien, Nicolas, Nasma et Joëlle... et toutes les personnes que j'aurais pu oublier (désolé!).

Je remercie enfin toute ma famille pour leur soutien sans failles et leurs nombreux encouragements depuis toujours.

Table des matières

Liste des Tableaux

Liste des Figures

Abréviations

Introduction Générale	1
Chapitre I. Synthèse bibliographique	5
1. Généralités sur la filtration membranaire	5
1.1. Principe et classification	5
1.2. Caractéristiques des membranes	5
1.3. Evaluation des performances des membranes	7
1.3.1. Mode de filtration	7
1.3.2. Evaluation des performances	8
1.3.3. Le colmatage	9
1.4. Mise en œuvre de la filtration membranaire en production d'eau potable	15
2. Impact de la qualité de l'eau sur le colmatage	17
2.1. Colmatage associé aux matières organiques dissoutes	17
2.1.1. Généralités sur les MON	17
2.1.2 Caractérisation des MON	17
2.1.3. Colmatage des membranes par les matières organiques	24
2.2. Colmatage par les substances minérales	25
2.3. Colmatage particulaire	25
2.4. Colmatage microbiologique ou biofouling	26
2.5. Prédiction du colmatage à partir de la qualité des eaux - intérêt des outils statistiques	27
3. Impact des prétraitements sur les performances de filtration	28

3.1. La Coagulation	28
3.2. L'adsorption	31
4. Les Stratégies pour Limiter le colmatage	32
4.1. Les rétrolavages	32
4.2. Les lavages chimiques	34
4.2.1. Solutions alcalines	34
4.2.2. Solutions acides	35
4.2.3. Oxydants	35
4.3. Impacts des lavages chimiques sur les propriétés des membranes	41
4.3.1. Les membranes en cellulose	42
4.3.2. Les membranes en PVDF	42
4.3.3. Les membranes en PSf	43
4.3.4. Les membranes en PES	44
4.3.5. Les membranes à matériaux mixtes : polymère/PVP	45
5. Conclusion	46
Chapitre II. Impact de l'origine et de la qualité de la ressource sur les per d'ultrafiltration fibre creuse en acétate de cellulose : Description et colmatage	prédiction d'épisodes de
1. Introduction	
2. Présentation du fonctionnement de l'usine de St Cloud	
3. Matériel et méthodes 3.1. Echantillons d'eau utilisés dans l'étude	
3.2. Outils analytiques	54
3.3. Caractéristiques des membranes et des mini-modules	54
3.4. Pilote de filtration	56
3.5. Protocole de filtration	57

3.6. Analyse statistique	59
4. Résultats et discussion	61
4.1. Evolution des caractéristiques physico-chimiques des eaux	62
4.1.1. Turbidité	62
4.1.2. Minéralisation et composition en sels dissous	62
4.1.3. La matière organique	64
4.2. Etude du pouvoir colmatant des différentes ressources en eau	71
5. Conclusion	81
Chapitre III. Etude de l'influence des prétraitements et des lavages chimiques sur les perform	ances de
membranes d'ultrafiltration fibre creuse en polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone	83
Avant-propos	83
Partie A. Autopsie membranaire et étude sur pilote de filtration à l'échelle laboratoire	84
1. Introduction	84
2. Présentation de l'Usine de l'Haÿ-les-Roses	
2.1. Les prétraitements	85
2.2. La filtration membranaire	87
2.2.1. Les membranes	87
2.2.2. Paramètres de fonctionnement de l'étage primaire UF1	87
2.2.3. Paramètres de fonctionnement de l'étage secondaire UF2	89
3. Matériel et méthodes	90
3.1. Autopsie membranaire	90
3.2. Prélèvement et analyses des eaux étudiées	91
3.3. Description du pilote et du protocole de filtration	92
3.4. Etude du pouvoir colmatant des eaux brutes et en cours de traitement	93
3.5. Impact des lavages chimiques	94

4. Résultats et discussion	95
4.1. Autopsie membranaire – Identification des causes de colmatage	95
4.2. Performances de filtration des membranes	104
4.2.1. Impact de la qualité de l'eau	104
4.2.2. Impact des prétraitements	107
4.2.3. Impact des lavages chimiques	111
5. Conclusion	116
Partie B. Etude sur pilote de filtration à l'échelle semi-industrielle	117
1. Introduction	117
2. Matériel et méthodes	
2.1. Description du pilote de filtration	118
2.1.1. Les modules membranaires	118
2.1.2 Description des lignes de filtration	119
2.1.3 Paramètres enregistrés	122
2.2 Protocole de filtration et de lavage des membranes hors vieillissement accéléré	123
2.3. Protocole de vieillissement des membranes au chlore	125
2.4. Interprétation des données de filtration	126
2.5. Autopsie membranaire	127
2.6. Analyses des échantillons d'eaux	128
3. Résultats et discussion	129
3.1. Impact des lavages chimiques – vieillissement dynamique au chlore	129
3.1.1. Evolution de la qualité de l'eau	129
3.1.2. Evolution des perméabilités lors du vieillissement des membranes au chlore	132
3.1.3. Comparaison des performances de filtration après vieillissement au chlore	138
3.1.4. Impact de l'agitation des cuves d'alimentation	140

3.2. Autopsie membranaire	141
4. Conclusion	148
Conclusion générale	149
Perspectives	
Références Bibliographiques	155
Annexes	172
Annexes Chapitre II	175
Annexe Chapitre III – Partie A	177
Annexes Chapitre III – Partie B	178

Liste des Tableaux

Chapitre I.

Tableau 1. Noms et formules des principaux polymères utilisés pour la fabrication des membranes
(Aptel & Buckley, 1996)6
Tableau 2. Classes de fluorophores rencontrés dans les eaux naturelles (Coble, 1996) 20
Tableau 3. Identification et origine des fragments caractéristiques des principales classes de
biopolymères (Bruchet et al., 1990 ; Leenheer & Croué, 2003, Leenheer, 2004)
Tableau 4. Principaux nettoyants chimique et leurs actions (Porcelli & Judd, 2010) 34
Tableau 5. Constantes d'équilibre du chlore en solution aqueuse à 25°C (Deborde & Von Gunten, 2008)
Tableau 6. Publications sur l'impact de l'hypochlorite de sodium sur différentes membranes
Chapitre II.
Tableau 1. Description des sources de la Vigne 51
Tableau 2. Caractéristiques des fibres creuses AQUASOURCE. 53
Tableau 3. Composition en cations. 61
Tableau 4. Composition en anions 63
Tableau 5. Classes de fluorophores rencontrés dans les eaux naturelles (Coble (1996))
Tableau 6. Caractéristiques de fluorescences des différentes composantes déterminées par PARAFAC.
Tableau 7. Coefficients de corrélation entre les variables et les composantes principales
Tableau 8. Matrice de corrélation de Pearson 77
Tableau 9. Paramètres du modèle de prédiction de la vitesse de colmatage et les écart-types
correspondants pour un intervalle de confiance de 95 %
Tableau 10. Paramètres du modèle de prédiction de la vitesse de colmatage et les écart-types
correspondants pour un intervalle de confiance de 95 %
Tableau 11. Paramètres du modèle de prédiction du VFC et les écart-types correspondants pour un
intervalle de confiance de 95 %

Chapitre III - Partie A

Tableau 1. Caractéristiques des fibres creuses PES/PVP	87
Tableau 2. Paramètres de filtration du premier étage	88
Tableau 3. Paramètres des rétrolavages simples et lavages javel	88
Tableau 4. Paramètres des lavages acide sulfurique et soude	89
Tableau 5. Concentrations des différentes suspensions filtrées	94
Tableau 6. Teneurs moyennes en métaux du dépôt (mg / g dépôt) (3 répétitions)	97
Tableau 7. Fragments identifiés lors de la pyrolyse/GC/MS du dépôt extrait de la membra	ne DWTI
	102
Tableau 8. Origine des principales bandes d'absorption IR de la membrane PES/PVP	103
Tableau 9. Caractéristiques des eaux prélevées sur l'usine de l'Haÿ-les-Roses (Janvier 2011,	Juin 2011
et Avril 2012).	105
Chapitre III - Partie B	
Tableau 1. Caractéristiques techniques d'un module du pilote semi-industriel	119
Tableau 2. Paramètres de filtration	123
Tableau 3. Paramètres des rétrolavages simple et lavages javel	123
Tableau 4. Paramètres des lavages acide sulfurique et soude	124
Tableau 5. Protocole des essais de lavage chimique au chlore	125
Tableau 6. Temps de filtration net journalier et volume filtré net journalier moyen pour ch	aque ligne
	134
Tableau 7. VFC et α de chaque série pour les lignes 10, 30 et 40	135
Tableau 8. Masse des dépôts récupérés par sonication sur les quatre lignes partie basse	142
Tableau 9. Masse des dépôts récupérés par sonication sur les quatre lignes partie haute	142
Tableau 10. Teneurs moyennes en métaux du dépôt (mg / g MS)	143
Tableau 11. Teneurs moyennes en métaux du dépôt (mg / g MS)	143
Tableau 12. Origine des principales bandes IR de la membrane PES/PVP	144

Annexes Chapitre II.	
Tableau II.1. Valeur des paramètres du modèle et les écart-types correspondant	176
Annexes Chapitre III – Partie B.	
Tableau III-B.1. Moyenne des contraintes et allongements à la rupture des fibres de chaque lot	179
Tableau III-B.2. Résultats des pressions d'éclatement des fibres par lot	179

Liste des Figures

Chapitre I.

Figure 1. Représentation des différents types de procédés membranaires	5
Figure 2. Formule chimique du polyvinylpyrrolidone	7
Figure 3. Carboxylation du PES	7
Figure 4. Schématisation des modes de filtration tangentielle (a) et frontale (b)	8
Figure 5. Représentation schématique des colmatages réversible et irréversible lors de la filtration	à flux
constant	10
Figure 6. Représentation du phénomène de polarisation à la surface de la membrane	11
Figure 7. Représentation des phases de filtration membranaire pour la détermination du MFI	12
Figure 8. Exemple de détermination du volume filtré critique (Bessiere et al., 2005)	14
Figure 9. Réprésentation schématique d'une installation de filtration membranaire en production	d'eau
potable	15
Figure 10. Représentation schématique d'une usine de traitement de l'eau couplant la file	tration
membranaire à une adsorption sur CAP. Séparation par décanteur avec recirculation des	boues
(Option B). (Stoquart, 2012)	16
Figure 11. Matrice d'excitation-émission de fluorescence (MEEF) d'une eau de surface	19
Figure 12. Exemple de chromatogramme d'exclusion stérique avec détecteur UV et COD	22
Figure 13. Chromatogrammes HPSEC/UV/COD/fluorescence d'une eau souterraine (a), d'une eau souterraine (b), d'une eau souterraine (b), d'une eau souterraine (b), d'une eau souterraine (c), d'une eau souterraine	eau de
surface (b) et d'un effluent secondaire d'une station d'épuration (c) (Her et al., 2003)	22
Figure 14. Représentation schématique d'un colmatage particulaire résiduel (Remize et al., 2010)) 33
Figure 15. Evolution de la perméabilité corrigée lors de la filtration d'une eau de surface avec	ec des
rétrolavages simples (points blancs) et des rétrolavages assistés par l'air (points noirs)	33
Figure 16. Répartition des formes du chlore en fonction du pH à température ambiante	36
Figure 17. Equilibre du chlore en solution aqueuse (d'après Doré, 1989)	36
Figure 18. Mécanisme de chloration du phénol	39

Figure 19. Mécanisme de chloration des composés aminés aliphatiques, (a) amine primaire et
secondaire, (b) amine tertiaire (Abia et al., 1998)
Figure 20. Résumé des différentes réactions du chlore avec des composés thiols
Figure 21. Mécanisme d'oxydation/coupure radicalaire pour le PSU au niveau du groupement
isopropyle
Figure 22. Mécanisme de coupure de chaines radicalaire pour le PSU au niveau du groupement sulfone
43
Figure 23. Evolution de la perméabilité et de l'allongement à la rupture en fonction de l'exposition au
chlore ([HOCl]= 200 mg L ⁻¹ ; pH= 9; 5, 20 et 40°C)
Figure 24. Mécanisme de coupure de chaine du PES.
Figure 25. Mécanisme d'ouverture de cycle du PVP par voie ionique (Wienk et al., 1995)
Figure 26. Mécanisme radicalaire de coupure de chaine du PVP (Wienk <i>et al.</i> , 1995)
Chapitre II.
Figure 1. Principales sources d'approvisionnement de l'usine de St Cloud
Figure 2. Schéma de la filière de production de l'eau potable de St Cloud
Figure 3. Photo d'un module INEA® 1125 d'AQUASOURCE 52
Figure 4. Schéma fonctionnel des Sources de la Vigne
Figure 5. Mini-module de filtration fibre creuse
Figure 6. Photo du pilote de filtration. 1 : Pompes péristaltiques ; 2 : Mini-modules fibre creuse ; 56
Figure 7. Représentation des colmatages réversible et irréversible, de la vitesse de colmatage sur un
cycle, de la vitesse de colmatage irréversible (α) et du volume filtré critique lors d'une filtration à flux
constant
Figure 8. Représentation de la matrice en 3 dimensions des données de fluorescence à n échantillons
(Stedmon & Bro, 2008)
Figure 9. Evolution des précipitations (Station Météo France de Paris) et de la turbidité des eaux des
différentes sources entre novembre 2011 et décembre 2012
Figure 10. Evolution des précipitations (Station Météo France de Paris) et de la conductivité des eaux
des différentes sources entre novembre 2011 et décembre 2012

Figure 11. Evolution des précipitations (Station Météo France de Paris) et du COT des eaux d	les
différentes sources entre novembre 2011 et décembre 2012.	65
Figure 12. Evolution des précipitations (Station Météo France de Paris) et de l'absorbance UV à 254r	ım
des eaux des différentes sources entre novembre 2011 et décembre 2012	65
Figure 13. Relation entre COT et absorbance UV à 254 nm pour les prélèvements de novembre 201	1 à
décembre 2012 (n=64)	66
Figure 14. Exemple de matrice d'excitation et d'émission de fluorescence	67
Figure 15. Représentation des 3 composantes déterminées par PARAFAC	68
Figure 16. Evolution des précipitations (Station Météo France de Paris) et des composantes C1 (a),	C2
(b) et C3 (c) des eaux des différentes sources entre novembre 2011 et décembre 2012	69
Figure 17. Relation entre COT et Intensité max des composantes C1(a), C2 (b) et C3 (c) pour l	les
prélèvements de novembre 2011 à décembre 2012	70
Figure 18. Variation de la pression normalisée en fonction du temps de filtration pour les prélèvements	nts
de mai 2012	71
Figure 19. Evolution du volume filtré critique (VFC) et de la vitesse de colmatage irréversible (α) po	our
les eaux de Nouvet (d), Rivière (e)	74
Figure 20. Projection des 17 variables dans le plan principal de l'ACP	76
Figure 21. Vitesse de colmatage en fonction du α prédit (2 variables, 64 échantillons)	78
Figure 22. VFC en fonction du VFC prédit (1 variable, 60 échantillons)	80
Chapitre III - Partie A.	
Figure 1. Schéma de la filière de production d'eau potable de l'Haÿ-les-Roses	86
Figure 2. Photo d'un module de l'usine de l'Haÿ-les-Roses	87
Figure 3. Mini-module de filtration fibre creuse PES/PVP	92
Figure 4. Représentation des colmatages réversible, irréversible, vitesse de colmatage sur un cyc	le.
vitesse de colmatage irréversible (α) et volume filtré critique lors d'une filtration à flux constant	93
Figure 5. Photographie de l'intérieur de la membrane DWTP (a). Photographies MEB de la surfa	ıce
interne de la membrane neuve (h) et membrane DWTP (c et d)	95

Figure 6. Analyse ATD/ATG du dépôt (masse: 5,572 mg; rampe: 10°C par minute jusqu'à 800°C;
atmosphère: air)
Figure 7. Pyrochromatogrammes GC/MS d'une membrane neuve (a), d'une membrane DWTP (b),du
polymère AN905 (c) et du dépôt (d)
Figure 8. Spectres infrarouge obtenus par ATR-FTIR de la surface interne d'une membrane neuve et
d'une membrane usine après élimination du dépôt
Figure 9. Evolution de la pression lors de la filtration de l'eau brute, décantée et microcoagulée sur des
membranes neuves (a) et DWTP (b) (échantillons d'eaux d'Avril 2012)
Figure 10. Performances de filtration des membranes neuves et DWTP pour une solution de FeC₃à4mgL⁴
Figure 11. Performance de filtration des membranes neuves et DWTP pour des concentrations en
polymère AN905 de 0,1 (a) et 1 mg L ⁻¹ (b)
Figure 12. Evolution du volume filtré critique (VFC) et de la vitesse de colmatage irréversible (α) sur
des membranes neuves (a) et DWTP (b) pour différentes solutions
Figure 13. Influence de l'exposition au chlore sur la perméabilité à pH 4, 8 (3 séries), 12, en présence
de FeCl ₃ à pH 8 ; [Cl ₂] = 15 mg L^{-1} et [Fe] = 0,2 mg L^{-1}
Figure 14. Evolution des pressions pendant la filtration d'une solution de polymère AN905 (1 mg L ⁻¹)
sur une membrane chlorée pendant 96h, une membrane DWTP et une membrane neuve
Figure 15. Analyse ATR-FTIR de membrane neuve, chlorée pendant 36 heures (C.t de 580 mg L ⁻¹ h) et
96 heures (C.t de 1440 mg L ⁻¹ h) pH 8 (série 2)
Chapitre III - Partie B.
Figure 1. Schéma (a) et photographie (b) d'un module du pilote semi-industriel
Figure 2. Photographie des 4 lignes du pilote
Figure 3. Schéma PID d'une ligne de filtration
Figure 4. Evolution du débit au cours de la filtration (journée du 14/10/2013)
Figure 5. Représentation des VFC et α sur un exemple de résultat de filtration sur le pilote semi-industriel
Figure 6 Evolution de l'absorbance LIV à 254 nm (a) et du COT (b)

Figure 7. Evolution de la turbidité (a) et de la concentration en Fer (b)
Figure 8. Evolution de la perméabilité au cours du vieillissement des membranes au chlore
Figure 9. Variation de l'inverse de la perméabilité en fonction du temps de filtration net, ligne 10 (a) e
30 (b)
Figure 10. Variation de l'inverse de la perméabilité en fonction du temps de filtration net, ligne 40
Figure 11. Evolution de la perméabilité durant la phase 2 de l'essai
Figure 12. Evolution de l'inverse de la perméabilité en fonction du volume filtré net pour les lignes 10
30 et 40 après la phase de vieillissement
Figure 13. Evolution de la perméabilité au cours de la filtration de l'eau microcoagulée sous agitation
(ligne 10 et 30) et sans agitation des cuves d'alimentation (ligne 20 et 40)
Figure 14. Photo des fibres des lignes 10, 20, 30 et 40
Figure 15. Spectres infrarouge obtenus par ATR-FTIR de la surface interne des membranes des ligne
10, 20, 30 et 40 après la phase de vieillissement au chlore
Figure 16. Perte de force à la rupture par rapport à la membrane neuve 146
Figure 17. Perte d'allongement à la rupture par rapport à la membrane neuve
Annexes Chapitre II. Figure II.1. Localisation des sources de la Vigne et inondations dans les sédiments
(www.infoterre.brgm.fr)
Figure II.2. Représentation des écarts entre les valeurs de α prédites par la régression linéaire multiple
et celles mesurées
Figure II.3. Représentation des écarts entre les valeurs de VFC prédites par la régression linéaire
multiple et celles mesurées
Annexe Chapitre III – Partie A. Figure III-A.1. MEEF des eaux brute (a), décantée (b) et microcoagulée (c) (Avril 2012)
Annexes Chapitre III – Partie B.
Figure III-B.1. Pyrochromatogrammes GC/MS du dépôt de la ligne 40

Abréviations

ABZ: Alkylbenzènes

AC : Acétate de cellulose

ACP: Analyse en composante principale

AF: Acide fulvique

AH: Acide humique

AN905 : Polyacrylamide anionique

AS: Sucres aminés

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG: Analyse thermique gravimétrique

ATR-FTIR : Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée

Bact : Débris bactériens

CAP: Charbon actif en poudre

CFS-MFI-UF: Modified Fouling Index Ultrafiltration

CL: Rétrolavage à l'eau

CLC1: Lavage chimique à la javel

CLC2: Lavage chimique à la soude

CLC3: Lavage chimique à l'acide sulfurique

CLC3+: Lavage chimique à l'acide sulfurique manuel

COD: Carbone Organique Dissous

COT : Carbone organique totale

DWTP: Drinking water treatment plant

FI: Fouling Index

HPI: Fraction hydrophile

HPO: Fraction hydrophobe

HPSEC : Chromatographie d'exclusion de taille

ICP-OES: Inductively Coupled plasma with Optical Emission Spectrometry

MEEF: Matrices d'excitation et d'émission de fluorescence

MF: Microfiltration

MFI: Modified fouling index

MON: Matière organique naturelle

NEP: Nettoyage en place

PARAFAC : Analyse factorielle parallèle

PES: Polyethersulfone

PR: Protéines

PS: Polysaccharides

PSf: Polysulfone

PHA: Polyhydroxyaromatiques

PR: Protéines

PS: Polysaccharides

PTM: Pression transmenbranaire

PTMCL : Pression transmenbranaire pendant un rétrolavage

PVDF: Polyfluorure de vinylidène

PVP: Polyvinylpyrrolidone

Pyrolyse/GC/MS: Pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gaz avec détection en spectrométrie

de masse

RLM: Regression linéaire multiple

SDI: Silt Density Index

SPE : Substances polymériques extracellulaires

SUR: Specific Ultrafiltration performance

SUVA: Specific UV absorbance

TI: Test d'intégrité

TPH: Fraction transphilique

UF: Ultrafiltration

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

La filtration membranaire basse pression (i.e. microfiltration et ultrafiltration), est une technologie en plein essor pour la production d'eau potable. Leur seuil de coupure permet de garantir une turbidité résiduelle inférieure à la réglementation, sans toutefois permettre une élimination significative des matières organiques naturelles (paramètres COT : carbone organique total) et des micropolluants (i.e. pesticides). L'ultrafiltration assure également une très bonne désinfection dans la mesure où l'intégrité membranaire reste vérifiée. Son application est donc particulièrement adaptée au cas des eaux souterraines présentant des teneurs faibles en COT et une turbidité occasionnelle, la contamination par les pesticides pouvant être contrôlée par la mise en œuvre de procédé hybride associant différents prétraitements à la filtration membranaire. La ville de Paris au travers de la société Eau de Paris a choisi de mettre en place deux procédés hybrides sur les usines de l'Haÿ-les-Roses (150000 m³/jour, procédé OPALINE™) et de St Cloud (100000 m³/jour, procédé CRISTAL®).

Si l'ultrafiltration est une technologie qui permet de garantir une très bonne qualité (i.e. turbidité) de l'eau produite, elle demeure cependant très sensible aux problèmes de colmatage qui contrôlent la conduite des installations (cycle et conditions de production, décolmatage par rétrolavage et lavage chimique). La qualité des eaux brutes, notamment la variabilité des paramètres turbidité et COT (le paramètre absorbance UV est également souvent utilisé pour apprécier la teneur en matières organiques naturelles), est par conséquent un paramètre critique de la conduite de telles installations.

Par ailleurs, l'utilisation du couplage adsorption sur charbon actif en poudre, coagulation/floculation et ultrafiltration peut générer des problèmes de colmatage spécifiques liés à l'utilisation de floculants organiques et/ou la présence de fines particules de charbon ou de flocs.

Les eaux souterraines peu profondes voient leur qualité varier sensiblement en fonction des saisons et en particulier des événements pluvieux lorsqu'elles sont en relation directe avec la surface. Le fonctionnement des installations d'ultrafiltration s'en trouve ainsi profondément affecté avec une amplification des phénomènes de colmatage attribuée à l'augmentation de la turbidité mais aussi du COT (et de l'absorbance UV). Si la turbidité favorise le colmatage réversible (performance des unités récupérée après simple rétrolavage), les matières organiques naturelles vont induire un colmatage irréversible (phénomène d'adsorption) qui nécessite la mise en place de lavages chimiques.

Les nettoyages chimiques des membranes utilisés pour empêcher le colmatage irréversible et répondre aux normes de production et de qualité d'eau, peuvent également être à l'origine d'une dégradation des membranes.

Ainsi, les variabilités de la ressource et l'utilisation excessive de lavages chimiques peuvent induire une certaine dégradation des membranes à long termes, entrainant des performances de filtration plus faibles.

L'objectif de cette thèse est de comprendre à différentes échelles, l'impact des conditions opératoires de deux usines de production d'eau potable de Eau de Paris : St Cloud (100000 m³/jour, procédé CRISTAL®) et L'Haÿ-les-Roses (150000 m³/jour, procédé OPALINETM) sur les performances des membranes d'ultrafiltration.

Dans un premier chapitre, une synthèse bibliographique présente les différentes origines du colmatage et en particulier l'impact de la qualité de l'eau, des prétraitements utilisés pour améliorer les performances des membranes ainsi que les moyens mis en œuvre pour limiter le colmatage comme par exemple les lavages chimiques. Ce chapitre détaille également l'état actuel de la littérature sur l'étude de l'effet du chlore sur les différents matériaux membranaires.

La thèse est organisée ensuite en deux autres chapitres. Du fait du grand nombre de techniques analytiques et méthodologiques différentes utilisées dans ce travail, chaque chapitre inclu une partie matériel et méthodes.

Le chapitre II présente l'étude de l'impact de la qualité des ressources en eaux de l'usine de Saint Cloud sur les performances de filtration de membranes d'ultrafiltration. L'usine de St Cloud dispose comme ressource potentielle des eaux souterraines provenant de différents champs captants. La sélection des ressources et leur mélange en amont des filières sont contrôlés par les opérateurs. Les performances des unités d'ultrafiltration sont par conséquent directement associées à une sélection optimale des ressources. L'objectif de cette étude a été de relier les performances de filtration de membrane d'ultrafiltration à la qualité physico-chimique des eaux.

Les eaux souterraines ont été échantillonnées une fois par mois pendant 1 an. Les eaux ont été caractérisées au laboratoire par mesure de la turbidité, du carbone organique total et par des techniques spectrophotométriques telle que la fluorescence. En parallèle, les performances de filtration ont été étudiées pour chaque eau avec des membranes en triacétate de cellulose sur un pilote de filtration à l'échelle laboratoire. Enfin, des outils statistiques tels que l'analyse en composante principale (ACP) et la régression linéaire multiple (RLM) ont été utilisés pour relier la qualité des eaux aux performances de filtration.

Le chapitre III présente une étude de l'impact des prétraitements et des lavages chimiques sur les performances de membrane d'ultrafiltration. Cette étude a été réalisée dans le cadre de l'usine de l'Haÿ-les-Roses. Cette usine utilise le procédé OPALINE™ qui couple l'adsorption sur charbon actif avec une étape de coagulation/floculation (FeCl₃ et polyacrylamide anionique) pour éliminer les micropolluants. Les objectifs ont été d'étudier l'influence des prétraitements et des lavages chimiques sur les performances de membranes en polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone (PES/PVP). Les essais ont été réalisés sur des membranes neuves et des membranes usine préalablement autopsiées. Les tests de filtration ont été réalisés sur un pilote à l'échelle laboratoire puis sur un pilote à l'échelle semi-industrielle installé à l'Haÿ-les-Roses. Les résultats de l'étude obtenus à l'échelle laboratoire sont détaillés dans le chapitre III − partie A et l'étude à l'échelle semi-industrielle dans le chapitre III − partie B.

Finalement une conclusion générale décrit les principaux résultats obtenus dans cette étude ainsi que les perspectives de ce travail.

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

Synthèse bibliographique

1. GÉNÉRALITÉS SUR LA FILTRATION MEMBRANAIRE

1.1. Principe et classification

Une membrane peut être définie comme une barrière physique permettant, sous l'action d'une force motrice (pression transmembranaire), le passage ou l'arrêt sélectif de substances dissoutes ou en suspension. Selon la sélectivité souhaitée, plusieurs catégories de membranes peuvent être utilisées et se différencient par leur taille de pores (Figure 1).

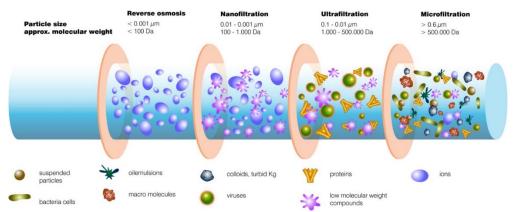


Figure 1. Représentation des différents types de procédés membranaires (Source : www.degremont.com)

Depuis de nombreuses années, l'ultrafiltration est utilisée pour la production d'eau potable. En effet, cette technique allie une bonne rétention des virus et matières colloïdales sans modification de la composition minérale ainsi qu'un coût de production plus faible que l'osmose inverse ou la nanofiltration du fait d'une pression transmembranaire relativement faible (Wiesner & Chellam, 1992; Jacangelo *et al.*, 1997 ; Laîné *et al.*, 2000 ; Xu *et al.*, 2011).

1.2. Caractéristiques des membranes

Les membranes peuvent avoir différentes configurations comme par exemple les membranes ou les membranes de type fibres creuses. Ces dernières membranes sont les plus communément employées dans les usines de production d'eau potable.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons plus particulièrement aux membranes de types fibres creuses organiques.

Les membranes d'ultrafiltration/microfiltration (UF/MF) organiques peuvent être constituées de nombreux polymères :

- Les dérivés de la cellulose (Loeb et Sourirajan, 1962) (ex. triacétate de cellulose) : membrane hydrophile et peu coûteuse mais présentant une faible stabilité chimique (Gitis et al., 2006)
- Les Polyamides (Yong et al., 2006)
- Le Polysulfone (PSf) (Rouaix *et al.*, 2006) et le polyethersulfone (PES) (Xu *et al.*, 2004) : polymère hydrophobe présentant une meilleur stabilité chimique, thermique et mécanique que les autres types de membranes (Chiou *et al.*, 1987 ; Wang *et al.*, 1996)

Le Tableau 1 regroupe les principaux matériaux utilisés pour la fabrication des membranes.

Tableau 1. Noms et formules des principaux polymères utilisés pour la fabrication des membranes (Aptel & Buckley, 1996)

Nom	Formule chimique
Acétate de cellulose (AC)	OH OCOCH ₃
Polyfluorure de vinylidène (PVDF)	$\begin{bmatrix} H & F \\ I & I \\ -C - C \\ I & I \\ H & F \end{bmatrix}_{n}$
Polysulfone (PSf)	·
Polyethersulfone (PES)	*

Il est possible d'associer d'autres polymères à ces principaux matériaux afin de conférer de nouvelles propriétés chimiques aux membranes, comme par exemple une modification du caractère hydrophobe/hydrophile. Certains polymères comme le polyethersulfone ou le polysulfone sont des matériaux membranaires hydrophobes qui doivent être associés à des matériaux plus hydrophiles pour assurer un meilleur flux au travers de la membrane pour des applications en production d'eau potable (Zhao *et al.*, 2013). On retrouve notamment comme agent hydrophile, du polyvinylpyrrolidone (PVP)

(Figure 2) qui permet de meilleures performances de filtration (Bolong *et al.*, 2009 ; Rahimpour & Madaeni, 2010). D'autres agents hydrophiles existent comme le polyethylèneglycol (PEG) (Kim *et al.*, 1998 ; Xu *et al.*, 1999), ou encore le polyethylèneoxyde (PEO) (Susanto *et al.*, 2009).

Figure 2. Formule chimique du polyvinylpyrrolidone

Al Malek *et al.* (2011) ont étudié deux groupes de membrane en PES fabriquée par inversion de phase et contenant différentes concentrations de PVP. Ils ont observé que l'ajout de PVP permettait une augmentation de la perméabilité.

Des greffages de fonctions chimiques sont également possible sur la membrane pour modifier ses propriétés, comme par exemple le greffage de groupements carboxyliques qui augmente le caractère hydrophile de la membrane (Figure 3). Ces greffages sont réalisés par voies chimiques, photochimique ou plasma (Zhao *et al.*, 2013).

Figure 3. Carboxylation du PES (Zhao et al., 2013)

1.3. Evaluation des performances des membranes

1.3.1. Mode de filtration

La circulation du fluide à travers la membrane peut être réalisée de deux manières différentes : frontale ou tangentielle (Maurel, 1993) (Figure 4).

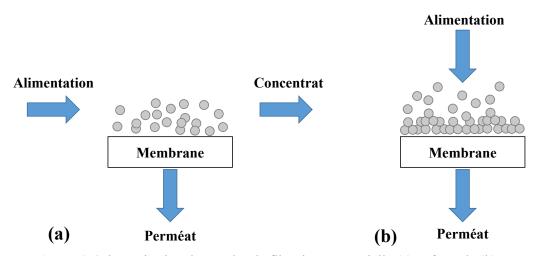


Figure 4. Schématisation des modes de filtration tangentielle (a) et frontale (b)

En filtration frontale, le flux d'alimentation est perpendiculaire à la membrane et les particules sont directement filtrées par la membrane. Au fur et à mesure de la filtration, les particules s'accumulent et forment un dépôt qui colmate la membrane.

Pour la filtration tangentielle, un flux tangentiel limite l'accumulation des particules. Ce procédé permet de limiter le colmatage et la formation d'un dépôt en créant des forces de cisaillement. Cependant, la recirculation des flux entraine un surcout de production comparé au mode frontal.

1.3.2. Evaluation des performances

En termes de performance de filtration, la perméabilité (Lp) d'une membrane peut être définie par la loi de Darcy comme étant le rapport entre le flux de perméat J à 20° C et la pression transmembranaire (ΔP) (équation 1) :

$$Lp = \frac{J(20^{\circ}C)}{\Delta P}$$
 Eq. 1

Avec Lp : la perméabilité à 20°C (L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}); J (20°C) : le flux de perméat à 20°C (L h^{-1} m^{-2}) ; ΔP : la pression transmembranaire (bar)

Le flux traversant la membrane est décrit selon la loi de Darcy (équation 2) :

$$J(20^{\circ}C) = \frac{\Delta P}{\mu(20^{\circ}C) \times Rm}$$
 Eq. 2

Avec J (20°C) : le flux de perméat à 20°C (L.h⁻¹.m⁻²) ; ΔP : la pression transmembranaire (bar) ; μ : la viscosité de l'eau à 20°C (Pa s) ; Rm la résistance de la membrane (m⁻¹)

Une correction du flux peut être appliquée lorsque l'eau filtrée n'est pas à 20°C (équation 3) :

$$J(20^{\circ}C) = J \times \mu(20^{\circ}C) \times \exp(3.056 \times (\frac{20-T}{105+T}))$$
 Eq. 3

Avec J : le flux de perméat (Lh⁻¹m⁻²) ; T : la température de l'eau (°C) ; $\mu(20^{\circ}C)$: la viscosité de l'eau à $20^{\circ}C$ (Pa s)

Cependant, quel que soit le type de membrane ou le mode opératoire choisi, le problème majeur des installations est le colmatage.

1.3.3. Le colmatage

Le colmatage provient d'une accumulation de matières à l'interface entre la membrane et l'eau, il en résulte, lors d'une filtration à flux constant, une augmentation de la pression transmembranaire. La perméabilité est alors calculée à partir de l'équation suivante :

$$Lp = \frac{\Delta P}{\mu(20^{\circ}C) \times Rt}$$
 Eq. 4

Avec Lp : la perméabilité (L.h-1.m-2.bar-1) ; ΔP : la pression transmembranaire (bar) ; μ , la viscosité de l'eau à 20°C (Pa s) ; Rt : la résistance hydraulique totale (m-1)

La résistance totale Rt représente la résistance de la membrane Rm et la résistance du dépôt Rc.

De nombreuses études ont porté sur la compréhension et le contrôle du colmatage (Zydney & Colton, 1986; Field *et al.*, 1995; Howell *et al.*, 1996; Bessiere *et al.*, 2005; Bacchin *et al.*, 2006). Ces études ont permis de décrire plus précisément le type de colmatage (réversible ou irréversible), le mécanisme de colmatage ainsi que la nature des composés colmatants.

Quel que soit le mécanisme mis en jeu, le colmatage peut être soit réversible soit irréversible. On parle de colmatage réversible lorsqu'après un lavage hydraulique (i.e. par rétrolavage au perméat) le dépôt colmatant est éliminé. Cela se traduit par une récupération totale de la perméabilité et de la pression transmenbranaire (PTM) retrouve sa valeur initiale lors de la reprise de la filtration. On parle alors de colmatage irréversible si un lavage hydraulique au perméat ne permet pas de récupérer la perméabilité.

Par conséquent, lors de la reprise de la filtration après la procédure de lavage, la PTM sera supérieure à sa valeur initiale (Figure 5).

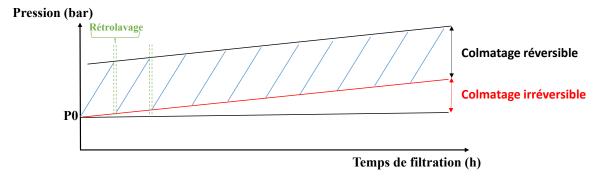


Figure 5. Représentation schématique des colmatages réversible et irréversible lors de la filtration à flux constant

L'accumulation et les interactions du dépôt avec la membrane peuvent être expliquées par plusieurs mécanismes : l'adsorption, la polarisation de concentration, la formation d'un dépôt et le blocage de pores.

L'adsorption:

Ce type de colmatage s'explique par des interactions physico-chimiques de type Van Der Waals ou forces électrostatiques entre les composés organiques (protéines, substances humiques, polysaccharides...) et la membrane. Ces composés s'adsorbent à la surface de la membrane ou à l'intérieur des pores. Le colmatage par adsorption entraine, dans la majorité des cas, un colmatage irréversible (Wiesner *et al.*, 1992 ; Jones & O'Melia, 2000).

La polarisation de concentration :

Pendant la filtration, une accumulation de soluté au voisinage de la membrane entraine un gradient de concentration. Celui-ci conduit à un flux de rétrodiffusion en opposition au flux convectif selon la loi de Fick sur la diffusion (Figure 6). Lorsque la concentration de la matière accumulée arrive à saturation, il y a alors formation d'un dépôt/gel ou une précipitation des solutés (Zydney & Colton, 1986).

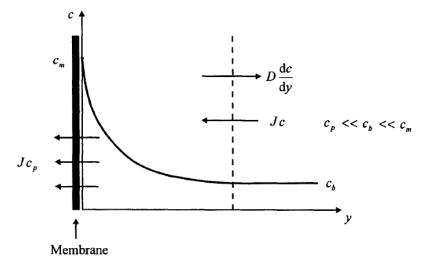


Figure 6. Représentation du phénomène de polarisation à la surface de la membrane (Bowen et Jenner, 1995a)

La formation d'un dépôt/gel:

On parle de formation d'un dépôt/gel lorsque les particules, d'une taille supérieure à la taille des pores, s'accumulent à la surface de la membrane. Ce dépôt formé peut être plus ou moins poreux selon la taille des particules et plus ou moins compressible. La résistance du dépôt sera alors proportionnelle à la matière accumulée à la surface de la membrane (De & Bhattacharya, 1997; Waite *et al.*, 1999; Ho & Zydney, 2000).

Le blocage des pores :

Il y a blocage des pores lorsque les particules sont plus petites que la taille des pores. Ce type de colmatage entraine en règle générale un colmatage irréversible (Lee *et al.*, 2004 ; Jermann *et al.*, 2007a&b ; Polyakov & Zydney, 2013). D'après Hermia (1982), il est possible de distinguer différents mécanismes allant du blocage de pores à la formation d'un dépôt : le blocage complet, le blocage standard, le blocage intermédiaire et enfin la filtration sur dépôt.

Pour évaluer le pouvoir colmatant d'une eau, des indices de colmatage ont été définis. L'indice le plus souvent utilisé est le Fouling Index (FI) ou Silt Density Index (SDI) déterminé à l'aide de l'équation suivante :

FI ou SDI=
$$\frac{100 \times \left(1 - \frac{ti}{tf}\right)}{T}$$
 Eq. 5

Avec T : la durée totale de filtration (5,10 ou 15 minutes) ; t_i : temps nécessaire pour recueillir les 500 premiers ml (min) ; t_f : temps nécessaire pour recueillir les 500 derniers ml (min)

La membrane utilisée est une membrane avec un seuil de coupure de 0,45 μm. Cet indice renseigne peu sur les mécanismes intervenant lors du colmatage. Il est essentiellement utilisé par les industriels lors de la mise en place de membranes d'osmose inverse et de nanofiltration. Par exemple, il est recommandé d'alimenter les modules de nanofiltration ou d'osmose inverse avec une eau ayant un SDI < 5 ou d'adjoindre un prétraitement avant l'unité membranaire pour des SDI > 5 (Ventresque *et al.*, 2000). Le second indice le plus fréquemment employé est le Modified Fouling Index (MFI). Il permet de distinguer les différents mécanismes mis en jeu lors d'un colmatage : le blocage de pores, la filtration sur dépôt et la compression du dépôt. Cet indice est défini comme étant la pente de la région linéaire observée sur le tracé t/V en fonction de V (Figure 7). Il est déterminé à partir de l'équation de la filtration sur dépôt à pression constante (équation 6).

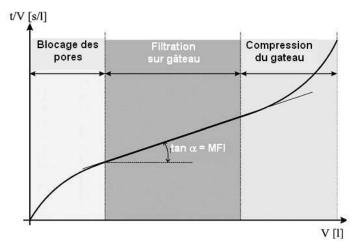


Figure 7. Représentation des phases de filtration membranaire pour la détermination du MFI (Boerlage *et al.*, 2003)

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R}{2\Delta P A^2} + MFI \times V$$
 Eq. 6

Avec t: le temps de filtration (s) ; V: volume filtré (m³) ; μ : la viscosité de l'eau (Pa s) ; R: la résistance de colmatage (m⁻¹) ; A: la surface membranaire (m²) ; ΔP : la pression transmembranaire (Pa) ; MFI: l'indice de colmatage (s m⁻³)

Pour étudier le colmatage de particules plus petites ($< 0,45 \mu m$), le MFI a été adapté aux membranes d'ultrafiltration (MFI-UF). Cet indice est déterminé par filtration sur membrane plane ou fibre creuse (e.g. MWCO 13 kDa) en mode frontal à pression constante de 2 bar. Le MFI-UF est déterminé grâce à l'équation suivante (Boerlage *et al.*, 2002) :

MFI-UF =
$$\frac{d\left(\frac{t}{v}\right)}{d(V)} \times \frac{\mu_{20^{\circ}C}}{\mu} \times \frac{\Delta P}{\Delta P_{200kPa}} \times \left(\frac{A^2}{A^2_{0,45\mu m}}\right)$$
 Eq. 7

Avec t: le temps de filtration (s) ; V: le volume filtré (m^3) ; μ : la viscosité de l'eau (Pa s) ; R: la résistance de colmatage (m^{-1}) ; A: la surface membranaire (m^2) ; ΔP : la pression transmembranaire (Pa) ; MFI : l'indice de colmatage (s m^{-3})

Ces différents indices de colmatage ne permettent pas d'étudier l'ensemble des mécanismes de colmatage et utilisent seulement des filtrations en mode frontal à pression constante.

De nouveaux indices ont été développés plus récemment comme le Cross-flow Sampler Modified Fouling Index Ultrafiltration (CFS-MFI-UF), le Specific Ultrafiltration Performance (SUR) ou bien encore le Unified Membrane Fouling Index (UMFI).

Le UMFI a été développé par Huang *et al.* (2008). Il est fondé sur le modèle de colmatage par formation d'un dépôt. Il est calculé selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{US} = UMFI \times V + 1$$
 Eq. 8

Avec J's : le flux spécifique normalisé par le flux initial Js0 ; V : le volume spécifique (L m^{-2}) ; UMFI : l'indice de colmatage de l'eau (m^2 L⁻¹)

L'UMFI peut être déterminé pour un flux ou une pression constante et en filtration frontale ou tangentielle. Les UMFI peuvent être évalués sur un cycle de filtration ou plusieurs (Huang *et al.*, 2009b). Plus le UMFI est élevé, plus l'eau filtrée est colmatante. Une des limites de cet indice pointé par Nguyen *et al.* (2011) est qu'il est uniquement basé sur le colmatage de type dépôt.

Avec le développement de pilote de filtration simulant des cycles de filtration et rétrolavages comme sur une usine de traitement, de nouveaux concepts ont été développés pour comprendre les phénomènes de colmatage.

Le concept de flux critique est défini comme étant la transition de phase entre colmatage réversible (polarisation de concentration) et colmatage irréversible (formation d'un dépôt/gel) (Bacchin *et al.*, 1995 ; Field *et al.*, 1995 ; Bacchin *et al.*, 2006). Ce concept a été dans un premier temps utilisé pour la filtration en mode tangentiel. La méthode de détermination de cette transition est basée sur l'utilisation de la pression comme réponse et l'application de palier de flux (Wu *et al.*, 1999 ; Le Clech *et al.*, 2003). Ce concept a été étendu par la suite au mode frontal avec le volume filtré critique défini comme étant le volume filtré à partir duquel le colmatage devient irréversible (Bessiere *et al.*, 2005). Petsev *et al.* (1993) ont démontré de façon théorique que les particules colloïdales chargées ne s'adsorbent pas à la surface de la membrane directement de façon irréversible mais uniquement après un temps de filtration ou un temps critique.

Le volume filtré critique est déterminé comme l'intersection entre les tangentes aux courbes de l'évolution de la résistance en fonction du volume filtré net (Bessiere *et al.*, 2005) (Figure 8).

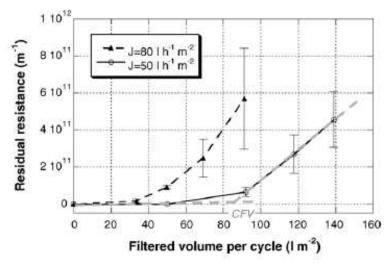


Figure 8. Exemple de détermination du volume filtré critique (Bessiere *et al.*, 2005)

Ces différents indices de colmatage utilisés n'apportent pas d'informations sur le type de mécanisme de colmatage mis en jeu durant la filtration. Parallèlement, l'utilisation des concepts de flux critiques et volumes filtrés critiques sont dépendant des conditions de filtration. Cependant, ces paramètres sont plus adaptés à une filtration dans des conditions de fonctionnement usine que les indices de colmatage. Ainsi,

il a été choisi pour ces travaux de comparer le pouvoir colmatant des eaux et des suspensions suivant le concept de flux critique et de vitesse de colmatage.

1.4. Mise en œuvre de la filtration membranaire en production d'eau potable

La production d'eau potable par filtration membranaire dépend de nombreux paramètres comme la qualité de la ressource, la mise en œuvre éventuelle de prétraitements, le type de membrane et le mode de filtration (Figure 9).

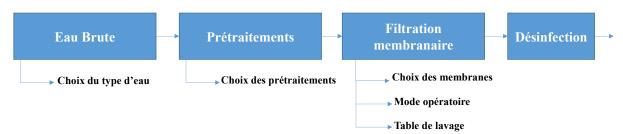


Figure 9. Réprésentation schématique d'une installation de filtration membranaire en production d'eau potable

Les prétraitements sont utilisés en amont des filières membranaires pour éliminer les matières organiques naturelles et/ou pour éliminer les micropolluants organiques. Les prétraitements les plus couramment employés sont la coagulation, l'adsorption sur CAP et l'oxydation. La bonne maitrise de cette étape est primordiale pour un bon fonctionnement de l'étape membranaire.

Le choix des membranes et des conditions de fonctionnement (mode de filtration, temps de filtration, nombre de rétrolavages) sont des paramètres également importants pour augmenter les performances de l'étape de filtration. Enfin, des tables de lavages complexes sont mises en œuvre afin de limiter le colmatage.

Par exemple l'usine de St Cloud (92, France), est alimentée par différentes sources. Cette usine utilise le procédé CRISTAL® (Combination of Reactors, Including membrane Separation Treatment and Adsorption in Liquid) de la société Degrémont où l'eau de bassin de contact avec le CAP est directement envoyée sur les membranes sans recirculation, le temps de contact avec le CAP est relativement court (environ 25 minutes). La description de l'usine de St Cloud sera détaillée dans le chapitre II section 2.

Afin d'améliorer les temps de contact et limiter l'impact du CAP sur les membranes, l'étape d'adsorption peut être couplée à une étape de coagulation suivie d'une décantation avec recirculation des boues. Ce procédé appelé OpalineTM de la société Véolia est utilisé sur l'usine de l'Haÿ-les-Roses (94, France) (Figue 10 - option B). Cette étape est couplée à une coagulation floculation avec du chlorure ferrique et du polymère anionique. Ce procédé sera présenté de façon plus détaillé dans la présentation de l'usine de Haÿ-les-Roses dans le chapitre 3-Partie A, section 2.

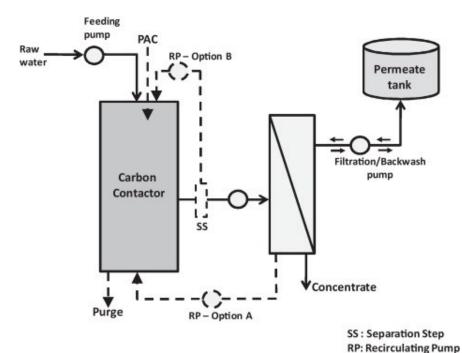


Figure 10. Représentation schématique d'une usine de traitement de l'eau couplant la filtration membranaire à une adsorption sur CAP. Séparation par décanteur avec recirculation des boues (Option B). (Stoquart, 2012)

Suivant le procédé mis en place sur l'usine d'eau potable, différentes problématiques peuvent apparaître. En effet, ces procédés peuvent être fortement impactés par la qualité de l'eau brute ou encore par les prétraitements.

Dans la suite de cette revue bibliographique nous allons nous intéresser plus spécifiquement aux différentes origines du colmatage et en particulier à l'impact de la qualité de l'eau, aux prétraitements utilisés pour améliorer les performances des membranes ainsi que les moyens mis en œuvre pour limiter le colmatage comme par exemple les lavages chimiques.

2. IMPACT DE LA QUALITÉ DE L'EAU SUR LE COLMATAGE

Le colmatage est le problème majeur des installations membranaires. En effet, il entraine une perte des performances des membranes due à l'accumulation de substances au voisinage des membranes. Les retours d'expérience sur les installations membranaires montrent notamment un colmatage lié à la qualité de la ressource : la matière organique dissoute et colloïdales, les composés inorganiques, les particules et le colmatage lié à une prolifération microbienne ou biofouling (Hong & Elimelech, 1997 ; Lim & Bai, 2003 ; Ramesh *et al.*, 2007 ; Amy, 2008 ; Guo *et al.*, 2012).

2.1. Colmatage associé aux matières organiques dissoutes

2.1.1. Généralités sur les MON

Les MON sont un ensemble hétérogène de composés présentant une large gamme de poids moléculaire et de groupements fonctionnels. Les MON sont d'origine allochtone (i.e. lessivage des sols) ou autochtone (activité microbienne dans la masse d'eau) (Ittekkot, 1982 ; Thurman, 1985 ; Leenheer *et al.*, 1989 ; Leenheer & Croué, 2003). Les MON sont quantifiées par le Carbone Organique Total (COT) et le Carbone Organique Dissous (COD) ; la fraction dissoute correspondant à la MO passant à travers un filtre de 0,45 µm (Thurman, 1985).

Les concentrations en COD varient de 0,1 mg/L pour des eaux souterraines peu chargées jusqu'à 50 mg/L pour des tourbières (Thurman, 1985). La concentration en COD dépend des changements climatiques saisonniers, en particulier pour les eaux de surface

La caractérisation des MON peut fournir des résultats utiles pour comprendre le colmatage des membranes et mettre en place des stratégies de contrôle du colmatage (Amy, 2008).

2.1.2 Caractérisation des MON

De nombreuses méthodes de séparation et d'extraction des MON ont été développées pour étudier les MON et mieux les caractériser. On retrouve notamment, la lyophilisation (Shapiro, 1957), le fractionnement par ultrafiltration (Buffle *et al.*, 1978), la concentration par osmose inverse ou évaporation (Clair *et al.*, 1991) ou bien encore la séparation sur des résines non ioniques comme les résines XAD (Leenheer, 1981, Thurman & Malcom, 1981).

Parmi toutes ces méthodes, seule la technique d'extraction sur résines XAD est reconnue par l'International Humic Substances Society (IHSS) comme protocole standard d'extraction des matières organiques dissoutes dans les eaux naturelles.

Le protocole proposé par Thurman & Malcom (1981) utilise les résines XAD-8 à pH 2, pour distinguer la fraction hydrophobe retenue par la résine, de la fraction hydrophile. En général, les deux fractions sont quantitativement équivalente (Thurman, 1985; Legube *et al.*, 1990) pour les eaux de surface alors que pour les eaux souterraines, la fraction hydrophile peut représenter jusqu'à 80% des MON (Malcom, 1989). Plus récemment, l'utilisation de deux colonnes de résines en série XAD-8 et XAD-4, a permis de séparer les MON en 3 fractions : la fraction hydrophobe (HPO), retenue par la résine XAD-8, la fraction de polarité intermédiaire dite fraction transphilique (TPH) et la fraction hydrophile non absorbée (HPI) (Aiken *et al.*, 1992 ; Croué *et al.*, 1993 ; Martin-Mousset *et al.*, 1997).

Des analyses spectrométriques comme les spectrométrie infrarouge, de fluorescence, la spectrophotométrie UV/visible et la résonance magnétique nucléaire ont permis de caractériser les MON.

Spectrophotométrie UV/visible:

L'absorbance UV des eaux de surface est caractéristique des chromophores aromatiques des MON, principalement des substances humiques. Le paramètre couramment utilisé pour caractériser le degré d'aromaticité est le SUVA pour « specific UV absorbance » défini selon l'équation suivante :

$$SUVA = \frac{UV_{254}}{COD}$$
 Eq. 9

Avec SUVA : l'absorbance UV spécifique $(m^{-1}\ L\ mg^{-1})$; UV_{254} : l'absorbance UV à 254 nm (m^{-1}) ; COD : la concentration en carbone organique dissous $(mg\ L^{-1})$

Un SUVA élevé est caractéristique d'une eau fortement chargée en substances humiques (Edzwald & Tobiason, 1999 ; Croué *et al.*, 2000).

De fortes corrélations ont ainsi été obtenues entre le SUVA et le pourcentage de carbone aromatique déterminé par résonance magnétique nucléaire ¹³C (Croué *et al.*, 1999a).

Spectrophotométrie de fluorescence

La spectrophotométrie de fluorescence, et plus particulièrement l'utilisation de matrices d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF) permet également de caractériser les composés qui constituent les MON. Cette technique ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon et permet d'obtenir des informations sur les différents fluorophores des MON (Mopper & Schultz, 1993 ; Coble 1996). Ces auteurs ont montré que des fluorophores distincts peuvent être rencontrés selon l'origine des eaux (i.e. lac, rivière, eau souterraine, eau de mer). La Figure 11 présente un exemple de MEEF de fluorescence d'une eau de surface où sont indiqués les principaux fluorophores.

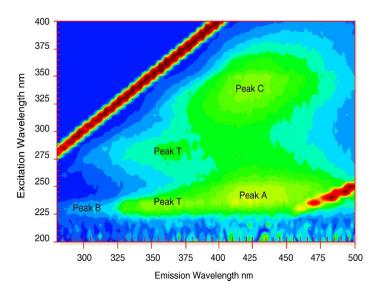


Figure 11. Matrice d'excitation-émission de fluorescence (MEEF) d'une eau de surface (Hudson *et al.*, 2008)

Les différents fluorophores répertoriés dans la littérature, et notamment par Coble (1996), sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Classes de fluorophores rencontrés dans les eaux naturelles (Coble, 1996)

Classes de fluorophores	Fluorophores/origines	Longueur d'onde d'émission (nm)	Longueur d'onde d'excitation (nm)
Substances humiques	Acides Humiques et Acides Fulviques terrestres (C)	400 – 480	290 – 390
	Acides Fulviques terrestres (A)	370 - 500	250 - 280
	Acides Humiques marins (M)	380 - 420	310 - 320
Matériel Protéique	Tryptophane (T)	300 - 320	270 - 280
	Tyrosine (B)	320 - 350	270 - 280

Le fluorophore C observé pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 290 et 390 nm et des longueurs d'onde d'émission comprises entre 400 et 480 nm, est attribué aux substances humiques (AF et AH). Selon la nature de l'échantillon, des variations sur la position du maxima peuvent être observées. Généralement, les substances humiques d'eaux douces émettent pour des longueurs d'onde plus élevées que celles d'échantillons marins (Senesi, 1990).

Le fluorophore A est également attribué aux substances humiques mais plus spécifiquement aux composés de type acides fulviques (Mounier *et al.*, 1999). Cependant, il est difficile d'être aussi catégorique puisque les matrices d'émission et d'excitation d'acides humiques et d'acides fulviques présentent souvent les 2 types de fluorophores. D'après Croué *et al.* (1999b), les fractions à caractère plus hydrophobe fluorescent principalement au niveau du fluorophore A.

Le fluorophore M (Ex 310-320/ Em 380-420) est caractéristique des substances humiques d'origine marine (Coble, 1996). Cette bande est rarement observée et il s'agit généralement plus d'un épaulement du fluorophore C (Vacher, 2004).

Les fluorophores B et T ou type protéique observés pour des longueurs d'ondes d'excitation comprises entre 270 et 280 nm, sont attribués à des composés de type protéiques associés à la présence des acides aminés aromatiques comme la tyrosine (pic B) et le tryptophane (pic T). Ces fluorophores ont une origine microbienne : algale ou bactérienne (Determann *et al.*, 1998). Ces fluorophores sont présents par exemple pour des échantillons de matières organiques provenant d'eaux usées (Hudson *et al.*, 2008). Des études ont également mis en évidence leur présence dans des eaux souterraines sans que l'origine n'ait pu être identifiée (Baker & Gentry, 1999, Chen *et al.*, 2003 ; Her *et al.*, 2003).

Récemment, des outils statistiques ont été mis en place pour exploiter un grand nombre de spectres de fluorescence.

L'analyse factorielle parallèle (PARAFAC) est l'un de ces outils (Luciani *et al.*, 2008 ; Borisover *et al.*, 2009 ; Kowalczuck *et al.*, 2009 ; Stedmon & Bro, 2009; Baghoth *et al.*, 2011). Cet outil est une méthode d'analyse qui consiste à construire un modèle trilinéaire (longueur d'onde d'émission, d'excitation et intensité) (Alberts & Takács, 2004) à partir des spectres d'excitation et d'émission dans l'objectif de pouvoir recomposer ou re-fabriquer le cube de données.

Les études PARAFAC réalisées sur des eaux naturelles ou des effluents secondaires trouvent en général de 3 à 6 composantes correspondant aux différents fluorophores de type humique et aux fluorophores de type protéique (Stedmon & Markager, 2003 ; Baker *et al.*, 2008 ; Yao *et al.*, 2011 ; Ishii & Boyer, 2012 ; Gentry-Shields *et al.*, 2013).

Chromatographie d'exclusion de taille :

La chromatographie d'exclusion de taille (HPSEC) est une méthode de fractionnement basée sur la migration différentielle de molécules à l'intérieur d'un support solide poreux (gel à base de silice ou de polymères). Les molécules de taille moléculaire plus élevée sont en partie exclues du gel et sont donc éluées pour des temps de rétention plus faibles que les molécules de petite taille. Dans un premier temps, cette technique a été couplée à une détection spectrophotométrique UV/visible. Cependant, cette méthode de détection ne permet pas de détecter des composés tels que les polysaccharides qui n'ont pas de bande d'absorption dans le domaine. Les travaux de Huber & Frimmel (1991) ont permis la mise au point d'un système analytique couplant la séparation par HPSEC à un détecteur UV et un analyseur de carbone (HPSEC/UV/COD). Cette technique permet une analyse globale de la matrice organique (Hubert & Frimmel, 1991). Il est possible de distinguer jusqu'à 6 fractions différentes sur un chromatogramme HPSEC/UV/COD (Figure 12). La fraction 1 correspond aux composés hydrophiles issus de la dégradation microbienne (polysaccharides, protéines,...). Les substances humiques constituent la fraction 2 et une part importante des MON. La fraction 3 est constituée d'acides organiques (ou « building blocks ») associés aux substances humiques. Les fractions 4, 5 et 6 sont, respectivement, des acides organiques de faibles masses moléculaires, des composés neutres présentant une forte affinité

avec la phase stationnaire (acides aminés, cétones, alcools) et des colloïdes détectés en UV (diffusion de Rayleigh).

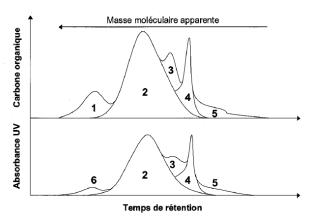


Figure 12. Exemple de chromatogramme d'exclusion stérique avec détecteur UV et COD (d'après Hubert & Frimmel, 1991)

Her *et al.* (2003) ont étendu cette technique en couplant la HPSEC à un détecteur de fluorescence en plus des détecteurs UV et COD. Ces auteurs ont utilisé deux couples de longueurs d'ondes, l'un spécifique des fluorophores de type protéique (fluorophores B et T) et l'autre spécifique des acides fulviques (fluorophore A). L'utilisation de la fluorescence permet de caractériser et différencier sans extraction une eau de surface, d'une eau souterraine et d'un effluent secondaire. Par exemple, la fraction 1 de l'eau souterraine n'absorbe pas dans l'ultraviolet ; elle serait donc composée principalement de substances polysaccharidiques alors que l'eau de surface présente une fluorescence de type protéique (Figure 13).

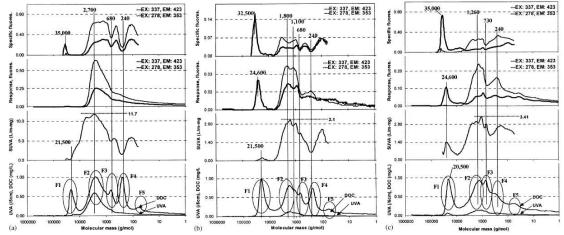


Figure 13. Chromatogrammes HPSEC/UV/COD/fluorescence d'une eau souterraine (a), d'une eau de surface (b) et d'un effluent secondaire d'une station d'épuration (c) (Her *et al.*, 2003)

La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gaz avec détection en spectrométrie de masse :

La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gaz (GC) avec détection par spectrométrie de masse (MS) permet une analyse plus fine des constituants des matières organiques. Sous l'effet de la température, les matières organiques sont dégradées en CO₂ et en fragments caractéristiques qui sont identifiés par GC/MS. La pyrolyse/GC/MS est une technique très utilisée car elle permet d'identifier les biopolymères constitutifs des MON et leur origine (Bruchet et al., 1990 ; Christy et al., 1999 ; Leenheer & Croué, 2003). Le Tableau 3 liste les principaux fragments rencontrés lors de la pyrolyse/GC/MS de MON. Les structures de type furfural, furanne, cyclopentènone sont caractéristiques des polysaccharides pouvant provenir des exsudats bactériens ou de la cellulose des plantes supérieures. Les fragments riches en azote comme les pyrroles, pyridines, nitriles et des structures aromatiques comme le toluène ou le styrène sont associés à du matériel protéique. L'acétamide a été associé aux sucres aminés des parois bactériennes. Toutes ces structures caractérisent une matière organique associée par exemple à une production primaire (i.e. origine autochtone). Les structures phénoliques polyhydroxyaromatiques (phénol, méthoxyphénol, alkylphénols, catéchol,...) sont caractéristiques des résidus ligneux et des tannins et sont donc associés plus généralement aux substances humiques (i.e. à une matière organique d'origine allochtone).

Tableau 3. Identification et origine des fragments caractéristiques des principales classes de biopolymères (Bruchet *et al.*, 1990 ; Leenheer & Croué, 2003, Leenheer, 2004).

Biopolymères	Origine	Fragments
Polysaccharides (PS) - De réserve : amidon facilement hydrolysable - De structure : cellulose très résistante à la biodégradation	-Aquagénique : algues, bactéries - Photogénique : résidus de plantes	furanne, furfural, lévoglucosénone
Protéines (PR)	-Aquagénique: microorganismes	nitrile, pyridine, pyrrole, indole, toluène, styrène
Sucres aminés (AS)	parois des cellules bactériennes et fongiques	acétamide, propionamide
Polyhydroxyaromatiques (PHA)	- <u>Plantes</u> : lignine - <u>Aquatique</u> : algues, animaux	composés phénoliques

Il existe d'autres techniques d'analyse des MON, parmi lesquelles on trouve l'analyse élémentaire (% massique C, H, N, O et S), la résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie infrarouge qui permet l'identification de groupements fonctionnels oxygénés et azotés.

A ce jour, il n'existe pas de technique unique permettant la caractérisation complète des MON, plusieurs techniques sont nécessaires pour obtenir le maximum d'information et expliquer le colmatage des membranes par les MON (Amy, 2008).

2.1.3. Colmatage des membranes par les matières organiques

L'impact des MON sur le colmatage des membranes basse pression a été très étudié. Le colmatage par les matières organiques dépend des propriétés et caractéristiques des membranes (taille de pores, hydrophile/hydrophobe) (Laîné *et al.*, 1989; Wiesner *et al.*, 1992; Kabsch-Korbutawicz *et al.*, 1999). Kabsch-Korbutawicz *et al.* (1999) ont notamment montré un colmatage plus important pour les membranes hydrophobes de type polysulfone par rapport à une membrane hydrophile de type cellulose. Le colmatage par les matières organiques dépend également des conditions hydrodynamiques lors de la filtration mais aussi de la composition de l'eau filtrée (pH, force ionique) (Hong & Elimelech, 1997; Yuan & Zydney, 2000; Kim *et al.*, 2011; Vincent-Vela *et al.*, 2012). Hong & Elimelech (1997) ont montré qu'une augmentation de la force ionique entraine une chute sévère du flux de perméat lors de la nanofiltration de solutions d'acides humiques extraits de la Suwannee River.

L'extraction et le fractionnement des matières organiques présentes dans les eaux naturelles et dans les effluents secondaires ont permis de mieux identifier les composés organiques responsables du colmatage. Il est cependant difficile d'établir des lois générales sur le colmatage des membranes par les différents constituants des matières organiques car les résultats dépendent des protocoles d'extraction des MON, du type de membranes et du protocole de filtration. De nombreuses études montrent que les substances humiques engendrent un colmatage irréversible des membranes (Clark & Heneghan, 1991; Jucker & Clark, 1994; Combe et al., 1999; Jones & O'Melia, 2000; Yuan & Zydney, 2000). Plus récemment, des études ont montré que le colmatage pouvait avoir comme origine principale les fractions neutres ou hydrophiles (Amy & Cho, 1999; Lin et al., 2000; Lee et al., 2008). Lin et al. (2000) ont ainsi classé les fractions de MON dans l'ordre suivant de la plus colmatante à la moins colmatante : fraction neutre hydrophile > fraction hydrophobe > acides transphiliques > fraction chargé hydrophile. Certains composés organiques de haute masse moléculaire tels que les polysaccharides, les protéines, les agrégats de substances humiques ou bien encore les débris cellulaires constituent une fraction

colloïdale (Yiantsios & Karabelas, 1998). Cette fraction colloïdale extraite par dialyse (> 3,5kDa) à un rôle très important dans le colmatage des membranes d'ultrafiltration (Amy & Cho 1999 ; Kwon *et al.*, 2003 ; Kimura *et al.*, 2004b ; Kennedy *et al.*, 2008). Kwon *et al.* (2003) ont montré que la fraction hydrophile neutre constituée de protéines, polysaccharides et sucres aminés était à l'origine d'un colmatage irréversible important. Des résultats similaires ont été obtenus par Kennedy *et al.* (2008). Amy (2008) a également montré un colmatage irréversible plus intense avec la fraction colloïdale comparé aux fractions HPO et TPI. Ces deux fractions, de masse moléculaire plus faible sont moins retenues par les membranes du fait des répulsions électrostatiques entre la membrane et les fonctions carboxyliques des matières organiques chargées négativement à pH neutre.

2.2. Colmatage par les substances minérales

Les composés inorganiques peuvent également provoquer un colmatage notamment par accumulation et précipitation à la surface de la membrane de carbonates, sulfates ou d'hydroxydes métalliques. Les mécanismes mis en jeu sont la cristallisation et le colmatage particulaire (Li, 2008, Shirazi *et al.*, 2010). Le colmatage inorganique est plus généralement retrouvé sur des installations d'osmose inverse ou de nanofiltration c'est-à-dire lorsque les sels dissous sont concentrés de 4 à 10 fois (Bhattacharjee & Johnston, 2002 ; Seidel & Elimelech, 2002 ; Shirazi *et al.*, 2010). Le colmatage inorganique sur des membranes basse pression est moins important. Cependant, la matrice minérale et notamment le calcium (Ca²⁺) peut contribuer au colmatage par la formation de pont entre les molécules de MON, augmentant leur taille et diminuant leur solubilité (Hong & Elimelech, 1997 ; Costa *et al.*, 2006 ; Kimura *et al.*, 2006).

2.3. Colmatage particulaire

Les matières particulaires dans les eaux couvrent une large gamme de taille allant de quelques centaines de nanomètres (solides colloïdales) à plusieurs centaines de micromètre (solides décantables) (Rudolfs & Balmat, 1952). Les particules de grande taille entrainent généralement un colmatage de type blocage de pores suivi par la formation d'un dépôt à la surface de la membrane de microfiltration (Lim & Bai,

2003). Le colmatage particulaire est principalement réversible quand il se résume à la formation d'un dépôt. Il est alors éliminé par de simples lavages hydrauliques (Fan *et al.*, 2008).

Même si le colmatage particulaire entraine principalement un colmatage réversible, des effets de synergie ont été observés sur le colmatage entre les matières particulaires (e.g. argile) et les matières organiques dissoutes (Jerman *et al.*, 2007 & 2008 ; Collet, 2013).

2.4. Colmatage microbiologique ou biofouling

Le colmatage microbiologique ou biofouling est défini comme le colmatage provoqué par la prolifération de microorganismes à la surface de la membrane, ces microorganismes constituent alors un biofilm (Flemming, 2002). Le biofilm est une matrice complexe constituée de substances polymériques extracellulaires et de microorganismes (Donlan & Costerton, 2002). Sa formation débute par l'accumulation de cellules à la surface de la membrane par bio-adhésion ou bio-adsorption puis ces cellules se multiplient jusqu'à former un biofilm. Ce biofilm après maturation interagit avec les constituants du milieu (composés organiques, inorganiques, microbiens). Le biofilm est principalement constitué de biomasse et de substances polymériques extracellulaires (EPS, exopolymeric substances). Dans un premier temps, les microorganismes s'adsorbent à la surface de la membrane puis dans un second temps secrètent des EPS à l'origine d'un colmatage irréversible (Pang et al., 2005 ; Wang et al., 2005 ; Ramesh et al., 2007). Les EPS constituent jusqu'à 80 % du biofilm et sont composées de nombreux groupements à la fois hydrophiles (fonctions carboxylique, phénolique,) et structures hydrophobes. La bioadhésion est l'étape la plus importante dans la formation du biofilm, elle est influencée par de nombreux paramètres comme les propriétés de surface de la membrane (caractère hydrophile, charge....), les caractéristiques chimiques des eaux (pH, force ionique....) mais aussi les conditions hydrauliques (flux, rétrolavages) (Peter-Varbanets et al., 2010; Sun et al., 2011). L'utilisation de désinfectants tels que l'hypochlorite de sodium permet de limiter le biofouling (cf. section 4).

2.5. Prédiction du colmatage à partir de la qualité des eaux - intérêt des outils statistiques

La caractérisation des eaux par les nombreuses techniques existantes (méthodes globales et spécifiques) donne un nombre important de résultats et de variables à prendre en compte. Il est donc nécessaire d'utiliser des outils statistiques tels que les réseaux de neurones, l'analyse en composante principale (ACP), ou bien encore la régression linéaire multiple, afin de simplifier et corréler toutes ces données.

Dès la fin des années 90, le réseau de neurones a été un outil statistique très utilisé pour prédire et comprendre le colmatage (Delgrange *et al.*, 1998 ; Delgrange-Vincent *et al.*, 2000). Cet outil très performant nécessite cependant un grand nombre de paramètres (par exemple 12 paramètres pour l'étude à long terme de Delgrange-Vincent *et al.*, 2000). Cet outil est donc difficilement transposable pour un producteur d'eau qui souhaite suivre un minimum de paramètres possibles pour prédire et limiter le colmatage.

Depuis plusieurs années, l'ACP est appliquée dans de nombreux domaines, notamment pour évaluer la qualité des eaux (Sakai *et al.*, 2000 ; Brodnjak-Vončina *et al.*, 2002 ; Bengraïne *et al.*, 2003 ; Parinet *et al.*, 2004 ; Olsen *et al.*, 2012 ; Page *et al.*, 2012).

Plus récemment, l'ACP a été utilisée comme outil pour exploiter les spectres de fluorescence 3D et ainsi relier les composantes principales des spectres au pouvoir colmatant des eaux (Peiris *et al.*, 2010 ; Peiris *et al.*, 2011 ; Peldsuzs *et al.*, 2011 ; Peiris *et al.*, 2012 ; Chen *et al.*, 2014). En utilisant l'ACP, Peiris *et al.* (2012) ont identifié 3 composantes principales correspondant aux acides humiques et fulviques, aux matières colloïdales/particulaires et aux substances de type protéique. Peiris *et al.* (2012) ont ainsi pu distinguer les fractions de la MON engendrant un colmatage réversible des fractions engendrant un colmatage irréversible. Ils ont notamment pu associer le colmatage irréversible à la présence des substances humiques et de la fraction de type protéique.

La régression linéaire multi-variable est un outil utilisé pour relier un paramètre à un ensemble de variables (Filloux *et al.*, 2012 ; Ayache *et al.*, 2013). Filloux *et al.* (2012) ont caractérisé par fluorescence 3D et LC-OCD cinq effluents secondaires et une eau de rivière pour expliquer les valeurs de UMFI-UF. Les valeurs de UMFI-UF n'ont pas pu être interprétées uniquement avec les spectres de fluorescence. La complémentarité des résultats de LC-OCD-UV et de fluorescence a permis de montrer que la fraction

d'un effluent secondaire contenant des composés à faible masse moléculaire et de type protéique contribuait fortement au colmatage.

Au travers de ces études, l'utilisation de la fluorescence 3D et de la régression linéaire multiple apparaissent comme des outils pertinents permettant de relier différentes fractions de MON au colmatage.

Afin de limiter le colmatage et répondre à des normes de plus en plus strictes, notamment sur l'élimination des micropolluants (DIRECTIVE 98/83/CE; arrêté du 11 janvier 2007), de nouveaux procédés ont vu le jour. Ces procédés mixtes appelés « procédés hybrides » couplent les performances de l'ultrafiltration à des prétraitements.

3. IMPACT DES PRÉTRAITEMENTS SUR LES PERFORMANCES DE FILTRATION

Afin d'améliorer les capacités des usines de traitement, l'étape d'ultrafiltration est de plus en plus couplée à différents traitements (Campos *et al.*, 1998; Guigui *et al.*, 2002; Schliter *et al.*, 2004 ; Stoquart *et al.*, 2012). Une étude de 2005 a montré que sur 64 usines de production d'eau potable utilisant la filtration membranaire environ 70% couplaient l'étape membranaire à des prétraitements (Adham *et al.*, 2005). Ces procédés appelés « procédés hybrides » ont pour but de limiter le colmatage mais également d'éliminer des contaminants non retenus par les membranes d'ultrafiltration. Les plus couramment employés sont la coagulation, l'adsorption et l'oxydation (Huang *et al.*, 2009a).

3.1. La Coagulation

La coagulation combinée à l'ultrafiltration est un procédé qui permet de réduire les teneurs en MON (Gu *et al.*, 1995 ; Xiangli *et al.*, 2008) et donc contrôler les précurseurs de sous-produits de désinfection mais également d'améliorer la rétention des virus (Guigui *et al.*, 2002 ; Zhu *et al.*, 2005 ; Fiksdal & Leiknes, 2006 ; Kim & Dempsey, 2013). Il existe deux types de coagulants : les sels métalliques inorganiques et les coagulants organiques. Les sels d'aluminium et de fer sont les coagulants les plus couramment utilisés dans le traitement de l'eau.

Au contact de l'eau, les sels d'aluminium et de fer forment des espèces cationiques et des précipités peu chargés ou neutres (Stumm & Morgan, 1996 ; O'Melia, 1998). Le mécanisme d'action des coagulants est la neutralisation de charges qui déstabilise les particules colloïdales et la coagulation « sweep » qui consiste à l'incorporation des MON, virus et colloïdes au sein des hydroxydes métalliques amorphes (Duan & Gregory, 2003 ; Huang *et al.*, 2009a). L'efficacité de la coagulation dépend de divers paramètres comme la nature de la MON. En effet, le caractère hydrophobe et la masse moléculaire influencent fortement l'abattement des MON par les sels métalliques. Plus les MON sont hydrophobes (i.e. SUVA élevé) et incorporent des structures à haute masse moléculaire, plus la coagulation sera efficace (Croué *et al.*, 1993 ; Edwald, 1993).

Il est nécessaire de contrôler l'ajout de coagulant lors de couplage avec un procédé membranaire. L'excès de coagulant peut réagir avec les membranes chargées négativement et entrainer un effet de compression de la double couche électrostatique de la membrane. La compression de la double couche favorise alors l'adsorption des MON (Gao *et al.*, 2011; Kim & Dempsey, 2013; Mao *et al.*, 2013). A l'inverse, un sous-dosage peut favoriser l'apparition de petits flocs peu stables pouvant colmater fortement les membranes de microfiltration en changeant notamment les mécanismes de colmatage (Howe *et al.*, 2006).

La coagulation en amont de l'étape de filtration peut être réalisée soit avec une décantation préalable des flocs (« coagulation standard »), soit avec une filtration directe des flocs (« coagulation en ligne »). Quel que soit le mode choisi, de nombreuses études ont été réalisées sur l'impact de ce prétraitement sur les performances de filtration. De façon générale, l'impact de l'étape de coagulation sur les performances de filtration dépend du pH, de la concentration, de la nature du coagulant et des MON mais également des propriétés des membranes (Zularisam *et al.*, 2009). Une grande majorité des études s'accordent à dire que l'étape de coagulation standard permet un gain de flux et une limitation du colmatage irréversible notamment par la diminution de la fraction hydrophobe des MON (Kimura *et al.*, 2004a; Chen *et al.*, 2007). Comparée à l'étape de coagulation standard, la coagulation « en ligne » présente des résultats plus nuancés. En effet, les flocs obtenus après coagulation « en ligne » forment un dépôt à la surface de la membrane, entrainant des performances de filtrations différentes suivant les

propriétés du floc (taille, dimension fractal, porosité, charge) (Guigui *et al.*, 2002 ; Park *et al.*, 2002 ; Oh & Lee, 2005 ; Cho *et al.*, 2006 ; Barbot *et al.*, 2008 ; Choi *et al.*, 2008 ; Park & Yoon, 2009).

Des polymères organiques peuvent être employés pour améliorer l'étape de floculation (Kawamura, 1976; Aguilar *et al.*, 2005). Ils se caractérisent par des masses moléculaires élevées supérieures à 10⁶ Da. Ces polymères peuvent être soit des polymères cationiques (polyacrylamides cationiques, chitosan,...), soit des polymères anioniques (polyacrylamide anionique, lignosulfonates,...) ou des polymères non-ioniques (polyacrylamide, dérivés de la cellulose,...) (Bolto & Gregory, 2007).

Ces polymères assurent une augmentation de la taille des flocs et donc une floculation plus rapide; ils permettent également une diminution des quantités de coagulant (Faust & Aly, 1983; Bolto *et al.*, 2001; Zhao, 2004; Gray & Ritchie, 2006). L'impact de ces polymères sur l'élimination des MON est cependant peu clair. Certaines études montrent une diminution des concentrations en MON lors de l'ajout de polymères (Kim & Walker, 2001; Aguilar *et al.*, 2005; Jarvis *et al.*, 2008). Kim & Walker (2001) montrent que pour des pH élevés, l'ajout de polymère cationique permet une meilleure adsorption des substances humiques à la surface des flocs. Les études réalisées sur l'ajout de polymère montrent que la taille des flocs augmente avec la dose de polymère (Lee *et al.*, 2001a). Cependant, un large excès de polymère peut causer une redispersion des flocs (Bolto & Gregory, 2007). D'autres études ont montré que l'ajout de polymère n'a pas ou peu d'effet sur la coagulation notamment pour des eaux peu turbides (Chang *et al.*, 2005; Jarvis *et al.*, 2006).

Malgré une forte utilisation de ces polymères pour améliorer la coagulation/floculation, l'impact des polymères sur les performances de filtration est encore peu connu. Compte tenu de leur masse moléculaire élevée, ces composés peuvent provoquer un colmatage important (Jarvis *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2013). Ce colmatage dépend de plusieurs paramètres comme la masse moléculaire et la charge électrostatique du polymère ou bien encore des propriétés de surface de la membrane. Wang *et al.* (2011) ont montré que les polymères cationiques provoquent une forte chute de la perméabilité sur des membranes de microfiltration chargées négativement (polysulfone; 0,2 μm) même à faible concentration (0,1 mg L⁻¹), contrairement aux polymères anioniques ou non-ioniques. Le mécanisme proposé est un mécanisme de blocage de pores. Ces résultats s'expliquent par des interactions électrostatiques plus fortes entre le polymère cationique et la membrane chargée

négativement. Le colmatage est plus faible avec les polymères anioniques et non-ioniques mais Wang *et al.* (2013) recommandent de ne pas dépasser une concentration de 0,5 mg L⁻¹ pour éviter le colmatage de membrane de microfiltration.

Le second prétraitement le plus communément employé dans le traitement de l'eau est l'adsorption sur charbon actif. Cette technique permet d'éliminer les composées non retenus par les membranes comme les MON et les micropolluants (Campos *et al.*, 1998 ; Kim *et al.*, 2010 ; Acero *et al.*, 2012).

3.2. L'adsorption

L'adsorption consiste à utiliser des composés très poreux présentant une large surface spécifique. Le plus utilisé en amont de l'étape de filtration est le charbon actif en poudre (CAP). Son efficacité à éliminer les contaminants organiques dépend principalement du type de CAP utilisé et des propriétés des composés organiques (Najm *et al.*, 1991 ; Lee & Walker, 2006).

Il existe plusieurs installations qui couplent l'ultrafiltration à l'étape d'adsorption. Pour exemple, l'usine

de St Cloud (92, France), utilise le procédé CRISTAL® où le CAP est directement envoyé sur les membranes. Le temps de contact avec le CAP est relativement cours. L'adsorption peut être suivie d'une décantation avec recirculation des boues pour améliorer les temps de contact et limiter l'impact du CAP sur les membranes. Ce procédé appelé Opaline™ est utilisé sur l'usine de l'Haÿ-les-Roses (94, France). Ces procédés seront présentés de façon plus détaillée dans la présentation des usines de St Cloud et l'Haÿ-les-Roses (respectivement au chapitre II − section 2 et au chapitre III-Partie A, section 2)

Les retours d'expérience concernant l'ajout de CAP en amont de l'étape de filtration sont contradictoires sur le colmatage (Campinas *et al.*, 2010). En effet, certaines études montrent une augmentation des perméabilités ainsi qu'une diminution du nombre de lavages chimiques (Adham *et al.*, 1991 ; Jacangelo *et al.*, 1995 ; Kim *et al.*, 1996 ; Kim *et al.*, 2007 ; Lee *et al.*, 2007 ; Song *et al.*, 2009), tandis que d'autres études montrent une chute du flux (Lin *et al.*, 1999 ; Zhang *et al.*, 2003 ; Zhao *et al.*, 2005 ; Oh *et al.*, 2006 ; Zularisam *et al.*, 2007). Ces résultats contradictoires dépendent des caractéristiques des MON, du CAP et des propriétés de surface de la membrane. En effet, dans certaines études, le CAP adsorbent préférentiellement les fractions de MON de masse moléculaire faible à l'origine d'un colmatage réduit alors que les MON de haute masse moléculaire de 6 à 22 kDa sont peu ou pas absorbées (Lin *et al.*, *al.*,

1999 ; Li *et al.*, 2004 ; Kim *et al.*, 2008). Le CAP peut aussi augmenter la porosité du dépôt à la surface de la membrane et ainsi limiter la chute de perméabilité (Adham *et al.*, 1991 ; Mozia *et al.*, 2004 ; Khan *et al.*, 2009). Enfin, le CAP peut aussi aggraver la résistance du dépôt, en particulier lorsqu'un biofilm se forme à la surface du CAP. L'adhésion du CAP sur la membrane provoque alors un colmatage irréversible (Seo *et al.*, 2005).

Comparé au colmatage lié à la qualité de l'eau (section 2) ou l'optimisation des prétraitements et leur impact sur les performances de filtration (section 3), l'impact des procédures de lavages chimiques pour limiter le colmatage a été moins étudiée (Koltuniewicz & Drioli, 2008; Porcelli & Judd, 2010). Cette dernière partie fera un état des lieux des différentes procédures existantes pour agir sur le colmatage et leur impact sur les principaux matériaux membranaires.

4. LES STRATÉGIES POUR LIMITER LE COLMATAGE

4.1. Les rétrolavages

Les rétrolavages consistent à inverser le flux au travers de la membrane et augmenter la pression afin d'éliminer le dépôt et les particules retenues par la membrane. Les performances de filtration d'une membrane passent par une bonne efficacité des rétrolavages. L'efficacité dépend du temps de rétrolavage, de leur fréquence et du flux utilisé (Decarolis *et al.*, 2001 ; Remize *et al.*, 2006 ; Wang *et al.*, 2008a ; Remize *et al.*, 2010). L'efficacité du rétrolavage est liée à la structure du dépôt (Bourgeous *et al.*, 2001 ; Hong *et al.*, 2005). Hong *et al.* (2005) ont montré qu'une augmentation de la force ionique entraine une densification du dépôt et conduit à une diminution de l'efficacité des rétrolavages.

La notion de colmatage particulaire résiduel a été développée par Remize *et al.* (2010) à partir de la filtration de suspensions de bentonite. Ce colmatage particulaire résiduel est observé lorsque des particules restent à la surface de la membrane après un rétrolavage. La chute de perméabilité devient importante après plusieurs cycles de filtration-rétrolavage (Figure 14).

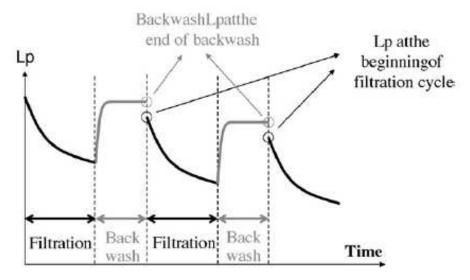


Figure 14. Représentation schématique d'un colmatage particulaire résiduel (Remize et al., 2010)

Afin d'améliorer l'efficacité des rétrolavages, des études ont été réalisées sur l'impact des rétrolavages assistés par l'air (Bessiere *et al.*, 2009 ; Remize *et al.*, 2010). Comme le montre la Figure 15, Remize *et al.* (2010) montrent que la chute de perméabilité observée lors de la filtration d'une eau de surface sur un pilote semi-industriel est plus lente lors de l'application de rétrolavage assisté à l'air. L'utilisation de l'air permet aussi de limiter le phénomène de colmatage résiduel.

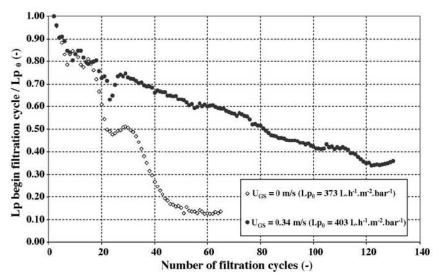


Figure 15. Evolution de la perméabilité corrigée lors de la filtration d'une eau de surface avec des rétrolavages simples (points blancs) et des rétrolavages assistés par l'air (points noirs) (Remize *et al.*, 2010)

Les rétrolavages sont communément utilisés afin de limiter le colmatage. Cependant, les lavages chimiques sont souvent nécessaires pour restaurer la perméabilité des membranes (Kim *et al.*, 1993; Zondervan & Roffel, 2007; Abrahamse *et al.*, 2008).

4.2. Les lavages chimiques

Comme défini par Cheryan (2000), les procédures de lavages permettent d'éliminer tout type de colmatage par des moyens physiques, chimiques et biochimique. Les agents nettoyant utilisés doivent répondre à trois impératifs définis par Trägårdh (1989):

- Détacher et dissoudre la matière colmatante
- Conserver la matière colmatante dissoute
- Ne pas endommager le polymère de la membrane

Le Tableau 4 présente les principaux nettoyants utilisés et leur efficacité.

Tableau 4. Principaux nettoyants chimique et leurs actions (Porcelli & Judd, 2010)

Type	Produits	Action
Solutions alcalines	Soude caustique	Hydrolyse et solubilisation des sucres, protéines et MON
Oxydants	Hypochlorite, Peroxyde d'hydrogène	Oxydation des MON et désinfection
Solutions acides	Acide nitrique, sulfurique et citrique	Solubilisation des précipités de sels métalliques
Tensio-actifs	Cationique (ammonium quaternaire) Anionique et non-ionique	Peu d'action Améliorent l'efficacité des nettoyages
Agents complexant	EDTA	Solubilisation des métaux

4.2.1. Solutions alcalines

Des études ont été réalisées sur l'action des solutions alcalines sur le colmatage. Par exemple, la soude caustique permet une dissolution partielle de la MON et notamment une hydrolyse alcaline des polysaccharides en unités plus petites et des protéines en amides (Lee *et al.*, 2001b ; Al-Amoudi & Lovitt, 2007). Kim *et al.* (1993) ont également montré que la soude caustique est efficace pour éliminer la silice et les colloïdes inorganiques. De manière générale, ces études montrent une bonne récupération de la perméabilité après ces lavages avec cependant des gains différents selon le type de membrane et l'origine du colmatage.

4.2.2. Solutions acides

Les lavages acides permettent d'éliminer les composés cationiques multivalents tels que les hydroxydes métalliques ou bien les carbonates par dissolution (Trägårdh, 1989; Zeman & Zydney, 1996). Les acides minéraux (HCl, H₂SO₄) permettent surtout d'éliminer les composés minéraux mais peuvent également contribuer légèrement à la dégradation de la MON (Strugholtz *et al.*, 2005). Les acides organiques comme l'acide citrique sont également utilisés pour éliminer les composés minéraux par acidification et par complexation des métaux. Cependant, contrairement aux acides minéraux, ces acides présentent moins de risques de dégradation de la membrane. L'acide citrique est ainsi plus souvent utilisée sur les membranes de MF/UF (Adham *et al.*, 2005).

4.2.3. Oxydants

Les oxydants les plus utilisés pour les lavages chimiques sont le peroxyde d'hydrogène et surtout l'hypochlorite de sodium.

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) ou eau de javel se dissocie dans l'eau en Na⁺ et ClO⁻, l'ion hypochlorite. L'ion hypochlorite est en équilibre acide-base (pKa = 7,54 à 25°C) avec l'acide hypochloreux, la forme active du chlore à pH neutre (réaction 1). L'acide hypochloreux est également en équilibre avec la molécule de chlore Cl₂ suivant la réaction 2.

$$HOCI \stackrel{K_{HOCI}}{\longleftarrow} CIO^{-} + H^{+}$$
 (1)

K_{HOCI}=1,5.10⁻⁸ à 2,9.10⁻⁸ à 25°C (Morris, 1966)

$$HOCl + 3H^{+} + Cl^{-} \xrightarrow{K_{Cl2}} Cl_{2} + 2H_{2}O$$
 (2)

 $K_{C12} = 1,3 \ 10^{-4} \text{ à } 5,1 \ 10^{-4} \text{ à } 25^{\circ}\text{C}$ (Wang et Margerum, 1994)

La Figure 16 présente la répartition des différentes formes du chlore en fonction du pH pour une concentration en chlorure de 5.10⁻³ mol L⁻¹.

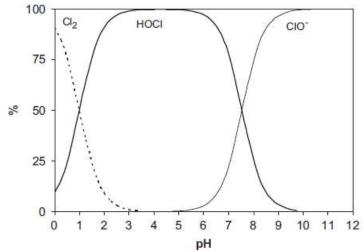


Figure 16. Répartition des formes du chlore en fonction du pH à température ambiante (25°C; [Cl⁻]=5.10⁻³ mol L⁻¹; Deborde & Von Gunten, 2008)

D'autres espèces intermédiaire du chlore sont également susceptibles de se former comme l'ion trichlorure (Cl₃-), de l'hémioxyde de chlore (Cl₂O) ou encore l'espèce H₂OCl⁺ importante à pH acide (Arotsky & Symons, 1962 ; Cherney *et al.*, 2006) (Figure 17).

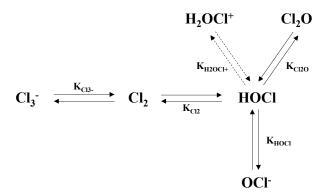


Figure 17. Equilibre du chlore en solution aqueuse (d'après Doré, 1989)

Les proportions de ces produits halogénés dépendent de la température, du pH et de la concentration en halogénure. Le Tableau 5 présente les constantes d'équilibre pour les différents équilibres du chlore en solution à 25°C.

Tableau 5. Constantes d'équilibre du chlore en solution aqueuse à 25°C (Deborde & Von Gunten, 2008)

Equations	Constantes equilibre (25°C)	Références
HOCl ≒ ClO- + H+	$K_{HOC1} = 2.9.10^{-8}$	Morris, 1966
$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HOCl + H^+ + Cl^-$	$K_{C12} = 5, 1.10^{-4}$	Wang & Margerum, 1994
$H_2OCl^+ \leftrightarrows HOCl + H^+$	$K_{H2OCl^{+}} = 10^{-3} - 10^{-4}$	Arotsky & Symons, 1962
$2 \text{ HOCl} \leftrightarrows \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$K_{Cl2O} = 8,7.10^{-3}$	Reinhard & Stumm, 1980
$Cl_2 + Cl^- \leftrightarrows Cl_3^-$	$K_{Cl3-} = 0.191$	Zimmermann & Strong, 1957

De façon assez curieuse, l'effet du chlore dans les procédures de lavage des membranes a souvent été associé à la présence du radical OH. Cette espèce très oxydante est produite dans les procédés d'oxydation avancée pour oxyder la pollution organique. On peut citer par exemple pour ces procédés : le réactif de Fenton qui couple Fe^{II} et H₂O₂, les procédés O₃/H₂O₂, O₃/UV, H₂O₂/UV,... A notre connaissance, le chlore n'a jamais été associé à ces procédés et l'implication du radical OH n'a jamais été évoquée lors de l'action du chlore sur les composés organiques pour expliquer par exemple la formation des sous-produits de chloration.

Wienk *et al.* (1995) proposent ainsi que le radical OH agisse sur les membranes d'ultrafiltration via un mécanisme de décomposition proposé par Holst (1954) et décrit par les réactions suivantes :

$$HOCl + ClO \longrightarrow ClO \bullet + \bullet OH + Cl$$
 (3)

$$\bullet OH + ClO^{-} \longrightarrow ClO^{\bullet} + HO^{-}$$
 (4)

$$ClO^{\bullet} + ClO^{-} + HO^{-} \longrightarrow 2Cl^{-} + O_{2} + {}^{\bullet}OH$$
 (5)

La réaction globale serait la suivante :

$$HOCI + 3CIO \rightarrow CIO \rightarrow + OH + 3CI + O_2$$
 (6)

La formation du radical OH serait alors optimale en présence des deux espèces HOCl et ClO- c'est à dire aux environs du pKa entre 7 et 8.

Cependant, la formation du radical OH n'a jamais été démontrée et aucune constante de vitesse n'a été déterminée par Holst (1954).

Folkes *et al.* (1995) proposent que le radical OH serait formé par décomposition de l'acide hypochloreux en présence de fer ferreux. Cette formation explique la présence de sous-produits hydroxylés de l'acide benzoïque en présence de fer ferreux et d'acide hypochloreux à pH 4,0. La formation d'acide salicylique n'a pas été observée en présence d'acide hypochloreux et en absence de fer ferreux. Par ailleurs, ces auteurs ont également montré la présence du radical ascorbyle par résonance paramagnétique nucléaire lors de l'oxydation de l'acide ascorbique par l'acide hypochloreux en présence de fer ferreux. La formation du radical ascorbyle peut seulement s'expliquer par l'action du radical hydroxyle. Une

réaction similaire à la réaction d'initiation du réactif de Fenton a ainsi été proposée selon la réaction suivante :

$$Fe^{2+}$$
 + HClO \longrightarrow Fe^{3+} + ${}^{\bullet}OH$ + Cl⁻ (7)

$$k = 10^4 M^{-1}.s^{-1}$$

En se référant aux travaux de Folkes *et al.* (1995) sur le système Fe^{II}/HOCl et aux travaux de De Laat & Gallard (1999) sur le système Fe^{III}/H₂O₂, Causserand *et al.* (2008) ont proposé que l'acide hypochloreux pouvait être décomposé par le fer ferrique à pH neutre avec formation du radical hydroxyle suivant les réactions :

$$Fe^{3+}$$
 + HClO \longrightarrow Fe^{2+} + ClO $^{\bullet}$ + H $^{+}$ (8)

$$Fe^{2+} + HCIO \longrightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + CI^{-}$$

Cependant, Folkes *et al.* (1995) indiquent que l'acide hypochloreux ne réagit pas avec le fer ferrique à pH neutre même quand celui-ci est solubilisé sous forme de citrate de fer ferrique. De plus, De Laat & Gallard (1999) montrent que la décomposition du peroxyde d'hydrogène par le fer ferrique est significative seulement à pH acide, c'est-à-dire quand le fer ferrique est sous forme soluble. En conclusion, il est peu probable que les hydroxydes de fer ferrique décomposent l'acide hypochloreux avec production du radical OH à pH neutre.

Il est ainsi plus probable que l'action du chlore lors du lavage des membranes s'explique par la réactivité de l'acide hypochloreux et de l'ion hypochlorite avec les matières organiques (Deborde & Von Gunten, 2008).

Trois mécanismes d'action du chlore sur les composés organiques ont été identifiés :

- des réactions d'oxydation sur les fonctions réductrices,
- des réactions d'addition sur les liaisons insaturées,
- des réactions de substitutions électrophiles sur les sites nucléophiles (Doré, 1989)

Les réactions les plus caractéristiques sont les réactions de substitution électrophile sur des composés aromatiques. La réaction du chlore avec le phénol conduit par exemple à la formation du 2,4,6-

trichlorophénol qui, par rupture du noyau aromatique, forme des composés d'oxydation non phénoliques (Gallard & Von Gunten, 2002; Acero *et al.*, 2005) (Figure 18). Les constantes apparentes de vitesses dépendent du pH, avec un maximum pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 10, l'ion hypochlorite étant moins réactif que l'acide hypochloreux

CI
$$K_{2,1} = 0.7 \, K_{2}$$
 $(1.78.10^{3} \, \text{M}^{-1} \, \text{s}^{-1})$ $(0.64.10^{3} \, \text{M}^{-1} \, \text{s}^{-1})$ $(0.64.10^{3} \, \text{M}^{-1} \, \text{s}^{-1})$ $(0.44.10^{2} \, \text{M}^{-1} \, \text{s}^{-1})$ $(0.44.10^{2} \, \text{M}^{-1} \, \text{s}^{-1})$ $(0.44.10^{3} \, \text{M}^{-1} \, \text{s}^{-1})$

Figure 18. Mécanisme de chloration du phénol (Gallard & Von Gunten, 2002 ; Acero *et al.*, 2005 ; Deborde & Von Gunten, 2008)

La réaction du chlore avec des amines aliphatiques passe par une réaction électrophile initiale du chlore sur l'atome d'azote aboutissant à la formation de chloramines organiques (Abia *et al.*, 1998) (Figure 19-a&b).

a)
$$R_1 \longrightarrow R_2 \longrightarrow R_3 \longrightarrow R_3 \longrightarrow R_1 \longrightarrow R_2 \longrightarrow R_3 \longrightarrow R_1 \longrightarrow R_2 \longrightarrow R_2 \longrightarrow R_3 \longrightarrow R_3 \longrightarrow R_3 \longrightarrow R_3 \longrightarrow R_3 \longrightarrow R_3 \longrightarrow R_4 \longrightarrow R_4 \longrightarrow R_5 \longrightarrow R$$

Figure 19. Mécanisme de chloration des composés aminés aliphatiques, (a) amine primaire et secondaire, (b) amine tertiaire (Abia *et al.*, 1998)

Un intermédiaire très réactif de type chlorammonium a été observé lors de la chloration des amines tertiaires (Ellis & Soper, 1954). Les constantes de vitesses sont maximales à pH 7-10 pour les composés aminés possédant des propriétés acido-basiques (Deborde & Von Gunten, 2008).

Les amides réagissent lentement avec le chlore en raison du caractère électro-attracteur de la fonction carbonyle (Pattison & Davies, 2001).

Les composés soufrés sont également oxydés par le chlore. Selon les conditions de chloration, différents mécanismes d'oxydation des thiols sont envisagés (Armesto *et al.*, 2000). L'hydrolyse complexe des acides sulféniques (RSOH) et sulfiniques (RSO₂H) mènent à la formation d'acide sulfonique (Figure 20).

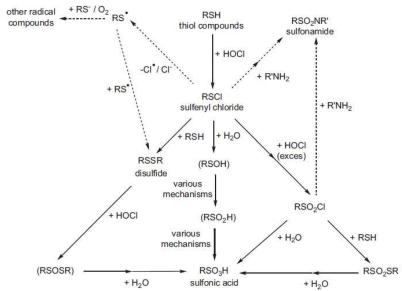


Figure 20. Résumé des différentes réactions du chlore avec des composés thiols (Deborde & Von Gunten, 2008)

Les réactions de chloration des MON conduisent à des réactions de substitution électrophiles et des réactions d'oxydation pouvant conduire à des ouvertures pour former des composés carboxyliques, des aldéhydes et des cétones,... (Gallard & Von Gunten, 2002 ; Liu *et al.*, 2001). Les réactions de chloration contribuent ainsi à réduire la taille des matières organiques naturelles, à les rendre plus hydrophiles et solubles, diminuant ainsi les interactions avec les membranes.

Malgré leur efficacité à limiter le colmatage, les lavages chimiques peuvent détériorer les matériaux des membranes.

4.3. Impacts des lavages chimiques sur les propriétés des membranes

Le vieillissement de la membrane est un phénomène irréversible qui correspond à une modification de la structure ou de la composition du matériau sous l'effet des sollicitations mécaniques (e.g. usure, relaxation structurale) et chimiques (adsorption, oxydation du matériau) (Fayolle & Verdu, 2005). De nombreuses études ont été réalisées sur l'impact du chlore sur les propriétés mécaniques et chimiques des membranes depuis les travaux de Wienk *et al.* (1995) sur la dégradation des membranes en PES/PVP par le chlore. Le Tableau 6 présente une liste des publications traitant de l'impact du chlore sur les membranes organiques.

Tableau 6. Publications sur l'impact de l'hypochlorite de sodium sur différentes membranes

Publication	Membrane	Concentration (mg L ⁻¹)	рН
Wang et al., 2010	PVDF	-	-
Puspitasari et al., 2010	PVDF	-	-
Levitsky et al., 2011	PVDF	-	9
Delattre et al., 2012	PVDF	4000	6 - 7,5 - 11
Qin et al., 2003	AC/PVP	200	7
Arkhangelsky et al., 2007b	AC	100	7.2
Arkhangelsky et al., 2008	AC	100	7.2
Regula et al., 2013	PSf	100-400	8-9-11,4-11,7-11,9
Wolff & Zydney, 2004	PSf/PVP	2000-6000	11,5
Causserand et al., 2006	PSf/PVP	100	5 - 8
Rouaix et al., 2006	PSf/PVP	100	5 - 10
Causserand et al., 2008	PSf/PVP	100	5 - 8
Gaudichet-Maurin & Thominette, 2006	PSf/PVP/PEG	400	8
Bégoin et al., 2006	PES	200-7600	9 - 11,7
Thominette et al., 2006	PES	400	8
Arkhangelsky et al., 2007a	PES	100 - 150	7,2
Yadav et al., 2009	PES	700	9 -12
Levitsky et al., 2011	PES	-	9
Wienk et al., 1995	PES/PVP	3000	3,9 - 6,9 - 11,5
Qin et al., 2005a	PES/PVP	4000	-
Pellegrin et al., 2013	PES/PVP	350	6 - 8 - 11
Prulho et al., 2013	PES/PVP	4000	8 - 12

PA : Polyamide, PVDF : Polyfluorure de vinylidène, AC : acétate, PSf : polysulfone, PVP : polyvinylpyrrolidone, PEG : Polyethylèneglycol, PES :Polyethersulfone

Les données du Tableau 6 montrent que les expériences sont réalisées pour des concentrations supérieures ou égales à 100 mg L⁻¹ (i.e. souvent pour des concentrations supérieures aux concentrations maximales recommandées par les constructeurs). Le protocole consiste généralement à plonger la membrane ou le polymère dans une solution d'eau de javel.

4.3.1. Les membranes en cellulose

Les membranes en cellulose sont connues pour être peu résistantes aux lavages chimiques. Peu d'études ont donc été réalisées sur l'impact du chlore sur ce type de membranes. Gitis *et al.* (2006) puis Arkhangelsky *et al.* (2008) montrent que, les membranes en cellulose se détériorent fortement après trempage avec la formation de groupements terminaux carboxyle, aldéhyde ou cétone. Cette détérioration entraine une augmentation de la taille des pores, une perte d'intégrité de la membrane ainsi qu'une diminution des propriétés d'élongation avant rupture.

4.3.2. Les membranes en PVDF

Les études concernant l'impact du chlore sur les membranes en PVDF, très utilisées pour les bioréacteurs à membranes (MBR), sont assez récentes et contradictoires. Wang *et al.* (2010) montrent que le chlore diminue l'angle de contact, c'est-à-dire qu'il rend la membrane plus hydrophile. Un colmatage plus important a également été noté après des lavages chimiques lors de la filtration d'un effluent secondaire. Enfin, les propriétés mécaniques sont également modifiées avec un allongement à rupture plus faible. D'après les analyses par spectrométrie infrarouge (IR), le chlore ne modifierait pas la structure chimique du PVDF mais uniquement les propriétés de surface de la membrane. Puspitarasi *et al.* (2010) montrent au contraire une augmentation de l'angle de contact après chloration, synonyme d'une membrane plus hydrophobe. L'effet du chlore s'accompagne d'une diminution de la bande infrarouge des hydroxyles à 3300 cm⁻¹ en accord avec l'augmentation de l'hydrophobicité. Des études complémentaires semblent nécessaires pour évaluer véritablement l'impact du chlore sur le PVDF.

4.3.3. Les membranes en PSf

Le PSf est un polymère qui a été étudié par plusieurs auteurs pour comprendre son comportement visà-vis du chlore (Tableau 6). La réactivité du PSf avec l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou l'hypochlorite de sodium s'accompagne d'une augmentation de la perméabilité des membranes (Benavente *et al.*, 2004). Gaudichet-Maurin *et al.* (2006) proposent que le chlore entraine une modification de la structure chimique du PSf par coupure des chaines selon deux mécanismes radicalaires:

- Attaque du groupement isopropyle (Figure 21),
- Attaque du groupement sulfone (Figure 22).

Cependant, le rôle du radical OH dans l'action du chlore est encore sujet à discussion comme nous l'avons vu précédemment.

Figure 21. Mécanisme d'oxydation/coupure radicalaire pour le PSU au niveau du groupement isopropyle

Figure 22. Mécanisme de coupure de chaines radicalaire pour le PSU au niveau du groupement sulfone

Regula *et al.* (2013) montrent également une modification des propriétés mécaniques des membranes en PSf et notamment une diminution de l'allongement à la rupture qui s'accompagne d'une augmentation de la perméabilité (Figure 23). Ils ont notamment observé une forte détérioration des membranes à 40°C.

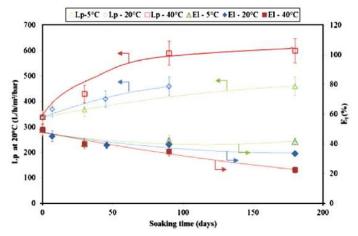


Figure 23. Evolution de la perméabilité et de l'allongement à la rupture en fonction de l'exposition au chlore ([HOCl]= 200 mg L⁻¹; pH= 9 ; 5, 20 et 40°C)

4.3.4. Les membranes en PES

Les membranes en PES sont fréquemment employées en raison de leur stabilité thermique et chimique. Cependant, de nombreuses études ont montré que le trempage de membrane PES dans une solution de chlore s'accompagne d'une diminution de la bande IR à 1485 cm⁻¹ correspondant à la liaison C-S, d'après Arkhangelsky *et al.* (2007a). De plus, des analyses XPS ont montré une fixation du chlore, une baisse de la teneur en oxygène et une augmentation du soufre et du carbone. Un mécanisme décrivant l'action du chlore sur le PES a été proposé par Arkhangelsky *et al.* (2007a) citant Kice & Puls (1977). Le chlore agirait sur le groupement sulfone contribuant à l'ouverture de la chaîne (Figure 24) :

Figure 24. Mécanisme de coupure de chaine du PES

La chloration s'accompagne ainsi de la formation d'une bande infrarouge à 1034 cm⁻¹, caractéristique d'un groupement acide sulfonique (SO₃H).

Ces modifications chimiques sont également accompagnées d'altérations mécaniques (diminution de l'allongement à la rupture) et physique (élargissement des pores) (Thominette *et al.*, 2006 ; Arkhangelsky *et al.*, 2007a).

4.3.5. Les membranes à matériaux mixtes : polymère/PVP

L'ajout d'un polymère hydrophile comme le PVP à un polymère hydropobe permet d'améliorer les performances des membranes, notamment en limitant le colmatage (Qin *et al.*, 2005b; Bolong *et al.*, 2009; Rahimpour & Madaeni, 2010; Al Malek *et al.*, 2012). Cependant, ces polymères peuvent également réagir avec le chlore.

Les travaux de Roesink *et al.* (1991), cités par Wienk *et al.* (1995) montrent qu'une membrane en polyétherimide/polyvinylpyrrolidone voit ses teneurs en PVP diminuer au contact du chlore entrainant une augmentation du flux. Pour expliquer ce résultat, Wienk *et al.* (1995) ont proposé les mécanismes d'action du chlore sur la PVP décrits dans les Figures 25 et 26.

Figure 25. Mécanisme d'ouverture de cycle du PVP par voie ionique (Wienk et al., 1995)

Figure 26. Mécanisme radicalaire de coupure de chaine du PVP (Wienk et al., 1995)

Le premier mécanisme propose l'action de l'ion hypochlorite sur le pyrrole conduisant à l'ouverture du cycle. Selon ces auteurs cette modification entrainerait une perte d'affinité entre le polymère majoritaire de la membrane et le PVP qui s'éliminerait alors plus facilement par rétrolavage. Cependant, ils n'ont pas pu mettre en évidence la réaction d'ouverture de cycle par analyse ¹³C et infrarouge. Le second

mécanisme serait un mécanisme radicalaire de coupure de chaîne. Une plus forte diminution de la masse moléculaire du PVP a été observée à pH 11,5 qui serait expliqué selon ces auteurs par la cassure de chaîne par les radicaux OH.

Les essais de chloration de membrane PES/PVP montrent une diminution de la bande à 1650 cm⁻¹attribuée à la liaison C=O du PVP (Yadav *et al.*, 2009 ; Prulho, 2013).

De nombreuses études ont été faites sur des membranes PSf/ PVP ou PES/PVP pour différents pH et concentrations en NaOCl (Tableau 6). Les résultats obtenus par ces différentes études montrent :

- une augmentation de la taille des pores, observée en imagerie MEB se traduisant par une augmentation de la perméabilité (Wienk et al., 1995; Wolff & Zydney, 2004; Qin et al., 2005a; Yadav et al., 2010)
- une modification des propriétés d'adsorption (diminution de l'hydrophilicité de la membrane qui entraine un colmatage plus important) (Levitsky *et al.*, 2012)
- modification des propriétés physiques avec un allongement à la rupture plus faible (Arkangelsky *et al.*, 2007 ; Regula *et al.*, 2013)

Les performances de la membrane sont fortement dégradées pour des pH compris entre 7 et 9 ce qui a été confirmé expérimentalement par Gaudichet-Maurin & Thominette (2006). Causserand *et al.* (2008), ont également observé que la détérioration du polymère membranaire est plus rapide en présence d'ions métalliques Fe³⁺ mais la formation du radical hydroxyle via un mécanisme de type Fenton à pH neutre en présence de fer ferrique semble peu probable.

5. CONCLUSION

Cette étude bibliographique montre que le colmatage est un phénomène complexe, pouvant avoir plusieurs origines. Il entraîne une augmentation des coûts de production de l'eau potable pour les exploitants.

La première partie sur l'impact de la qualité de la ressource sur le colmatage montre que les matières organiques jouent un rôle majeur lors de la filtration des eaux. L'extraction et la caractérisation des MON ont permis de mettre en évidence l'impact de chaque fraction sur le colmatage et notamment la fraction colloïdale. De plus, les conditions de filtration, le matériau membranaire, les paramètres

physico-chimiques de l'eau, les temps de filtration et de rétrolavage ont une influence non négligeable sur le colmatage. Récemment, la fluorescence 3D a été utilisée comme outils de prédiction du colmatage lors de la filtration d'eau de surface et usées.

Afin de limiter le colmatage lié à la qualité de la ressource et répondre à des normes de plus en plus stricte, des procédés mixtes appelés « procédés hybrides » couplant les performances de l'ultrafiltration à des prétraitements ont vu le jour. De nombreuses études ont été réalisées sur les différents prétraitements comme la coagulation, l'adsorption et l'oxydation. Cependant, les résultats de ces études sont très souvent liés aux conditions de filtration et présentent dans certains cas des résultats contradictoires.

De plus, beaucoup de ces études ont été réalisées à l'aide de suspension modèle (composés colmatant synthétique ; i.e. BSA, polyssacharides,...) ou lors de filtration à court terme. Ainsi, suivant les conditions de filtration utilisées ou la composition des eaux, les conclusions peuvent varier d'une étude à l'autre. Afin d'améliorer ces connaissances, des études à long terme et prenant en compte de manière intégrative les différents paramètres pouvant influencer les performances des procédés sont encore nécessaires.

Enfin la synthèse bibliographique sur les différents nettoyants chimiques utilisés pour limiter le colmatage a permis de mettre en évidence une certaine réactivité des matériaux membranaires aux lavages chimiques et notamment avec le chlore. Cependant, les études portant sur le vieillissement accéléré des membranes par le chlore sont réalisées dans des conditions extrêmes non représentatives des conditions utilisées sur les usines de production d'eau potable.

Il ressort clairement que le niveau de compréhension des mécanismes rentrant en jeu lors des lavages des membranes est encore assez faible et doit être amélioré. Pour cela, des études dans des conditions de lavages plus réalistes (en présence de colmatage, concentration en oxydant plus faible) doivent être réalisées afin de mieux appréhender les mécanismes ayant lieu. Ainsi, les 2 chapitres suivant apportent une contribution à ces 2 points respectifs.

CHAPITRE II

Impact de l'origine et de la qualité de la ressource sur les performances de membrane d'ultrafiltration fibre creuse en acétate de cellulose :

Description et prédiction d'épisodes de colmatage.

Impact de l'origine et de la qualité de la ressource sur les performances de membrane d'ultrafiltration fibre creuse en acétate de cellulose :

Description et prédiction d'épisodes de colmatage.

1. INTRODUCTION

Le colmatage est généralement le problème majeur des installations membranaires. Il s'explique par le dépôt de substances en suspensions ou dissoutes au voisinage des membranes qui entraine une perte des performances de filtration. Les différents retours d'expérience et travaux de recherche montrent que les performances de ces installations sont fortement liées à la qualité de la ressource et à la conduite du procédé. Parmi les différents paramètres rentrant en jeu, l'impact des matières organiques naturelles (MON) semble être le plus difficile à maitriser. Du fait de leur nature et de leur origine variée, le comportement des MON en filtration est difficilement prévisible.

Le présent travail a pour objectif d'étudier l'impact de la qualité de la ressource sur les performances de membrane d'ultrafiltration dans le cadre de l'Usine de St Cloud (92, France) exploitée par Eau de Paris. Dans un premier temps, différentes sources d'eaux souterraines pouvant alimenter l'usine de Saint Cloud ont été prélevées sur 13 mois, analysées et filtrées sur un pilote membranaire de laboratoire.

Dans un deuxième temps, une étude statistique par analyse en composante principale a été réalisée à partir des données de qualité d'eau et des données de filtration et un outil de prédiction par régression linéaire multivariables a été proposé.

2. PRÉSENTATION DU FONCTIONNEMENT DE L'USINE DE ST CLOUD

L'usine de St Cloud a une production journalière de 100 000 m³ d'eau. Elle a la particularité d'être alimentée par des eaux souterraines d'origine différente constituées de champs captants à différente profondeur. La sélection et le mélange des ressources en entrée de station sont contrôlés par les opérateurs. Les performances des unités d'ultrafiltration sont par conséquent directement associées à une sélection optimale des ressources à admettre en entrée d'usine.

Les eaux sont prélevées entre Rueil la Gadelière et la région de Dreux. Elles proviennent de champs captant et d'aquifères karstiques. Il existe 4 principales sources d'approvisionnement en eau : la source de la Vigne, la source du Breuil, le captage Vert-en-Drouais et le captage Montreuil (Figure 1).

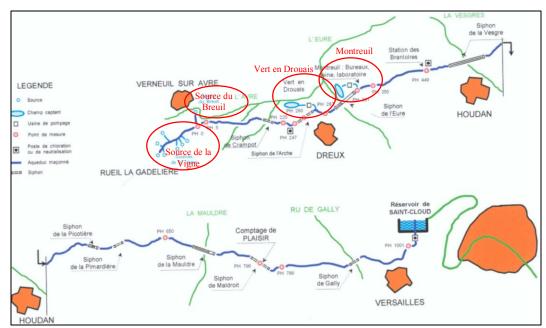


Figure 1. Principales sources d'approvisionnement de l'usine de St Cloud

Ces différentes eaux sont ensuite acheminées gravitairement jusqu'au réservoir de Saint Cloud par l'aqueduc de l'Avre.

Le procédé membranaire utilisé sur cette usine est le procédé CRISTAL®, dont le schéma de principe est représenté sur la Figure 2. Ce procédé allie l'action du CAP pour éliminer d'éventuelles traces de micropolluants, à l'ultrafiltration membranaire. La production journalière est d'environ 100 000 m³/jour. Une bâche de 1 700 m³ met en contact pendant 25 minutes le CAP avec l'eau brute. Le mélange est ensuite préfiltré sur 200 µm avant d'être envoyé sur le 1er étage de filtration membranaire. Les eaux de rétrolavage du 1er étage et des préfiltres sont retraitées par une étape de coagulation/floculation avec injection de chlorure ferrique dans un Pulsatube® afin d'éliminer le CAP. Les eaux sont ensuite préfiltrées sur 200 µm puis rejoignent un 2nd étage membranaire. L'objectif est d'augmenter le taux de production de l'usine en traitant les eaux de rétrolavage. Les eaux de rétrolavage du second étage sont neutralisées à la soude avant d'être rejetées au réseau d'eaux usées (Figure 2).

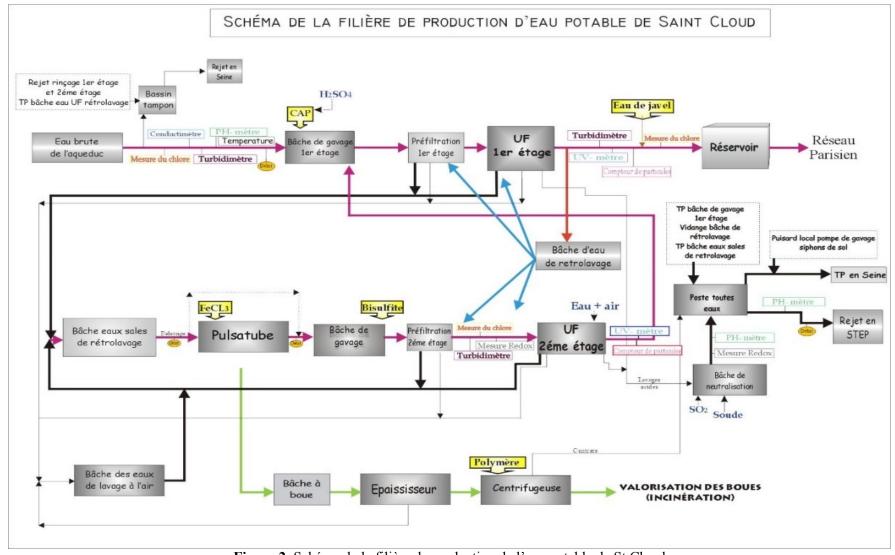


Figure 2. Schéma de la filière de production de l'eau potable de St Cloud

Le premier étage membranaire est constitué de 15 blocs ULTRAZUR 450 contenant chacun 24 modules INEA® 1125 de la société AQUASOURCE (37 000 fibres, 125 m² de surface filtrante) (Figure 3). Le nombre total de modules est de 360 pour une surface totale de filtration de 45 000 m². Les caractéristiques des fibres sont données dans le Tableau 2.



Figure 3. Photo d'un module INEA® 1125 d'AQUASOURCE

La filtration s'effectue en mode frontal en interne-externe à un flux de 115 L h⁻¹ m⁻². Des rétrolavages chlorés à 4 mg _{CL2} L⁻¹ sont réalisés toutes les heures.

Le second étage membranaire utilisé pour la filtration des eaux de rétrolavages du 1^{er} étage, se compose de 3 blocs de filtration ULTRAZUR 450 contenant chacun 24 modules INEA® 1125 AQUASOURCE (37 000 fibres, 125 m² de surface filtrante). Le nombre total de modules est de 72 pour une surface totale de filtration de 9 000 m².

Une fois par mois, un test d'intégrité est réalisé sur chaque bloc. La séquence d'intégrité est basée sur le document AQUASOURCE Module Integrity Control and Repairing requirements (DCT-004-0). Le module est dans un premier temps vidé puis mis sous pression à 0,5 bar pendant 4 minutes à l'air comprimé. Après la fermeture de l'arrivée d'air, la chute de pression dans le module est mesurée pendant 5 minutes. Les membranes étant imperméable à l'air, une chute de pression permet de déceler les éventuelles fibres cassées. La chute de pression pour un module AQUASOURCE intègre doit être inférieure à 4,2 mbar min-1. Dans le cas contraire, le module n'est pas jugé intègre et doit être réparé avant utilisation.

3. MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1. Echantillons d'eau utilisés dans l'étude

Pour cette étude, un prélèvement mensuel est effectué sur les cinq sources de la Vigne dénommées Erigny, Foisys, Graviers, Nouvet et Rivière. Cette campagne de prélèvement a été effectuée entre novembre 2011 et décembre 2012.

Ces sources sont des résurgences de rivière ou d'engouffrements situés dans le bassin versant de l'Avre. L'environnement immédiat des sources est boisé, tandis que le plateau en amont des sources est essentiellement dédié à l'agriculture. L'eau circule dans un horizon crayeux et donne lieu à des émergences sous formes de sources après un parcours souterrain pouvant atteindre 15 km (Figure 4). La localisation des sources ainsi que les données d'inondation des sédiments montrent que ces eaux se situent dans une zone relativement inondable (Figure II.1 en annexe). Par ailleurs, ces eaux sont sujettes à des pics de turbidité lors d'épisodes pluvieux.

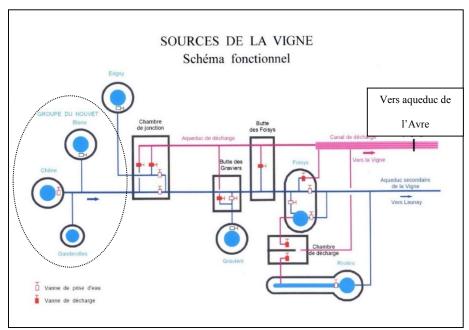


Figure 4. Schéma fonctionnel des sources de la Vigne

Le Tableau 1 donne la description de chaque source (Rapport Eau de Paris, 2008 et Rapport aH2D, 2008). Les sources de Nouvet et Rivière sont des puits d'environ 4 m de profondeur alors que les autres sources sont constituées de vasques empierrées de 6 m de diamètre.

Tableau 1. Description des sources de la Vigne

Source	Description
Source de Nouvet	Puits de moellons cimentés équipé de drains situés entre 4 et 5 m de profondeur
Source d'Erigny	Vaste vasque empierrée de 6 m de diamètre et 4 m de profondeur
Source de Foisys	Vaste vasque empierrée de 6 m de diamètre et 1,5 m de profondeur
Source de Graviers	Vaste vasque empierrée de 6 m de diamètre et 1,5 m de profondeur
Source de Rivière	Puits de 4 m de profondeur alimenté par une galerie de 72 m dans laquelle ont été forés en plus 2 puits de 35 et 40 m

3.2. Outils analytiques

La qualité de chaque échantillon expédié au laboratoire a été évaluée en termes de pH (LPH 330 T TACUSSEL), conductivité (Cyberscan 510), turbidité (WTW Turb 550 IR), de COT/COD/Azote total (Shimadzu TOC-Vsch analyzer; limite de détection: 0,1 mgc/L), absorbance UV/Visible à 254 nm (Spectromètre UV-VIS SAFAS Double Energy System) et matrice d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF) (fluoromax-2 ISA Jobin Yvon-Spex). Les analyses de fluorescence sont réalisées pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 200 et 400 nm et entre 300 et 550 nm pour l'émission.

L'analyse des anions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) a été réalisée par chromatographie ionique (Dionex ICS 3000). Les ions Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺ ont été analysés par ICP-OES (Inductively Coupled plasma with Optical Emission Spectrometry) Perkin Elmer Optima 4300 DW.

Le titre alcalimétrique a été déterminé par dosage à l'acide chlorhydrique selon la norme NF EN ISO 9963.

Les eaux ont été réceptionnées au laboratoire 24h après prélèvement, pré-filtrées sur 200 µm puis stockées en chambre froide à 4°C avant d'être utilisées. La durée de stockage a varié entre 7 et 12 jours.

3.3. Caractéristiques des membranes et des mini-modules

L'évaluation du pouvoir colmatant des différentes sources de la Vigne a été réalisée avec des minimodules confectionnés par empotage de 4 fibres creuses en acétate de cellulose AQUASOURCE, d'une longueur de 25 cm pour une surface de filtration de 0,0029 m² (29 cm²) (Figure 5). Des tubes en PVC

de 3 cm sont utilisés en guise de connecteurs. Les 4 fibres creuses sont introduites dans les 2 tubes situés en extrémités des fibres. Les mini-modules sont ensuite assemblés à l'aide d'une résine époxy. Les mini-modules devant fonctionner en mode frontal en interne-externe, une extrémité est alors entièrement bouchée par la résine alors que l'autre laisse les fibres ouvertes.



Figure 5. Mini-module de filtration fibre creuse

Ces membranes ont un seuil de coupure de 100 kDa et une perméabilité à l'eau claire de $260 \pm 40 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. Elles supportent une exposition maximale au chlore de 200 000 mg L⁻¹ h et une concentration instantanée en chlore limitée à 50 mg L⁻¹ (Tableau 2).

Tableau 2. Caractéristiques des fibres creuses AQUASOURCE.

Géométrie	Fibre creuse
Nature du matériau	Triacétate de cellulose
Sens de filtration	Interne-externe
Taille de pore minimale	0,01 μm
Seuil de coupure	100 kD (Dextranes)
Diamètre interne	0,93 +/- 0,02 mm
Diamètre externe	1,66 +/- 0,02 mm
Conditionnement	Glycérine
Recommandation rinçage	600 L m ⁻² sous 1 bar sous eau UF
Pression transmembranaire (PTM) max	1,0 bar
Gamme de pression transmembranaire (PTM)	0,2 à 0,7 bar
Pression maximum en air	2,0 bars
Pression maximum en filtration	1,5 bars
Pression maximum en rétrolavage	2,5 bars
Température max opération et nettoyage	35°C
Nettoyage-gamme pH	3,0-8,6 (T max 35°C)
Nettoyage concentration max en chlore	$50~{ m mg~L^{-1}}$
Exposition max au chlore (temps de contact)	$200~000~{ m mg}~{ m L}^{-1}{ m h}$
	avec concentration en chlore < 10 mg L ⁻¹
Perméabilité annoncée en eau claire	$260 \pm 40 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$

3.4. Pilote de filtration

Les expériences ont été réalisées sur un pilote de laboratoire entièrement automatisé (Figure 6) inspiré du pilote de filtration utilisé dans l'étude de Huang *et al.* (2007). Les mini-modules sont placés à l'intérieur d'un carter de 40 mL (diamètre : 1,3 cm; longueur : 30 cm) (2) et alimentés à débit constant en mode frontal interne-externe par une pompe péristaltique Masterflex (Masterflex L/S number 7523-80) (1). Une seconde pompe Masterflex (Masterflex L/S number 7523-80) (1) est utilisée pour effectuer les rétrolavages en mode externe-interne. Ces différents cycles de filtration/rétrolavage sont automatisés à l'aide d'une routine développée sur Labview® et d'un contrôleur (National InstrumentsTM) commandant les 3 électrovannes (3) et les pompes. Le contrôleur sert également de carte d'acquisition permettant un enregistrement toutes les 60 secondes des données de pression récoltées par un capteur de pression (RS) (4).

A l'aide de la routine développé sous Labview®, les paramètres de filtration suivant peuvent être modifiés :

- Débit et temps de filtration
- Débit et temps de rétrolavage
- Nombre de cycles (filtration + rétrolavage)
- Fréquence d'enregistrement de la pression

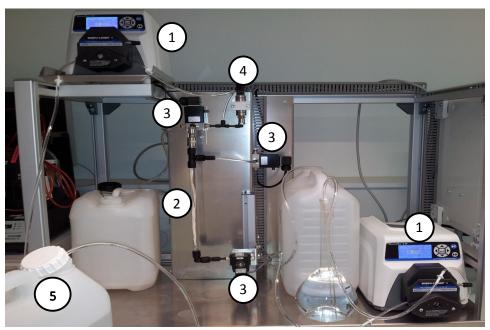


Figure 6. Photo du pilote de filtration. 1 : Pompes péristaltiques ; 2 : Mini-modules fibre creuse ; 3 : Electrovannes ; 4 : Capteur de pression ; 5 : Réservoir d'alimentation

Avant chaque filtration, tous les modules sont rincés à l'eau pure. Le déconditionnement des fibres permet d'enlever la couche de glycérine protectrice. Les fibres ont été déconditionnées avec 600 L m⁻² d'eau pure sous une pression de 1 bar selon les recommandations du constructeur (Tableau 2). Les minimodules sont ensuite stockés en chambre froide dans un récipient contenant de l'eau pure en attente de leur utilisation.

3.5. Protocole de filtration

Dans un premier temps, la perméabilité à l'eau pure des modules a été déterminée par la méthode des paliers de flux (48 - 72 - 96 L h⁻¹ m⁻², paliers de 10 minutes). Les perméabilités des membranes neuves (Lpo) et colmatées (Lp) ont été calculées selon la loi de Darcy (respectivement équation 1 et 2).

$$J = Lpo \Delta P = \frac{\Delta P}{\mu_{Rm}}$$
 Eq. 1

$$J=Lp \Delta P = \frac{\Delta P}{\mu (Rm+Rc)}$$
 Eq. 2

Avec J: le flux de perméat (L h⁻¹ m⁻²); Lpo : la perméabilité initiale (L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹); ΔP : la pression transmembranaire (PTM) (bar); Rm et Rc : représentent respectivement les résistances des membranes neuve et colmatée (m⁻¹)

Les essais de filtration ont été réalisés avec des cycles de filtration en interne-externe en mode frontal de 20 minutes à 96 L h⁻¹ m⁻² entrecoupés de rétrolavage d'une minute en externe-interne à 92 L h⁻¹ m⁻². Les rétrolavages sont effectués avec le perméat chloré à 4 mg _{CL2} L⁻¹. Les tests de filtration durent 24h soit 70 cycles.

L'étude du pouvoir colmatant des différentes eaux est basée sur le suivi de la pression au cours de la filtration. Les tracés de la pression normalisée (P-P0) en fonction du temps de filtration permettent d'apprécier la réversibilité du colmatage par rapport à la membrane initiale, réversibilité hydraulique obtenue par comparaison des flux calculés avant et après rétrolavage.

Le pouvoir colmatant a été quantifié par la notion de volume filtré critique (VFC), défini comme étant le volume filtré net (équation 3 et 4), à partir duquel le colmatage devient irréversible (Bessiere *et al.*, 2005).

Le volume filtré net peut être défini de la manière suivante :

$$V_{fil.net} = V_{fil} - V_{CL}$$
 Eq. 3

Avec $V_{\rm fil}$: volume de filtration brute (L m⁻²) ; $V_{\rm CL}$: volume utilisé pendant le rétrolavage à l'eau (L m⁻²) Soit également,

$$V_{fil.net} = \frac{(T_{fil} \times Q_{fil} - T_{CL} \times Q_{CL})}{S}$$
 Eq. 4

Avec $T_{fil.net}$: temps de filtration en (h); Q_{fil} : débit de filtration (L h⁻¹); T_{CL} : temps de rétrolavage à l'eau (h); Q_{fil} : débit de rétrolavage à l'eau en (L h⁻¹); S: la surface de filtration de la membrane en (m²)

Pour ce protocole le volume filtré net pour une heure de filtration est de 71 L m⁻² h⁻¹.

La vitesse de colmatage irréversible (α) a été calculée comme la variation de la résistance initiale de filtration entre deux cycles en fonction du temps après l'apparition d'un colmatage irréversible. Elle s'exprime en m⁻¹ h⁻¹ (équation 5).

$$\alpha = \frac{(P-P0)_n - (P-P0)_{n-1}}{dt} \times \frac{1}{\mu J}$$
 Eq. 5

Avec α : la vitesse de colmatage irréversible (m-1 h-1); (P-Po): la pression initiale normalisée sur deux cycles n et n-1 (Pa); μ : la viscosité de l'eau à 20°C (3,607 Pa h); J: le flux (L h-1 m-2); t: le temps de filtration (h)

L'ensemble des concepts de VFC, de vitesse de colmatage sur un cycle de filtration (VC), de vitesse de colmatage irréversible (α), de colmatage réversible et irréversible sont représentés Figure 7.

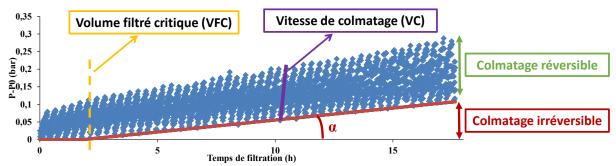


Figure 7. Représentation des colmatages réversible et irréversible, de la vitesse de colmatage sur un cycle, de la vitesse de colmatage irréversible (α) et du volume filtré critique lors d'une filtration à flux constant

3.6. Analyse statistique

Le traitement des matrices d'excitation et d'émission de fluorescence a été réalisé par un traitement statistique par Analyse Factorielle Parallèle (PARAFAC).

Cet outil est une méthode d'analyse qui consiste à construire un modèle trilinéaire (longueur d'onde d'émission, d'excitation et intensité) (Alberts & Takacs, 2004) en estimant les spectres d'excitation et d'émission de fluorophores et le coefficient appliqué à chacune de ces matrices dans l'objectif de pouvoir recomposer le cube de données (Figure 8).

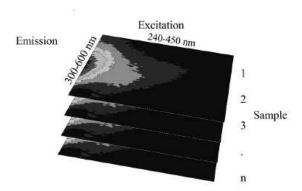


Figure 8. Représentation de la matrice en 3 dimensions des données de fluorescence à n échantillons (Stedmon & Bro, 2008)

Le model PARAFAC à modèle trilinéaire utilise l'équation 6, (Stedmon & Bro, 2008):

$$X_{ijk} = \sum_{f=1}^{F} a_{if} b_{jf} c_{kf} + \varepsilon_{ijk} i = 1,...,I; j = 1,...,K$$
 Eq. 6

Avec X_{ijk} : l'intensité de fluorescence de l'échantillon i pour le couple de longueurs d'onde d'émission j et d'excitation k; F: le nombre de composants fluorescents (i.e. fluorophores); a, b et c: respectivement la concentration, le spectre d'émission et le spectre d'excitation; ε_{ijk} : la limite d'erreur résiduelle

Il existe plusieurs algorithmes de type PARAFAC pour exploiter les spectres de fluorescence comme EEM-self organising map (Bieroza *et al.*, 2012) ou bien encore DOMFluor qui est l'un des algorithmes les plus utilisés (Kothawala *et al.*, 2012). Pour cette étude, l'algorithme personnalisé Progmeef conçu par le laboratoire PROTEE de l'Université de Toulon Sud et du Vars a été utilisé avec la boite à outils N-way toolbox de Matlab 7.0 (Mathworks, Natick, USA). Le nombre de composants a été validé à l'aide d'outils de diagnostics comme la convergence de modèle et le test du concordia >50%. Les résultats obtenus par PARAFAC ainsi que l'ensemble des paramètres physico-chimiques mesurés ont ensuite été relié au colmatage à l'aide d'outils statistiques.

Le traitement statistique des données a été réalisé à partir du logiciel XLSTAT en utilisant l'Analyse en Composante Principale (ACP) et la régression linéaire multivariables.

L'ACP est une méthode statistique utilisée pour identifier les facteurs importants permettant d'expliquer la plupart des variations observées dans une base de données. Pour cela, l'ACP détermine, à partir de l'ensemble des variables initiales, de nouvelles variables appelées « composantes principales ». Ainsi il est possible de représenter dans un nouvel espace géométrique, défini par les composantes principales (ou axes) permettant de définir au mieux la variabilité du système, les variables initiales et de repérer certaines corrélations entre plusieurs variables initiales (Noori *et al.*, 2010).

Les composantes principales sont déterminées de manière similaire à une régression classique selon l'équation suivante (Olsen *et al.*, 2012) :

PC1 =
$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1p}x_p = \sum_{j=1}^p a_{1j}x_j$$

Eq. 7
PC2 = $a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2p}x_p = \sum_{j=1}^p a_{2j}x_j$

Avec PC_k : les composantes principales avec k < p; x_p : les variables ; a_{jj} : le vecteur propre extrait de la covariance représentant le poids de chaque variable

Idéalement les composantes doivent garder un maximum d'information.

La composante 2 doit être indépendante de la première (orthogonale à PC1). Cette deuxième composante explore une proportion moindre de la variance initiale.

A l'aide des vecteurs ainsi obtenus, les données initiales sont projetées sur le plan formé par ces deux vecteurs.

Enfin une régression linéaire multi-variable a été réalisée afin de prédire le colmatage.

Cet outil permet de relier un paramètre (y) à un ensemble de variables (n). Pour cela, l'outil statistique résout l'équation matricielle (équation) en gardant le maximum d'information.

$$Y_i = A_1 x_{1i} + A_2 x_{2i} + A_3 x_{3i} + A_p x_{pi}$$
 Eq. 8

Avec $x_1, x_2, ..., x_p$: les variables ; $A_1, A_2, ..., A_p$: le poids de chaque variable ; Y_i : les valeurs mesurées

L'outil calcule un terme noté Predy, représentant par exemple la prédiction du colmatage en fonction des analyses physico-chimiques à l'aide des paramètres prédéterminés dans les équations 4 et 5 (paramètres VFC et α).

Il est alors possible de tracer, y = f(Predy) où y sont les valeurs expérimentales. Ce graphe permet alors de vérifier le modèle précédemment calculé (équation 8). Cet outil permet également de connaître le poids de chaque variable sur le paramètre étudié (i.e. colmatage).

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'objectif est d'étudier l'impact de la qualité des différentes sources de la Vigne alimentant l'usine de St Cloud sur les performances des membranes d'ultrafiltration (fibre creuse en acétate de cellulose) et déterminer un paramètre lié aux caractéristiques des eaux permettant de prédire le colmatage. Pour cela, des analyses physico-chimiques ont été réalisées sur les différentes sources de la Vigne. Par la suite, les manipulations ont porté sur l'étude du pouvoir colmatant de chaque source. Finalement, les performances de filtration, la qualité de la ressource et l'analyse statistique des résultats ont permis de relier le colmatage et plus particulièrement déterminer si la mesure d'un paramètre simple permettrait de prédire le colmatage.

4.1. Evolution des caractéristiques physico-chimiques des eaux

Les échantillons d'eau prélevés tous les mois entre novembre 2011 et décembre 2012 dans les différentes sources (Erigny, Foisys, Nouvet, Graviers et Rivière) ont été analysés pour caractériser les matrices organiques et minérales. Les précipitations cumulées sur le mois de prélèvement ont été obtenues auprès de la station Météo France de Paris pour discuter de l'évolution des paramètres analytiques en fonction des précipitations.

4.1.1. Turbidité

La Figure 9 présente l'évolution de la turbidité et des précipitations sur la période d'étude. Les valeurs de turbidité sont généralement inférieures à 1 NTU, excepté en janvier et particulièrement en octobre 2012 avec des valeurs comprises entre 3,2 et 4,3. Ces valeurs maximales correspondent à des pics de précipitations automnales et hivernales caractéristiques de l'évolution de la qualité de l'eau dans des régions karstiques. Les valeurs de turbidité les plus élevées sont généralement observées pour l'eau de Graviers.

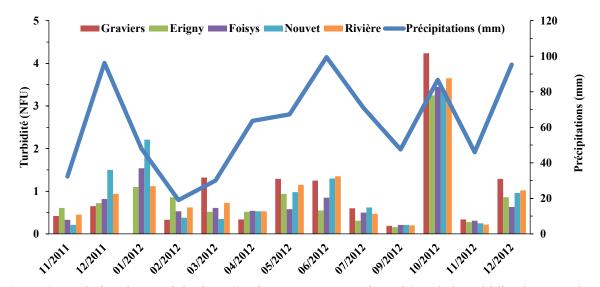


Figure 9. Evolution des précipitations (Station Météo France de Paris) et de la turbidité des eaux des différentes sources entre novembre 2011 et décembre 2012

4.1.2. Minéralisation et composition en sels dissous

La Figure 10 présente l'évolution de la conductivité et des précipitations pour les différents mois de prélèvement. Les résultats montrent que les valeurs de conductivité sont comprises entre 370 et 490 µS cm⁻¹. Les valeurs sont sensiblement identiques quelle que soit la source et la période de

prélèvement. Les plus faibles valeurs observées au printemps et en été correspondent à de fortes précipitations et s'expliquent par un phénomène de dilution.

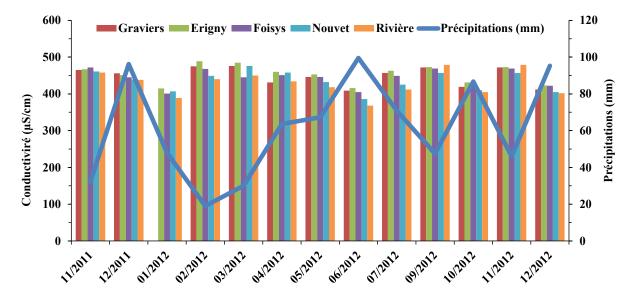


Figure 10. Evolution des précipitations (Station Météo France de Paris) et de la conductivité des eaux des différentes sources entre novembre 2011 et décembre 2012

Les valeurs de pH varient peu quel que soit le mois de prélèvement avec une valeur moyenne de $7,4\pm0,1$ pour toutes les eaux.

Tableau 3. Composition en cations

	Ca ²⁺			Mg^{2+}		Na^+		\mathbf{K}^{+}				
	moyenne	min	max	moyenne	min	max	moyenne	min	max	moyenne	min	max
Graviers	90,2	68,3	104,8	3,6	3,1	3,8	6,1	3,8	7,2	1,8	1,1	2,3
Erigny	88,8	68,3	99,9	3,5	3,0	4,3	5,6	2,8	6,8	1,7	1,0	2,2
Foisys	89,9	66,1	103,4	3,6	3,0	3,8	5,9	3,4	7,9	1,8	0,9	2,3
Nouvet	84,8	70,5	102,9	3,6	3,2	4,0	5,2	2,8	6,6	1,9	1,2	2,5
Rivière	84,1	60,5	99,7	3,7	3,1	4,2	6,4	3,9	7,5	2,0	0,9	2,7

Tableau 4. Composition en anions

	NO_3			SO ₄ ²⁻			Cl		
	moyenne	min	max	moyenne	min	max	moyenne	min	max
Graviers	35,5	25,2	51,8	12,5	8,2	15,6	20,9	18,0	23,5
Erigny	38,3	26,4	51,4	12,5	8,5	16,9	21,0	17,8	24,5
Foisys	37,2	23,5	46,7	11,9	8,2	16,3	20,7	17,8	24,6
Nouvet	35,1	20,7	54,6	11,2	7,3	16,1	19,6	16,3	23,2
Rivière	33,1	20,4	48,9	12,1	7,3	16,2	20,6	17,6	24,9

La composition en sels dissous (concentration moyenne, valeur minimale et maximale) est donnée dans les Tableaux 3 (cations) et 4 (anions).

De manière globale, la concentration en sels dissous varie peu quelle que soit la ressource et la période de prélèvement. Par exemple, la concentration en calcium varie peu au cours des mois avec des valeurs comprises entre 84 mg L⁻¹ pour Rivière et Nouvet et 90 mg L⁻¹ pour Erigny, Foisys et Graviers. Les concentrations en nitrates sont légèrement plus élevées pour les eaux de Erigny et Foisys avec 37 mg L⁻¹ et 35 mg L⁻¹ pour les autres ressources.

4.1.3. La matière organique

Les Figures 11 et 12 présentent respectivement l'évolution des concentrations en COT et de l'absorbance UV à 254 nm des différents prélèvements. Les résultats de la Figure 11 montrent que les valeurs de COT sont généralement comprises entre 0,6 et 1,5 mg L⁻¹ pour toutes les sources. Des valeurs de COT maximales comprises entre 2,15 et 3,60 mg L⁻¹ ont été déterminées pour toutes les eaux en Janvier et Octobre 2012.

L'augmentation des précipitations s'accompagne d'une augmentation des teneurs en COT en raison du lessivage des sols contribuant à un apport de matières organiques allochtones. L'augmentation du COT est décalée d'un mois par rapport aux précipitations pour les mois de décembre 2011 et janvier 2012 en raison d'apports importants d'eau sous forme de neige, le délai d'un mois correspond à la fonte des neiges.

Quel que soit le mois de prélèvement, des valeurs de COT plus élevées sont généralement observées pour les sources Rivière et Nouvet sans que des raisons particulières puissent être avancées.

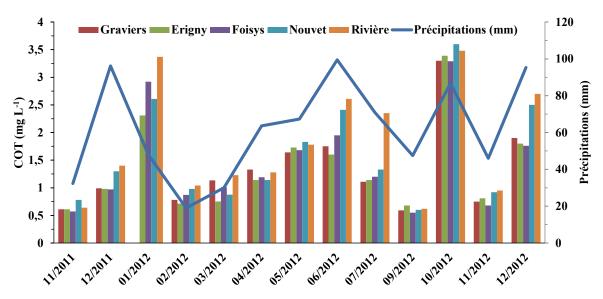


Figure 11. Evolution des précipitations (Station Météo France de Paris) et du COT des eaux des différentes sources entre novembre 2011 et décembre 2012

L'évolution des valeurs d'absorbance UV254 présenté à la Figure 12 montre que ces valeurs sont généralement comprises entre 2,1 et 5 m⁻¹ pour toutes les sources. Des valeurs d'UV plus importantes comprises entre 6,42 et 11,2 m⁻¹ ont été déterminées pour toutes les eaux de Janvier et Octobre 2012.

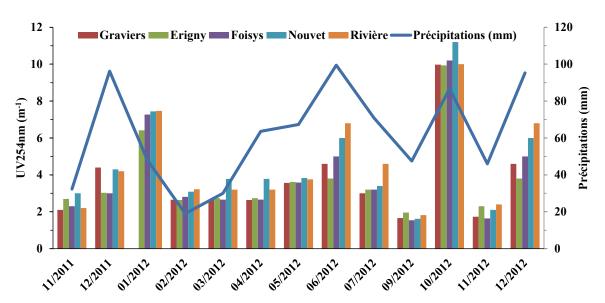


Figure 12. Evolution des précipitations (Station Météo France de Paris) et de l'absorbance UV à 254nm des eaux des différentes sources entre novembre 2011 et décembre 2012

La Figure 13 montre que l'absorbance UV à 254 nm est globalement corrélée aux valeurs de COT avec un coefficient de régression linéaire r^2 de 0,923 (n = 65). Cependant, les valeurs de SUVA varient entre 1,95 et 4,44 m⁻¹ L mg⁻¹ avec une moyenne de 2,78 \pm 0,56 m⁻¹ L mg⁻¹. Les valeurs maximales

correspondent aux épisodes de précipitation confirmant les apports allochtones en matières organiques plus aromatiques. En dehors de ces valeurs maximales, les valeurs de SUVA sont relativement faibles, caractéristiques d'eaux chargées en composés plutôt hydrophiles (Edzwald & Tobiason, 1999 ; Matileinen *et al.*, 2011).

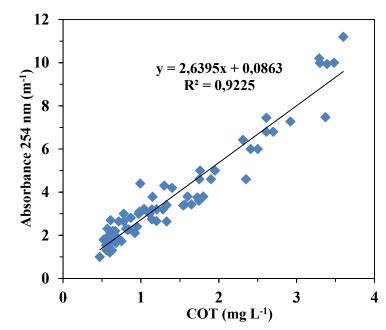


Figure 13. Relation entre COT et absorbance UV à 254 nm pour les prélèvements de novembre 2011 à décembre 2012 (n=64)

Chaque source a été caractérisée par sa matrice d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF). Un exemple de résultat, obtenu lors de l'analyse de la source Erigny en janvier 2012 est représenté sur la Figure 14. Les matrices d'excitation et d'émission permettent d'obtenir de manière qualitative la proportion des fluorophores du type substances humiques et les fluorophores du type protéique (Mopper & Schultz, 1993 ; Coble 1996). Les différents fluorophores répertoriés dans la littérature et notamment par Coble (1996) sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5. Classes de fluorophores rencontrés dans les eaux naturelles (Coble (1996))

Classes de fluorophores	Fluorophores/origines	L.O émission (nm)	L.O excitation (nm)
Substances humiques	AH terrestres (C)	400 – 480	290 – 390
1	AH et AF terrestres (A)	370 - 500	250 - 280
Tymo protójanos	Tryptophane (T)	300 - 320	270 - 280
Type protéiques	Tyrosine (B)	320 - 350	270 - 280

La Figure 14 montre deux fluorophores A et C associés aux substances humiques pour des longueurs d'ondes d'émission comprises entre 380 et 500 nm et deux fluorophores relativement important associés à du matériel protéique (i.e. biopolymères microbiens) pour des longueurs d'onde d'émission centrées vers 330 nm et des longueurs d'ondes d'excitation centrées vers 230 et 280 nm.

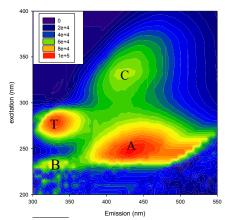


Figure 14. Exemple de matrice d'excitation et d'émission de fluorescence (source Erigny Janvier 2012, COT = 2,38 mg/L)

Les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence ont été analysées par Analyse Factorielle Parallèle (PARAFAC) afin de déterminer le nombre de composantes pour l'ensemble des échantillons. La Figure 15 montre la représentation des composantes identifiées par PARAFAC. Trois composantes ont été déterminées avec des critères statistiques correspondant à une convergence de 99,8 % et un test de CONCORDIA > 50%. Le Tableau 6 indique les caractéristiques spectrales de ces trois composantes. Les 3 composantes sont en accord avec les résultats obtenus par d'autres études qui trouvent en général de 3 à 6 composantes (Stedmon & Markager, 2003 ; Yao *et al.*, 2011 ; Ishii & Boyer, 2012 ; Gentry-Shields *et al.*, 2013).

Les deux premières composantes C1 et C2 sont caractéristiques des substances humiques (acides humiques et fulviques). La première composante C1 caractérise plus généralement le fluorophore A alors que la composante C2 caractérise plutôt le fluorophore C. La troisième composante C3 est caractéristique de la présence de composés de type protéique, correspondant aux fluorophores B et T dans la littérature. On retrouve principalement ces fluorophores B et T pour des échantillons de matières organiques provenant d'eaux usées (Hudson *et al.*, 2008 ; Filloux *et al.*, 2012). Cependant même si leur

origine est difficile à déterminer, des études ont montré leur présence dans des eaux souterraines (Baker & Gentry, 1999) Chen *et al.*, 2003 ; Her *et al.*, 2003).

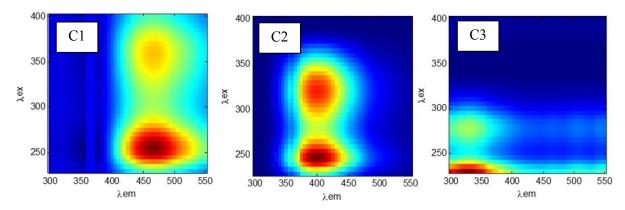


Figure 15. Représentation des 3 composantes déterminées par PARAFAC

Tableau 6. Caractéristiques de fluorescences des différentes composantes déterminées par PARAFAC.

Composante	Excitation-Emission (nm)	Type de fluorophore selon	Description	
		Coble, 1996		
C1	250 et (360) - 470	A	Substance humique	
C2	250 et 325 - 400	C	Substance humique	
C3	225 et (280) - 325	B et T	Type protéique	

Les Figures 16-a,b&c représentent les évolutions des intensités maximales normalisées des trois composantes déterminées par PARAFAC au cours des saisons. Les composantes C1 (Figure 16-a) et C2 (Figure 16-b), caractéristiques des substances humiques et fulviques, sont relativement comparables entre les différentes sources. Elles suivent l'évolution des précipitations, avec notamment des valeurs élevées en janvier et octobre 2012, confirmant les apports allochtones évoqués précédemment lors des épisodes pluvieux. Les Figures 17-a&b confirment que ces deux composantes C1 et C2 sont proportionnelles aux valeurs de COT avec des coefficients de corrélation linéaire r² de 0,82 (n = 70). La Figure 16-c montre que la composante C3 de type protéique a une évolution moins marquée que les composantes de type humique et n'a pas de relation directe avec les précipitations et avec les valeurs de COT (Figure 17-c). La source Rivière est globalement plus impactée par cette composante.

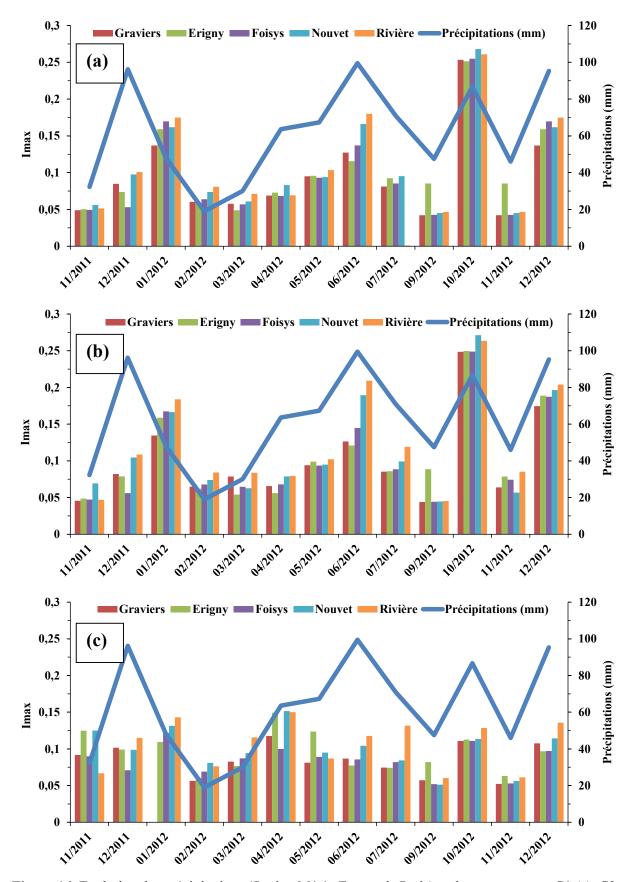


Figure 16. Evolution des précipitations (Station Météo France de Paris) et des composantes C1 (a), C2 (b) et C3 (c) des eaux des différentes sources entre novembre 2011 et décembre 2012

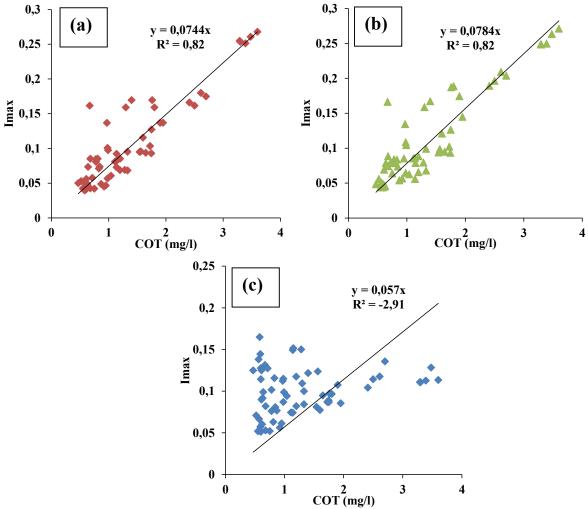


Figure 17. Relation entre COT et Intensité max des composantes C1(a), C2 (b) et C3 (c) pour les prélèvements de novembre 2011 à décembre 2012

Cette première partie sur l'évolution de la qualité de la ressource a permis de mettre en évidence que ces eaux, situées dans une même région géographique, sont toutes impactées par la pluviométrie, entrainant une augmentation de la turbidité et des paramètres globaux liés à la MON comme le COT et l'absorbance à 254 nm. De manière globale, les deux sources Rivière et Nouvet se distinguent légèrement par des paramètres liés à la MON plus élevés que les autres eaux.

Dans un deuxième temps, l'analyse des eaux par spectrométrie de fluorescence et traitement PARAFAC a permis de mettre en évidence 3 composantes. Les deux premières sont associées aux substances humiques et identifiées dans la littérature comme les fluorophores A et C. Ces deux fluorophores suivent également l'évolution des précipitations et traduisent les apports allochtones de type humique. L'analyse

par spectrométrie de fluorescence a également permis de mettre en évidence la présence de substances de type protéique.

Des filtrations sur pilote de laboratoire ont été réalisées sur chaque prélèvement afin d'évaluer le pouvoir colmatant et le relier aux analyses physico-chimiques

4.2. Etude du pouvoir colmatant des différentes ressources en eau

Les tests de filtration ont été réalisés sur chaque prélèvement d'eau pendant 24h (environ 70 cycles de filtration-rétrolavage). Les performances de filtration ont été évaluées en termes de volume filtré critique (VFC) et de vitesse de colmatage irréversible (α). Un exemple des variations de pression observées en fonction du temps de filtration pour les cinq ressources en eau prélevées au cours du mois de mai 2012 est présenté dans la Figure 18. Les résultats montrent des comportements de filtration très différents suivant les eaux testées. Pour ce mois de mai 2012, les différentes sources peuvent être classées suivant leur pouvoir colmatant dans l'ordre décroissant : Nouvet > Rivière > Erigny > Foisys > Graviers ; avec respectivement des VFC de 168, 245, 364, 638, 1001 L m⁻² et des α de 42,7 ; 39,7 ; 29,3 ; 14,7 ; 5,4 m⁻¹ h⁻¹.

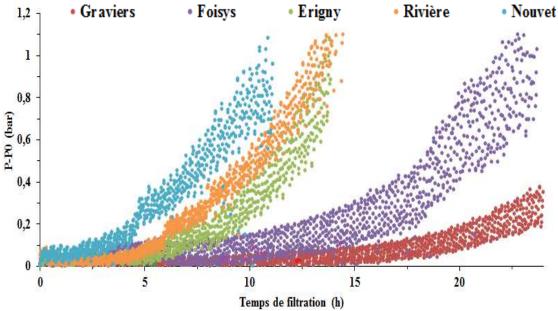


Figure 18. Variation de la pression normalisée en fonction du temps de filtration pour les prélèvements de mai 2012

Les Figures 19-a,b,c,d&e résument l'ensemble des VFC et α déterminés pour chaque filtration des sources de Graviers (a), Erigny (b), Foisys (c), Nouvet (d) et Rivière (e) au cours de l'année. Les performances de filtration sont comparées à l'évolution de la pluviométrie durant cette période. Ces graphiques représentent les valeurs de α (en gris) à gauche et de VFC (en noir) à droite.

Cette représentation facilite l'analyse des résultats et permet de comparer le pouvoir colmatant de chaque eau. En effet, une eau à l'origine d'un colmatage élevé sera caractérisée par des valeurs de α élevées et de VFC faibles. Inversement, un colmatage faible sera caractérisé par des valeurs de VFC élevées et des α faibles. L'augmentation du colmatage se traduit sur la Figure 19 par une augmentation du α (colonne grise) et une diminution du VFC (colonne noire).

Les résultats de la Figure 19 montrent que :

- les colmatages faibles correspondent aux eaux prélevées en novembre 2011 et juin, juillet et septembre 2012. Pour ces eaux, les VFC sont généralement supérieurs à 1000 L m⁻² et les valeurs de α sont inférieures à 6 m⁻¹ h⁻¹
- les colmatages élevés correspondent aux eaux prélevées en janvier et octobre 2012 avec des VFC compris entre 0 et 343 L m $^{-2}$ et des valeurs de α allant jusqu'à 55 m $^{-1}$ h $^{-1}$ pour Rivière en janvier 2012
- les ressources à l'origine d'un plus faible colmatage sont les sources de Graviers et Foisys alors que Nouvet et Rivière sont les eaux qui ont le pouvoir colmatant le plus fort sur la période de prélèvement

De manière générale, le colmatage suit l'évolution de la pluviométrie c'est-à-dire que les fortes précipitations s'accompagnent d'un colmatage plus important, excepté en Juin et Juillet où la plupart des eaux ne colmatent pas alors qu'une forte pluviométrie a été enregistrée. L'impact de la pluviométrie est généralement plus faible en été qu'en automne ou en hiver car la végétation limite l'infiltration des eaux.

A partir de l'ensemble des données des performances de filtration de chaque source, il est possible de classer les sources suivant leur pouvoir colmatant décroissant. En effet, les sources Rivière et Nouvet sont les plus colmatantes suivi de Erigny puis Graviers et enfin Foisys. Les résultats montrent également un lien entre le colmatage et les précipitations, et par conséquent un lien avec les paramètres physicochimiques liés à la MON.

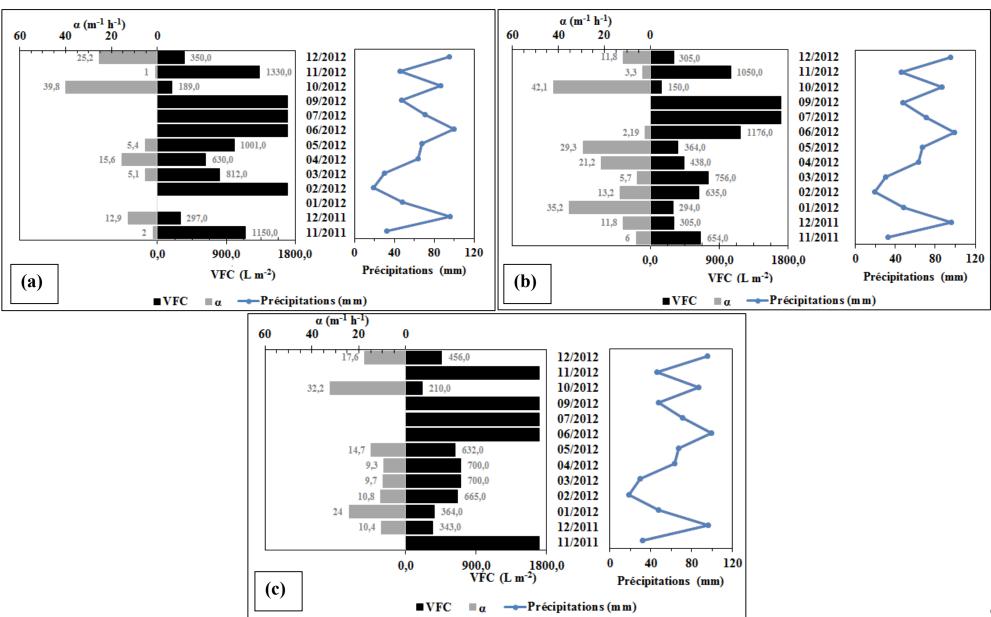


Figure 19. Evolution du volume filtré critique (VFC) et de la vitesse de colmatage irréversible (α) pour les eaux de Graviers (a), Erigny (b) et Foisys (c)

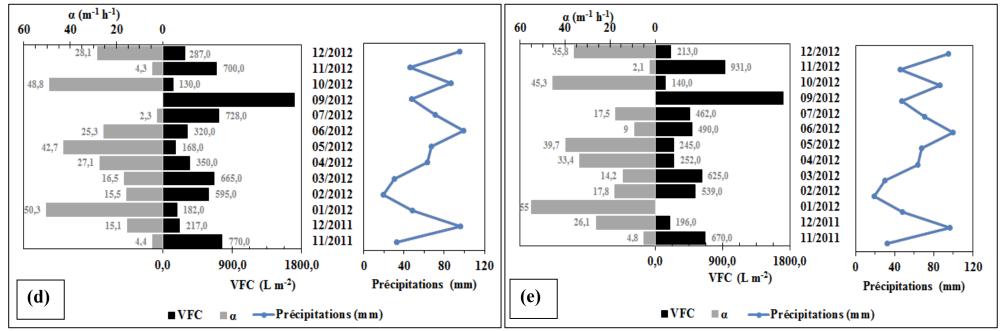


Figure 19. Evolution du volume filtré critique (VFC) et de la vitesse de colmatage irréversible (α) pour les eaux de Nouvet (d), Rivière (e)

En conclusion partielle, les résultats des tests de filtration sur le pilote de laboratoire ont permis de mettre en évidence des différences importantes dans l'intensité du colmatage selon la source et la période de prélèvement. Les eaux présentant le colmatage le plus fort sont les eaux de Nouvet et Rivière, qui sont également les eaux qui présentaient les plus fortes teneurs en matières organiques que ce soit sur des paramètres globaux comme le COT ou des paramètres plus spécifiques tels que les fluorophores associés aux substances humiques.

De nombreuses données ont été récupérées au cours de cette campagne de prélèvements tant en termes de données physico-chimiques concernant la qualité des eaux que du colmatage caractérisé par le VFC et le α. Une analyse statistique a donc été réalisée pour corréler les données du colmatage aux paramètres de qualité des eaux pour finalement prédire le colmatage.

4.3. Analyse statistique

Le suivi mensuel des paramètres physico-chimiques sur les cinq sources a permis de constituer une base de données suffisante pour une analyse statistique (nombre d'échantillons suffisant pour un intervalle de confiance de 95%). Afin d'avoir une vision globale de l'ensemble de ces données une Analyse en Composante Principale (ACP) a été réalisée. Cette ACP a été réalisée sur les cinq sources pour les mois de novembre 2011 à décembre 2012 afin de déterminer le ou les paramètres à suivre pour évaluer et prédire le pouvoir colmatant d'une eau. La projection des 17 variables sur le plan principal de l'ACP est représentée sur la Figure 20.

Le Tableau 7 reporte pour les deux composantes principales F1 et F2 les différents coefficients de corrélation entre les variables. Ces deux composantes permettent ainsi d'expliquer la variance du jeu de données à respectivement 43,85 % et 18,16 % soit un total de 62,02%.

La Figure 20 montre que l'axe F1 défini bien les paramètres turbidité, absorbance UV, COT et les fluorophores des acides humiques et fulviques A et C (composantes C1 et C2 obtenues par PARAFAC) et, dans une moindre mesure par le fluorophore de type protéique T (composante C3). Mis à part le paramètre turbidité, l'axe F1 explique donc la variance des variables représentatives de la matière organique. L'axe principal F2 est à l'inverse indépendant de la MO mais explique les variables

caractéristiques de la matière minérale dissoute, concentrations en sels dissous (les anions $NO_3^ SO_4^{2-}$ et les cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+).

Tableau 7. Coefficients de corrélation entre les variables et les composantes principales

principales	TD:1	E3
Variables	F1	F2
COT	0,932	0,287
UV254	0,930	0,204
Turbidité	0,860	0,050
C 1	0,882	0,264
C2	0,894	0,332
C3	0,671	-0,120
Conductivité	-0,809	-0,232
TAC	-0,342	0,186
Cl-	-0,481	0,176
NO3-	0,245	-0,405
SO42-	0,284	-0,578
Ca2+	-0,578	0,534
Mg2+	-0,198	0,701
Na+	-0,338	0,767
K +	0,177	0,858
α	0,856	-0,011
VFC	-0,748	0,217

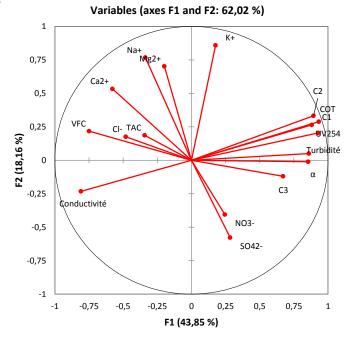


Figure 20. Projection des 17 variables dans le plan principal de l'ACP

Comme le montre la Figure 20 et les coefficents de régression du Tableau 7, les paramètres α et VFC sont fortement représentés selon la composante F1, représentative de la matière organique. Le VFC est inversement proportionnel à α car plus le colmatage est important plus le VFC est petit et plus α est élevé.

Cette première analyse statistique à partir de l'ensemble des paramètres montre que le pouvoir colmatant des sources de la Vigne est fortement corrélé avec les paramètres de la MON et la turbidité.

Une seconde ACP a été réalisée en ne prenant en compte que les paramètres obtenus par spectrométrie de fluorescence (i.e. les composantes issues de PARAFAC). Ces paramètres permettent de distinguer l'impact des substances humiques par rapport aux substances microbiennes sur le colmatage (VFC et α). Le COT et l'absorbance UV à 254 nm n'ont pas été considérés car ils sont fortement corrélés aux fluorophores de type humique et fulvique.

Le Tableau 8 montre la matrice de corrélation de Pearson. La corrélation la plus forte est obtenue pour les deux fluorophores de type humique. Comme indiqué précédemment, le VFC est inversement correlé à la vitesse de colmatage irréversible α , avec un coefficient de -0,797. Les coefficients de Pearson obtenus entre la vitesse de colmatage irréversible α et les composantes C1, C2 et C3 sont similaires et égaux respectivement à 0,683, 0,676 et 0,657.

Les données montrent également que le VFC est mieux corrélé au fluorophore de type protéique qu'au fluorophores de type humique. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature concernant le rôle du matériel protéique et des substances humiques sur le colmatage des membranes par les eaux de surface ou les eaux usées (Peiris *et al.*, 2010 ; Peldzus *et al.*, 2011 ; Filloux *et al.*, 2012 ; Ayache *et al.*, 2013 ; Chen *et al.*, 2014).

Tableau 8. Matrice de corrélation de Pearson

Variables	C1	C2	С3	α	VFC
C1	1				
C2	0,958	1			
C3	0,426	0,460	1		
α	0,683	0,676	0,657	1	
VFC	-0,484	-0,511	-0,658	-0,797	1

En complément de l'étude statistique, une régression linéaire multiple (RLM) a été réalisée pour prédire la vitesse de colmatage et le VFC à partir des données de fluorescence. Afin de simplifier le modèle, deux variables ont été utilisées : la variable correspondant au fluorophore A (composante C1 de PARAFAC) et la variable correspondant au fluorophore T (composante C3 de PARAFAC). La composante C2 correspondant au fluorophore C n'a pas été introduite car elle est fortement corrélée à la composante C1.

L'équation de la régréssion linéaire multiple est donnée par l'équation 9. Le Tableau 9 donne les valeurs des paramètres du modèle et leur écart-types respectifs.

$$\alpha = -21,07+123,45*C1+253,79*C3$$

Eq. 9

Avec C1 : fluorophore de type humique ; C3 : fluorophore de type protéique

La Figure 21 présente les valeurs de α prédites suivant l'équation 9 en fonction des valeurs de α expérimentales. Le coefficient de régression est de 0,64 (R^2 ajusté au nombre de variable de 0,63).

Tableau 9. Paramètres du modèle de prédiction de la vitesse de colmatage et les écart-types correspondants pour un intervalle de confiance de 95 %

Source	Valeur	Ecart type	t de Student	Pr > t
C1	0,501	0,084	5,950	< 0,0001
C3	0,450	0,084	5,350	< 0,0001

Les poids similaires de chaque variable normalisé (respectivement de 0,501 et 0,450) suggèrent que la vitesse de colmatage irréversible est influencée par les deux composantes. De plus, les ecarts types des deux paramètres sont relativement faible (\sim 8 %) et les probabilités de risque d'erreur (Pr > |t|) faibles (<0,01%). Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par ACP qui montraient des coefficients de corrélation similaires.

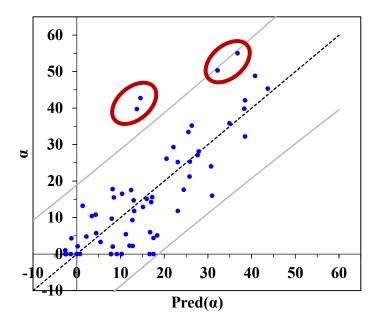


Figure 21. Vitesse de colmatage en fonction du α prédit (2 variables, 64 échantillons)

La bonne prédiction du modèle (R² de 0,64), est similaire aux résultats obtenus par Ayache *et al.* (2013) (R² de 0,61) mais inférieurs aux résultats de prédictions obtenus par Filloux *et al.* (2012) (R² de 0,96). Cette différence peut être expliquée par le nombre d'échantillons moins important utilisés pour leur étude (n=6) par rapport à cette étude (n=64).

De plus, 4 échantillons présentent des vitesses de colmatage plus importantes que celles prédites par le modèle (identifiés par les 2 ellipses sur la Figure 21). Ces échantillons (Rivière et Nouvet Janvier et Mai) ne présentant pas de différences particulières en termes de paramètres physico-chimiques par rapport aux autres échantillons, cette augmentation trop rapide du colmatage irréversible pourrait être du, soit à un problème lié au pilote de filtration (bulle d'air bloquant une fibre par exemple) entrainant une augmentation trop importante de la pression, soit à des particules tels que les colloïdes (organique ou inorganique) non déterminés par les analyses réalisées. En effet, ces particules sont généralement responsables d'un colmatage irreversible plus important que les substances humiques (Amy & Cho 1999 ; Kwon *et al.*, 2003 ; Kimura *et al.*, 2004a ; Kennedy *et al.*, 2008). Des analyses supplémentaires, telle qu'une analyse LC/OCD ou une extraction de la MON des eaux permettrait d'obtenir des informations complémentaires aux données de fluorescence. En supprimant les 4 échantillons présentant une vitesse de colmatage trop important, le nouveau modèle de prédiction conduit à un R² = 0,72 (R² ajusté = 0,71) (Figure II.2 en annexe) associé à l'équation suivante :

$$\alpha = -19,42 + 117,28 * C1 + 226,68 * C3$$
 Eq. 10

avec C1 : fluorophore de type humique et C3 : fluorophore de type bactérien

Tableau 10. Paramètres du modèle de prédiction de la vitesse de colmatage et les écart-types correspondants pour un intervalle de confiance de 95 %

Source	Valeur	Ecart type	t de Student	Pr > t
C1	0,554	0,077	7,238	< 0,0001
C3	0,458	0,077	5,986	< 0,0001

Avec cette nouvelle régression linéaire, la composante liée aux substances humiques semble d'avantage impacter la vitesse de colmatage (0,554) que la composante microbienne. Les écart-types pour chaque paramètres sont également faibles (8 %).

Une regression linéaire a également été réalisée pour prédire le VFC. Compte tenu des résultats obtenus par ACP qui montraient une plus forte corrélation avec α, qu'avec les composantes organique et microbienne, le VFC a été prédit à partir des vitesses de colmatage en retirant les échantillons présentant un colmatage trop important (Nouvet et Rivière, Janvier et Mai).

Les résultats de la régression linéaire pour prédire le VFC à partir de la vitesse de colmatage α conduit à un R²= 0,65 (R² ajusté au nombre de variable = 0,64) (Figure 22). L'équation déterminée par le modèle est donnée juste après :

$$VFC = 1241,57-33,18*\alpha$$
 Eq. 11

Avec VFC : le volume filtré critique en L m⁻² ; α : la vitesse de colmatage irréversible en m⁻¹ h⁻¹

Tableau 11. Paramètres du modèle de prédiction du VFC et les écart-types correspondants pour un intervalle de confiance de 95 %

Source	Valeur	Ecart type	t de Student	Pr > t
α	-0,803	0,078	-10,255	< 0,0001

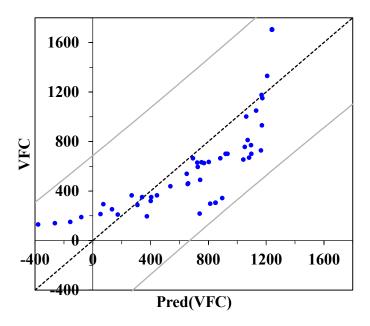


Figure 22. VFC en fonction du VFC prédit (1 variable, 60 échantillons)

Les résultats de RLM pour prédire le VFC à partir des composantes C1 et C3 conduisent à un R² de 0,48 (R² ajusté de 0,46) (Figure II.3 et Tableau II.1 en annexe). Ces résultats confirment que le VFC peut être d'avantage prédit par la vitesse de colmatage que par des paramètres physico-chimiques.

En conclusion de cette partie, une première analyse statistique avec l'ensemble des variables a permis de mettre en évidence que le pouvoir colmatant des 5 sources de la Vigne est fortement impacté par la MON alors que la composante minérale ne semble pas avoir d'impact sur le colmatage. De plus, après une seconde ACP, réalisée uniquement avec les deux composantes organique et microbienne

déterminées par PARAFAC, a montré que ces deux composantes avaient un impact sur la vitesse de colmatage.

La regression linéaire multiple a permis de montrer que la détermination des deux composantes organique et microbienne par spectrométrie de fluorescence était un bon outils de prédiction de la vitesse de colmatage, cette vitesse de colmatage pouvant être également utilisée pour prédire le volume filtré critique.

5. CONCLUSION

L'évolution de la qualité de la ressource durant une année a permis de mettre en évidence que ces eaux, situées dans une même région géographique, sont toutes impactées par la pluviométrie entrainant une augmentation de la turbidité et des paramètres globaux liés à la MON comme le COT et l'absorbance UV à 254 nm. D'après les données du BRGM, ces sources se situent dans une zone inondable expliquant les fortes variations de la qualité de la ressource lors des précipitations.

Dans un deuxième temps, l'analyse des eaux par spectrométrie de fluorescence et traitement PARAFAC a permis de mettre en évidence 3 composantes. Les deux premières sont associées aux substances humiques, alors que la troisième est reliée aux substances de type protéique. Ces résultats démontrent donc que lors de fortes précipitations, l'inondation des sédiments a pour conséquence une dégradation de la qualité de l'eau en la contaminant par des substances humiques et microbiennes.

Les paramètres de volume filtré critique et la vitesse de colmatage irréversible liés au protocole de filtration utilisé, ont permis de distinguer et de classer les eaux selon leur pouvoir colmatant de la manière suivante : Rivière > Nouvet > Erigny > Graviers > Foisys.

Enfin l'analyse statistique a permis de mettre en évidence l'importance de la MON sur le colmatage des membranes fibre creuse en acétate de cellulose et notamment les composantes déterminées par PARAFAC, caractéristiques des substances humiques et microbiennes.

Compte tenu des conditions utilisées dans cette étude, la regression linéaire multiple a permis de montrer que la détermination des deux composantes organiques et microbiennes par spectrométrie de fluorescence était un bon outil de prédiction de la vitesse de colmatage. En effet, le poids des différentes

composantes dans la prédiction du colmatage est intimement reliés aux conditions de filtration. L'évolution du colmatage irréversible est liée aux cycles de filtration choisis (temps de filtration versus temps de rétrolavage) et aux flux utilisés pour les rétrolavages. De plus, les vitesses de colmatages pourraient être déterminées de manière plus rigoureuse dès lors qu'un modèle permettant de décrire ces variations exponentielles sera disponible.

Il semble donc que l'utilisation d'un analyseur de fluorescence ciblé sur les substances humiques et microbienne permettent une bonne prédiction du colmatage d'une eau. Il serait alors interressant d'évaluer ce modèle par une nouvelle année de prélèvement sur les même sources mais également de vérifier ce modèle de prédiction sur d'autres ressources et avec des conditions de filtration différentes (i.e. temps et débit de rétrolavage plus fort).

CHAPITRE III

Etude de l'influence des prétraitements

et des lavages chimiques sur les performances de

membranes d'ultrafiltration fibre creuse en

polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone

AVANT-PROPOS

Ce chapitre a pour objectif la compréhension des phénomènes de colmatage rencontrés sur un procédé hybride couplant un prétraitement par coagulation/floculation au chlorure ferrique avec ajout de polymère et de charbon actif à un traitement membranaire par ultrafiltration. Cette étude a été appliquée plus particulièrement à l'usine de l'Haÿ-les-Roses exploitée par la société Eau de Paris. Une première partie A présentera les résultats d'autopsie obtenus sur un module de l'usine de l'Haÿ-les-Roses ainsi que les résultats obtenus sur un pilote de filtration membranaire à l'échelle laboratoire. Une seconde partie B a eu pour objectifs de valider les résultats et hypothèses de la partie A sur un pilote de filtration à l'échelle semi-industrielle installé sur l'usine de l'Haÿ-les-Roses.

Autopsie membranaire

et étude sur pilote de filtration à l'échelle laboratoire

1. INTRODUCTION

La synthèse bibliographique du chapitre I a montré que les performances des unités d'ultrafiltration peuvent être directement liées aux étapes de prétraitements ainsi qu'à l'impact des lavages chimiques. L'usine de l'Haÿ-les-Roses utilise depuis 2005 le procédé OPALINETM, dimensionné pour une production de 150 000 m³/jour. Ce procédé couple l'adsorption sur charbon actif avec une étape de coagulation/floculation (FeCl₃ et polymère anionique) suivie d'une étape de filtration membranaire par ultrafiltration. La société Eau de Paris, qui assure l'exploitation de l'usine, est confrontée depuis quelques années à des chutes de perméabilité récurrentes qui nécessitent l'utilisation de tables de lavage complexes impliquant des lavages au chlore, à la soude et à l'acide sulfurique.

L'objectif de cette étude est de comprendre l'origine du colmatage et d'évaluer l'effet des lavages chimiques sur le comportement des membranes de filtration.

Après une présentation détaillée de l'usine de l'Haÿ-les-Roses, seront présentés, dans un premier temps, les résultats de l'autopsie membranaire réalisée sur un module usine en place depuis 2005. Des techniques globales comme l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermique gravimétrique (ATD / ATG) ou plus spécifiques comme la pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gaz avec détection en spectrométrie de masse ont été utilisées pour caractériser le dépôt. L'état de surface de la membrane a été étudié par des techniques microscopiques et spectrophotométrique comme l'infrarouge. Dans un deuxième temps, les résultats de tests de filtration réalisés sur un pilote de laboratoire avec des membranes neuves et des membranes issues du module usine seront détaillés. Ces tests incluent l'effet des lavages chimiques.

2. PRÉSENTATION DE L'USINE DE L'HAŸ-LES-ROSES

2.1. Les prétraitements

L'usine de l'Haÿ-les-Roses est dimensionnée pour une production journalière de 150 000 m³/jour. Elle est alimentée par une eau souterraine acheminée par l'aqueduc de la Vanne provenant de la région de Sens (Figure 1). Un prétraitement par adsorption sur charbon actif en poudre (CAP 3,5 mg L¹, DACARV (France)) couplé à une étape de coagulation/floculation (FeCl₃ 6 mg L¹, Univa France) avec ajout de polymère (AN905 0,14 mg L¹, SNF France) permet d'éliminer d'éventuelles traces de micropolluants. Un décanteur avec lit de boue assure une zone de contact et sépare la boue de l'eau traitée avant la filtration membranaire. La recirculation des boues, 5% du débit rentrant dans le décanteur, améliore la décantation en augmentant la concentration du lit de boue. Cette étape est réalisée en parallèle sur deux décanteurs strictement identiques. Une réinjection de FeCl₃ (0,75 mg L¹) appelée « microcoagulation » a été mise en place après les décanteurs pour piéger les pertes en CAP issues des décanteurs. Une préfiltration sur un tamis cylindrique de maille de diamètre 130 µm est ensuite réalisée avant le 1er étage de la filtration membranaire. Ces préfiltres sont nettoyés après un temps de filtration de 6 heures ou après une perte de charge trop importante.

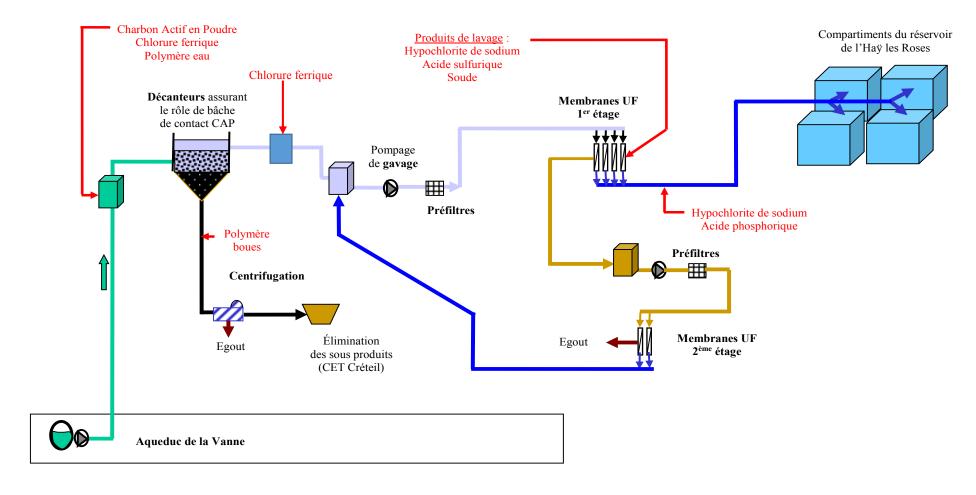


Figure 1. Schéma de la filière de production d'eau potable de l'Haÿ-les-Roses

2.2. La filtration membranaire

2.2.1. Les membranes

Les membranes sont des membranes en polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone (PES/PVP) avec un seuil de coupure de 150 kDa. Ces membranes ont une meilleure stabilité chimique que les autres types de membranes avec des gammes de pH allant de 2 à 13. De plus, ces membranes sont relativement stables vis-à-vis du chlore car la concentration maximale en chlore qui peut être utilisée pour un nettoyage est 100 mg L⁻¹. Les caractéristiques détaillées des membranes sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des fibres creuses PES/PVP

ableau 1. Caracteristiques des fibres cieuses FES/FVF		
Géométrie	Fibre creuse	
Nature du matériau	Polyethersulfone + polyvinylpyrrolidone	
Sens de filtration	Interne-externe	
Taille de pore minimale	-	
Seuil de coupure	150 kDa	
Diamètre interne	0,8 mm	
Diamètre externe	1,3 mm	
Recommandation rinçage	600 L m ⁻² sous 1 bar sous eau UF	
Pression transmembranaire (PTM) max	5 bars	
Gamme de pression transmembranaire (PTM)	0,14 à 1,4 bars	
Pression maximum en filtration	5 bars	
Pression maximum en rétrolavage	1,4 bars	
Température maximale opération et nettoyage	40°C	
Gamme pH –filtration	4 - 10	
Gamme pH – nettoyage	2 - 13	
Nettoyage concentration max en chlore	$100 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$	
Exposition maximale au chlore (temps de contact)	$200\ 000\ mg\ Cl_2\ L^{-1}\ h$	

2.2.2. Paramètres de fonctionnement de l'étage primaire UF1

L'étage primaire est constitué de 12 skids comportant chacun 120 modules (13200 fibres creuses, 46 m² de surface filtrante) (Figure 2). Le nombre total de modules est de 1440 pour une surface totale de filtration pour le 1^{er} étage de 66240 m².



Figure 2. Photographie d'un module de l'usine de l'Haÿ-les-Roses

L'eau microcoagulée entre par le bas du module et traverse frontalement la membrane. La filtration s'effectue en mode interne-externe.

Les paramètres de filtration sont donnés dans le Tableau 2. Deux seuils de perméabilité et de pression trensmenbranaire (PTM) sont utilisés sur l'usine. Le premier seuil (i.e. perméabilité basse) est une simple alarme. Le second (i.e. perméabilité très basse) indique en revanche une perméabilité ou une PTM trop basse nécessitant un lavage acide.

Tableau 2. Paramètres de filtration du premier étage

Temps de filtration	48 minutes
Flux de filtration	$105 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Perméabilité basse	$280 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$
Perméabilité très basse	150 L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹
Pression transmembranaire (PTM) trè	s haute 0,9 bar
PTM haute	0,8 bar

Des rétrolavages (CL) sont réalisés toutes les 48 minutes à l'eau ultrafiltrée. Des lavages à l'eau chlorée (CLC1 – javel) interviennent en complément 4 fois par jour. Les paramètres des rétrolavages simples et des lavages CLC1 sont indiqués dans le Tableau 3.

Tableau 3. Paramètres des rétrolavages simples et lavages javel

	U 3
Temps contre lavage simple (CL)	90 secondes
Débit CL	$1270 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$
Concentration CLC1 - javel -	15 mg Cl ₂ L ⁻¹
Temps remplissage CLC1 - javel -	80 secondes
Débit CLC1 - javel -	$1270 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$
Temps trempage CLC1 - javel -	200 secondes
Temps de rinçage CLC1 - javel -	30 secondes
Fréquence CLC1 - javel -	4 fois par jour

Un test d'intégrité (TI) est réalisé journellement pour détecter les casses de fibres. La séquence d'intégrité est basée sur le document du constructeur des membranes (TSB133.03). Le module est dans un premier temps vidé puis mis sous pression à 1 bar pendant 2 minutes à l'air comprimé. Après la fermeture de l'arrivée d'air, la chute de pression dans le module est mesurée pendant 5 minutes. Les membranes étant imperméables à l'air, une chute de pression permet de déceler les éventuelles fibres cassées. La chute de pression pour un module doit être inférieure à 6,4 mbar min-1. Dans le cas contraire, le module n'est pas jugé intègre et doit être réparé avant utilisation.

Tous les 12 jours, des lavages à la soude (CLC2) suivis d'un lavage à l'acide sulfurique (CLC3) sont réalisés selon les paramètres indiqués dans le Tableau 4.

Tableau 4. Paramètres des lavages acide sulfurique et soude

Lavage Soude - CLC2	Concentration	1300 mg L ⁻¹ (32 mmol L ⁻¹)	
-	Temps de remplissage	68 secondes	
	Débit	$500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	
	Temps trempage	420 secondes	
	Fréquence	1 fois tous les 12 jours	
Lavage acide sulfurique -	Concentration	1470 mg L ⁻¹ (15 mmol l ⁻¹)	
CLC3	Temps de remplissage	112 secondes	
	Débit	$500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	
	Temps trempage	680 secondes	
	Temps de rinçage CLC2 - CLC3	35 secondes	
	Fréquence	1 fois tous les 12 jours	

Des lavages à l'acide sulfurique (CLC3+) peuvent être ajoutés lorsque les lavages ne permettent plus de maintenir les performances des membranes (i.e. PTM trop élevée (0,9 bar)). Ces lavages sont réalisés avec les paramètres CLC3 listés dans le Tableau 4.

Si l'arrêt d'un skid dure plus d'une semaine, les modules sont préservés dans une solution bactériostatique de bisulfite de sodium à 0,077 mol L⁻¹.

Enfin, lorsque les lavages effectués de manière préventive ne suffisent pas, un nettoyage en place (NEP) est réalisé avec de l'acide sulfurique. Lors de ce nettoyage, le flux passe le long de la fibre en interne et non plus en externe-interne comme pour les rétrolavages et les lavages chimiques. Les temps de trempage et de rinçage sont plus longs pour les NEP (débit similaire au CLC3, temps d'injection de 30 minutes).

2.2.3. Paramètres de fonctionnement de l'étage secondaire UF2

Afin d'augmenter les taux de production de l'usine, les eaux de rétrolavage du 1^{er} étage et des préfiltres sont filtrées sur un second étage membranaire (noté UF 2ème étage sur la Figure 1) puis renvoyées sur les membranes du 1^{er} étage (Figure 1).

Le second étage membranaire est constitué de 4 skids de 30 modules pour une surface filtrante totale de 1380 m².

Des lavages sont réalisés automatiquement en suivant la même table de lavage que celle de l'étage primaire détaillée précédemment. Cependant, cet étage ne subit pas de lavages chlorés car les modules reçoivent les eaux de lavages chlorés de l'étage primaire.

Les eaux de lavages de l'étage secondaire sont soit directement envoyées à l'égout pour les CL ou sont préalablement neutralisées pour les CLC.

3. MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1. Autopsie membranaire

Dès réception, le module provenant de l'usine a été conservé en chambre froide à 4°C dans une solution à 0,077 mol L⁻¹ de bisulfite de sodium (agent bactériostatique) avant d'être démantelé et autopsié. Ce module a été en place durant les 5 premières années de fonctionnement de l'usine avec une table de lavage comprenant les lavages à l'acide sulfurique (15 mmol L⁻¹), à la soude (32 mmol L⁻¹), au bisulfite (0,077 mol L⁻¹) et à l'hypochlorite de sodium (15 mg Cl₂ L⁻¹).

L'autopsie membranaire a pour objet de caractériser la surface et le dépôt présent à l'intérieur des membranes et de contrôler les propriétés mécaniques des fibres.

La teneur en métaux dans le dépôt a été analysée directement après attaque acide des fibres. Deux morceaux de fibres de 4 cm de long ont subi une minéralisation pendant 120 minutes à 120°C dans 3 mL d'une solution composée d'1 volume de HNO₃ 69% et 2 volumes de H₂O₂ 30%. Le volume a ensuite été ajusté à 10 mL avec de l'eau pure puis la solution a été analysée par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry, modèle Perkin Elmer Optima 4300 DW). Les teneurs en métaux ont été exprimées en mg/cm de membrane. Cette opération a été réalisée 3 fois afin d'obtenir une valeur moyenne et un écart-type pour chaque concentration en métaux.

Le dépôt a été récupéré par ultrasonication. Les fibres ont été plongées dans un bain à ultrasons (VWR, Ultrasoniccleaner USC 500D) pendant 5 minutes à une puissance de 5. La suspension a ensuite été lyophilisée et pesée pour déterminer une quantité de dépôt par cm de fibre.

Une masse de 5,57 mg de ce dépôt a ensuite été analysée par Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Thermo-gravimétrique (ATG) à l'aide d'un appareil Thermal Analysis Q600 (10°C min⁻¹, atmosphère : air) afin de déterminer les proportions de composés organiques et inorganiques.

Le dépôt a également été analysé par pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gaz avec détection en spectrométrie de masse (pyrolyse/GC/MS) selon le protocole décrit par Christy *et al.* (1999). La pyrolyse a été réalisée à l'aide d'un Pyroprobe 2000 de Chemical Data Systems (Oxford, Pa) couplé à une chromatographie en phase gaz (HP G1800A GCD System) et d'un spectromètre de masse. L'échantillon est placé dans un tube en quartz puis dans le pyrolyseur où il subit une montée en température de 20°C/ms jusqu'à 650°C. Le programme de température de la chromatographie en phase gaz est le suivant : température initiale de 50°C puis augmentation de 4°C min⁻¹ jusqu'à 250°C, température maintenue pendant 2 minutes. Le spectromètre de masse détecte une gamme de masses de 20 à 450 m/z avec 1 scan s⁻¹. Des analyses par pyrolyse/GC/MS ont également été réalisées sur une membrane neuve passée aux ultrasons, une membrane usine dont le dépôt a été retiré par ultrasons et le polymère AN905.

Les surfaces internes des membranes neuves et « usine » ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un modèle JEOL JSM 5600LV et par spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR-FTIR) avec un appareil Thermo Nicolet série 6700. Ces analyses ont été réalisées sur les surfaces internes des fibres coupées longitudinalement. L'analyse ATR-FTIR des membranes usines a été effectuée après nettoyage de la surface à l'aide d'un coton-tige imbibé d'eau.

3.2. Prélèvement et analyses des eaux étudiées

Des prélèvements ont été réalisés aux cours des années 2011 et 2012 sur l'eau brute, l'eau décantée et l'eau microcoagulée de l'usine de l'Haÿ-les-Roses afin d'évaluer l'impact de chaque étape.

Les eaux ont été analysées dès réception au laboratoire. Le pH a été mesuré avec un pH mètre LPH 330 T TACUSSEL étalonné avec des solutions étalon de pH 4,0 et 7,0, la conductivité avec un conductimètre Cyberscan 510 étalonné avec une solution de KCl 10⁻³ M pour une température de référence de 25°C. La turbidité a été déterminée avec un turbidimètre WTW Turb 550 IR étalonné entre 0,02 et 1000 NTU. Le carbone organique a été analysé avec un COT mètre Shimadzu TOC-V_{CSH} pour une limite de détection de 0,1 mg C L⁻¹. L'absorbance UV à 254 nm a été mesurée avec un spectrophotomètre UV-VIS SAFAS Double Energy System. Les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF) ont

été obtenues avec un spectrofluorimètre Fluoromax-2 ISA Jobin Yvon-Spex pour des longueurs d'ondes d'excitation comprises entre 200 et 400 nm et des longueurs d'onde d'émission comprises entre 300 et 550 nm.

3.3. Description du pilote et du protocole de filtration

L'impact de la qualité de l'eau, des prétraitements et des lavages chimiques a été évalué à l'aide du pilote automatisé de laboratoire présenté dans le chapitre II (voir chapitre II section 3.4). Les minimodules ont été confectionnés par empotage de 4 fibres creuses en PES/PVP d'une longueur de 25 cm pour une surface de filtration de 0,0025 m² (25 cm²) (Figure 3). Les mini-modules ont été réalisés avec les mêmes membranes neuves de l'usine de l'Haÿ-les-Roses et dont les caractéristiques ont été présentées au paragraphe 2.2.1. Des mini-modules confectionnés à partir de fibres issues du module usine autopsié, appelés DWTP (Drinking Water Treatment Plant) dans cette étude, ont également été réalisés.

Des tubes en PVC de diamètre 6 mm et de longueur 3 cm sont utilisés en guise de connecteurs. Les 4 fibres creuses sont introduites dans les 2 tubes situés à chaque extrémité et les mini-modules sont assemblés à l'aide d'une résine époxy 5 minutes (Devcon ®). Une extrémité est entièrement bouchée par la résine pour que le module fonctionne en mode frontal comme sur l'usine.



Figure 3. Mini-module de filtration fibre creuse PES/PVP

Chaque expérience de filtration a été réalisée sur un nouveau mini-module. Après fixation des minimodules dans le carter, le protocole de filtration suivant a été appliqué pour chaque expérience :

- détermination de la perméabilité initiale à l'eau pure

- test de filtration à flux constant pendant 24h avec des cycles de 20 minutes de filtration à 96
 L h⁻¹ m⁻² suivis d'1 minute de rétrolavage à 92 L h⁻¹ m⁻², soit un volume filtré net/heure (équation 4, chapitre II section 3.5) de 82 L m⁻² h⁻¹ soit 1968 L m⁻² pour l'ensemble du test
- détermination de la perméabilité finale à l'eau pure

L'étude du pouvoir colmatant des différentes eaux est basée sur le suivi de la pression au cours de la filtration. Les tracés de P-P₀ en fonction du temps de filtration permettent d'apprécier la réversibilité du colmatage, réversibilité hydraulique obtenue par comparaison des flux calculés avant et après rétrolavage (Figure 4).

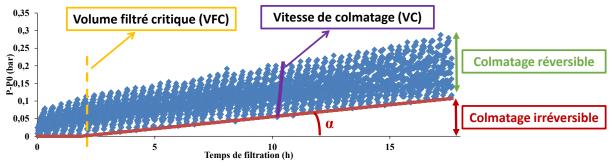


Figure 4. Représentation des colmatages réversible, irréversible, vitesse de colmatage sur un cycle, vitesse de colmatage irréversible (α) et volume filtré critique lors d'une filtration à flux constant

Le pouvoir colmatant est quantifié en termes de vitesse de colmatage sur un cycle (VC en m⁻¹ h⁻¹) et vitesse de colmatage irréversible (α en m⁻¹ h⁻¹) sur l'ensemble du test. Le pouvoir colmatant est également quantifié par la notion de volume filtré critique (VFC en L m⁻²), défini comme étant le volume filtré net à partir duquel le colmatage devient irréversible (Bessiere *et al.*, 2005).

Les concepts de VFC, de vitesses de colmatage VC et α , de colmatage réversible et irréversible sont détaillés au chapitre II – section 3.5.

3.4. Etude du pouvoir colmatant des eaux brutes et en cours de traitement

Les tests de filtration ont été réalisés sur les différentes eaux prélevées : eau brute, eau après décantation et eau après microcoagulation.

L'impact des réactifs utilisés lors du prétraitement a été étudié par des essais de filtration sur de l'eau microcoagulée, dopée en polymère AN905 à 0,1 et 1 mg L⁻¹, en charbon actif en poudre à 20 mg L⁻¹ ou en chlorure ferrique à 4 et 40 mg Fe L⁻¹. Des expériences ont également été réalisées avec des suspensions constituées de mélange CAP/polymère (concentrations respectives de 20 et 1 mg L⁻¹) et de FeCl₃/polymère (respectivement 5 mg L⁻¹ et 0,1 mg L⁻¹) (Tableau 5).

Tableau 5. Concentrations des différentes suspensions filtrées

Suspension	AN905	CAP	FeCl ₃	AN905 / CAP	AN905 / FeCl ₃
Concentrations (mg L ⁻¹)	0,1 et 1	20	4 et 40	1 / 20	0,1 / 5

Les différentes suspensions ont été choisies afin d'étudier l'impact des réactifs dans le cadre de tests de filtration laboratoire pour un volume filtré net d'environ 2000 L m⁻².

3.5. Impact des lavages chimiques

L'impact des lavages chimiques a été réalisé avec le même pilote de filtration sur des modules dont la perméabilité a été préalablement déterminée. Les modules ont été rétrolavés en continu avec une solution préparée à partir d'eau microcoagulée, renouvelée chaque jour, pendant 5 jours à 92 L m⁻² h⁻¹. Pour différents temps d'exposition exprimés en termes de C.t (mg L⁻¹ h), des mesures de perméabilité à l'eau pure sont réalisées.

Des solutions d'hypochlorite de sodium à 15 mg Cl₂ L⁻¹ ont été utilisées pour des pH de 4, 8 (série 1) et 12. L'impact du chlore a également été étudié en présence de FeCl₃ à 0,2 mg Fe L⁻¹ à pH 8. Les concentrations en chlore déterminées par iodométrie sont restées constantes durant toute la phase de test. Les effets de l'acide sulfurique, du bisulfite de sodium et de la soude ont également été testés avec respectivement des concentrations de 15 mmol L⁻¹ en H₂SO₄, 0,077 mol L⁻¹ en bisulfite et 32 mmol L⁻¹ en NaOH.

Après des expositions au chlore de 36 et 96 heures (C.t de 580 et 1440 mg L⁻¹ h; série 2) pour un pH de 8, une analyse ATR-FTIR de la surface interne des membranes a été réalisée pour évaluer les modifications chimiques de la membrane.

Après une exposition au chlore (C.t de 1440 mg L⁻¹ h; série 3) à pH 8, les performances de filtration de la membrane ont été déterminées par filtration d'une solution de polymère à 1 mg L⁻¹ selon le protocole de filtration précédemment expliqué.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1. Autopsie membranaire – Identification des causes de colmatage

Les fibres récupérées du module usine ont été ouvertes de façon longitudinale avec un scalpel pour une observation de l'intérieur de la membrane. La photographie de la Figure 5-a montre que l'intérieur de la membrane est constitué d'un dépôt de couleur noire qui s'explique par la présence de CAP. L'imagerie MEB de la membrane neuve montre la porosité de la surface interne (Figure 5-b) alors que les images de la membrane DWTP présentent une surface entièrement recouverte par un film (Figure 5-c) et des particules de CAP de quelques dizaines de µm (Figure 5-d).

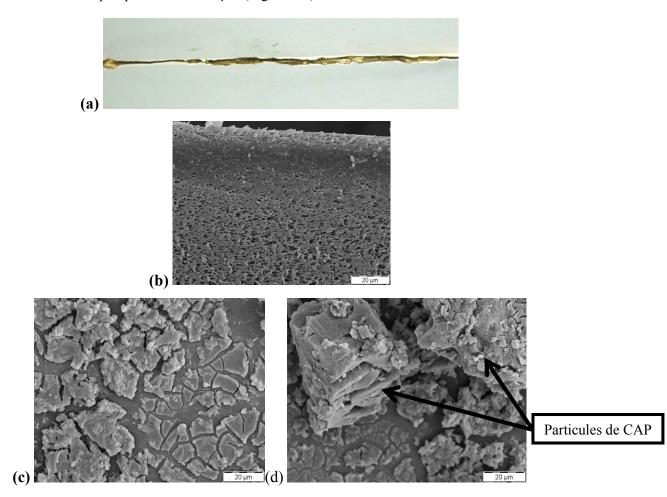


Figure 5. Photographie de l'intérieur de la membrane DWTP (a). Photographies MEB de la surface interne de la membrane neuve (b) et membrane DWTP (c et d)

Le dépôt a été retiré des membranes DWTP par ultrasons puis récupéré par lyophilisation de la suspension. Une masse d'environ 4 mg de dépôt sec a été récupérée par centimètre de fibre.

L'analyse thermogravimétrique du dépôt montre 3 pertes de masse à 100, 380 et 480°C de respectivement 11,3 ; 15,4 et 35,6 % en masse (Figure 6). La première perte de masse de 11,3 %, correspond à la déshydratation du dépôt (soit 0,63 mg d'eau pour une masse totale de dépôt de 5,57 mg). La masse résiduelle n'ayant pas été brulée à 800°C correspond à la part minérale du dépôt. Elle correspond à 38% de la masse totale. Le charbon actif reste stable à 800°C, température correspondant à sa température de réactivation. Le CAP constitue certainement une partie importante de cette fraction minérale. La part organique du dépôt est alors de 51 % (%total-%minéral-%eau). La dégradation des composés organiques se situe à des températures de 380 et 480°C. Ces dégradations sont généralement caractéristiques de l'oxydation de la MON (Peuravuori et al., 1999)

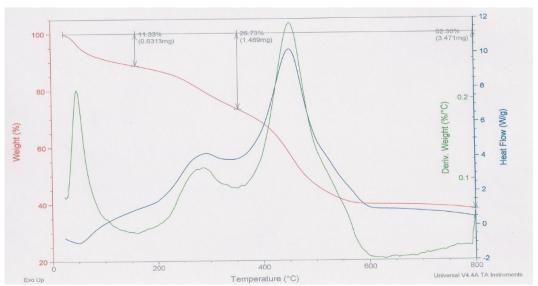


Figure 6. Analyse ATD/ATG du dépôt (masse: 5,572 mg; rampe: 10°C par minute jusqu'à 800°C; atmosphère: air)

Les résultats de l'analyse des métaux après minéralisation sont présentés dans le Tableau 6. Les données montrent que l'espèce métallique majoritaire en masse est le fer avec $4,93\pm0,72$ mg $_{Fe}$ / g $_{dépôt}$ suivi de la silice avec $1,14\pm0,2$ mg $_{Si}$ /g $_{dépôt}$. L'aluminium et le calcium sont présents à des teneurs plus faibles de, respectivement, $0,020\pm0,003$ et $0,11\pm0,02$ mg / g $_{dépôt}$. La présence importante de fer s'explique par les hydroxydes de fer produits lors de l'étape de coagulation. La présence de l'aluminium et de la silice peut être associée à la présence d'alumino-silicates provenant de l'eau brute.

Tableau 6. Teneurs moyennes en métaux du dépôt (mg / g dépôt) (3 répétitions)

	Fe	Al	Si	Ca
Concentration	$4,93 \pm 0,72$	$0,020 \pm 0,003$	$1,14 \pm 0,19$	0.11 ± 0.02

La fraction métallique Fe + Al + Si + Ca représenterait alors seulement 1,2% de la fraction minérale déterminée par ATD/ATG. Le charbon actif constitue vraisemblablement une part très importante de cette fraction minérale.

La fraction organique du dépôt a été caractérisée par pyrolyse/GC/MS. En parallèle, des analyses par pyrolyse/GC/MS ont été réalisées sur les membranes neuves et sur les membranes DWTP après traitement par ultrasons ainsi sur que le polymère AN905. La Figure 7 présente les pyrochromatogrammes obtenus. Les principaux fragments du dépôt et leur origine probable sont résumés dans le Tableau 7.

Le pyrochromatogramme de la membrane neuve (Figure 7-a) montre deux pics de dérivés de la pyrrolidinone à 26,2 et 33,9 minutes ainsi que de la pipérazine à 27 minutes. Ces molécules peuvent être associées à la présence du PVP, le PES ne présentant pas de groupement azoté. Un pic de phénol a été identifié à 32 minutes sans qu'il puisse être associé à un matériau de la membrane.

Le pyrochromatogramme de la membrane DWTP après traitement aux ultrasons (i.e. sans dépôt) (Figure 7-b) montre également un pic de phénol à 32 minutes ainsi qu'un pic de diphényl-éther à 34 minutes. Le diphényl-éther a été identifié comme produit de la pyrolyse du polyethersulfone (Montaudo *et al.*, 1994). Contrairement au pyrochromatogramme de la membrane neuve, aucun fragment provenant du PVP est observé lors de la pyrolyse de la membrane DWTP.

Le pyrochromatogramme du polymère AN905 de la Figure 7-c montre de nombreux fragments et notamment des pics de fortes intensités entre 39 et 42 minutes correspondant à des structures de type pyran-2-ol, pentèn-1-ol, imidazole et dimethylpyrrolidine. Des pics de plus faibles intensités situés entre 3 et 6 minutes sont également identifiés comme des propènenitriles (e.g. 2-propènenitrile ou acrylonitrile) et des butènenitriles. La plupart de ces structures sont des nitriles, amides et amines en accord avec la composition de l'AN905, constitué d'un copolymère d'acrylamide et d'acrylate.

La Figure 7-d présente le pyrochromatogramme du dépôt issu de la membrane usine. Le Tableau 7 répertorie les principaux fragments identifiés avec leur origine probable (Bruchet et al., 1990 ; Biber et al., 1996). Le pic majoritaire correspond au diphenyl-ether, identifié également dans le pyrochromatogramme de la membrane neuve et associé au PES. Lors de l'extraction du dépôt par ultrasons, des parties de membranes ont pu être récupérées ce qui expliquerait la présence de ce fragment dans le dépôt. Un pic de faible intensité de pyrrolidinone, molécule associée au PVP de la membrane neuve est également observée à 34,3 minutes. La présence du PVP dans le dépôt pourrait s'expliquer, comme pour le diphényl-éther, par l'effet du traitement aux ultrasons bien que cette molécule n'ait pas été observée lors de la pyrolyse de la membrane DWTP. Une autre hypothèse est l'accumulation du PVP dans le dépôt lors du vieillissement de la membrane dans l'usine, le charbon actif pouvant favoriser cette accumulation par adsorption. Les résultats montrent également la présence de structures nitriles en début de pyrochromatogramme ainsi que de methylbenzonitrile vers 25 minutes. comme pour le pyrochromatogramme du polymère. Par ailleurs, ces structures sont rarement rencontrées dans les pyrochromatogrammes des matières organiques naturelles. Ces résultats montrent une présence significative du polymère dans le dépôt. Les autres structures identifiées dans le pyrochromatogrammes sont plus classiques d'une pyrolyse de matières organiques naturelles. Il est intéressant de noter que ces structures sont globalement moins abondantes que celles issues du polymère et des matériaux de la membrane. Les fragments type benzène et alkylbenzènes constituent le squelette des substances humiques. Les composés comme le phénol et le méthyl-phénol sont associés aux composés polyhydroxyaromatiques des résidus de la lignine, qui constituent également les acides humiques et fulviques. Ces deux familles sont faiblement retrouvées dans le dépôt par rapport aux structures de type pyridine, styrène, pyrrole et méthylpyrrole associées au matériel protéique et aux structures de type cyclopenténone et furfural associées au matériel polysaccharidique (Leenheer & Croué, 2003; Leenheer, 2004). Ces deux dernières familles caractérisent plutôt une origine microbienne de la matière organique. La faible empreinte des matières organiques naturelles dans le dépôt s'explique par :

- les apports importants en charbon actif, polymère et hydroxydes ferriques issus du prétraitement,
- la faible teneur en COD de l'eau brute, caractéristique d'une eau souterraine en milieu calcaire.

L'origine microbienne de la matière organique ne peut pas s'expliquer par la formation d'un biofilm dans le dépôt à la surface de la membrane compte tenu des lavages au chlore régulier. Il est plus probable qu'il s'agisse d'une empreinte caractéristique de la matière organique de l'eau brute et/ou d'un développement bactérien à la surface du charbon actif dans les décanteurs.

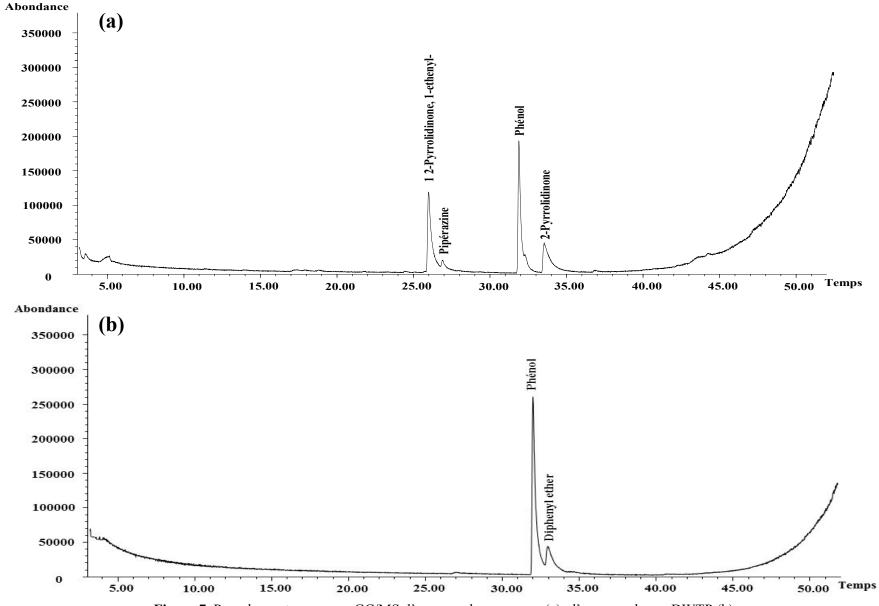


Figure 7. Pyrochromatogrammes GC/MS d'une membrane neuve (a), d'une membrane DWTP (b),

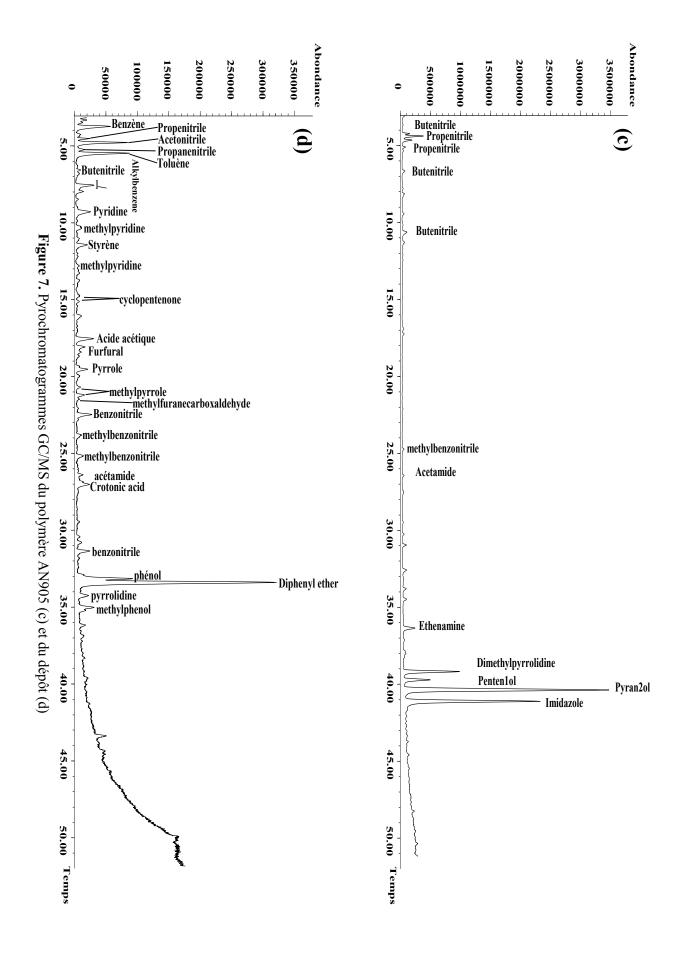


Tableau 7. Fragments identifiés lors de la pyrolyse/GC/MS du dépôt extrait de la membrane DWTP

	Temps			Temps	
Fragments	de	Origine	Fragments	de	Origine
	rétention			rétention	
Benzène	3.6	ABZ	Pyrrole	19.5	PR
Propènenitrile	4.4	AN905	Methylpyrrole	20.7	PR
Acetonitrile	4.6	PR – AN905	Methylpyrrole	21.2	PR
Propanenitrile	5.1	AN905	methylfuranecarboxaldehyde	21.5	PS
Toluène	5.3	PR	Benzonitrile	22.5	PR
Butènenitrile	6.7	AN905	Methylbenzonitrile	23.8	PR – AN905
Alkylbenzène	7.8	ABZ	Methylbenzonitrile	25.16	PR – AN905
Pyridine	9.2	PR	Acétamide	26.9	AS – AN905
Methylpyridine	10.3	PR	Acide crotonique	27	Bact
Styrène	11.4	PR	benzonitrile	31.4	PR
Methylpyridine	12.7	PR	Phénol	33.2	PHA
Cyclopenténone	14.7	PS	Diphenyl ether	33.4	PES
Cyclopenténone	15.1	PS	pyrrolidinone	34.3	PVP
Acide acétique	17.5	PS – AN905	methylphenol	35.1	PHA
Furfural	18	PS			<u> </u>

ABZ: Alkylbenzènes, AN905: polymère anionique; PR: Protéines, PS: Polysaccharides, AS: Sucres aminés, Bact: débris bactériens, PHA: Polyhydroxyaromatiques; PES: Polyethersulfone; PVP: polyvinylpyrrolidone

La Figure 8 montre les spectres infrarouge obtenus par ATR-FTIR d'une membrane neuve et d'une membrane usine préalablement nettoyée à l'aide d'un coton-tige. Les résultats montrent que les deux spectres sont globalement similaires. L'origine des principales bandes infrarouge est donnée dans le Tableau 8, d'après la littérature (Yadav *et al.*, 2009 ; Bolong *et al.*, 2009). La différence majeure réside dans l'absence de la bande d'absorption à 1650 cm⁻¹ pour la membrane DWTP. Dans la littérature, cette

bande correspond à l'énergie de vibrations d'élongation des liaisons C=O et permet de caractériser la présence du PVP selon Belfer *et al.* (2000) et Bolong *et al.* (2009). Ce résultat confirme les résultats de pyrolyse/GC/MS montrant la disparition du signal du PVP pour la membrane DWTP.

Tableau 8. Origine des principales bandes d'absorption IR de la membrane PES/PVP

Pic d'absorption (cm ⁻¹)	Type de liaison
1650	υC=O (PVP)
1576	υC=C (aromatique)
1484	υC=C (aromatique)
1320	$\mathfrak{v}\mathrm{SO}_2$
1296	$\mathfrak{v}\mathrm{SO}_2$
1152	υC-O-C Aliphatique saturé
1147	$\mathfrak{v}\mathrm{SO}_2$
830	υC-H aromatique (benzène disubstitué)
700	υC-H aromatique (benzène disubstitué)

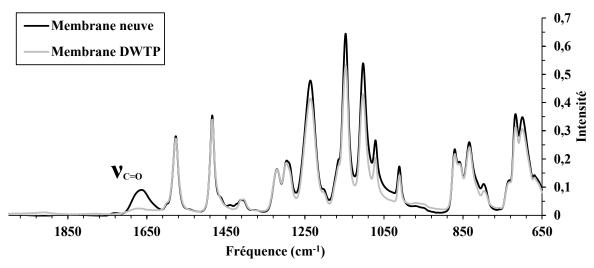


Figure 8. Spectres infrarouge obtenus par ATR-FTIR de la surface interne d'une membrane neuve et d'une membrane usine après élimination du dépôt

En conclusion, les résultats d'autopsie montrent la présence d'un dépôt de couleur noire à l'intérieur des fibres creuses. Les analyses réalisées confirment que ce dépôt est constitué d'une fraction minérale importante constituée vraisemblablement de charbon actif avec des teneurs significatives en fer provenant de l'étape de coagulation. La pyrolyse/GC/MS a également mis en évidence la présence du polymère anionique utilisé comme floculant dans le dépôt confortant l'impact du prétraitement sur la formation du dépôt. Par ailleurs, les essais de pyrolyse ont mis en évidence des modifications structurales de la membrane avec la disparition des réponses analytiques (i.e. spectres de masse et infrarouge) du PVP pour la membrane DWTP, comparativement à la membrane neuve. Le PVP est utilisé par les fabricants de membrane comme agent hydrophile pour augmenter les propriétés hydrophiles de la membrane. Par conséquent, la disparition du PVP lors du vieillissement de la membrane en usine va augmenter le caractère hydrophobe de la membrane, et donc probablement contribuer au phénomène de colmatage. Ces résultats et hypothèses devront être confirmés lors des tests de filtration réalisés au laboratoire avec des membranes neuves et des membranes DWTP dans des conditions permettant d'évaluer l'impact de la qualité de l'eau, du prétraitement et des lavages chimiques.

4.2. Performances de filtration des membranes

Dans un premier temps, l'impact de la qualité de l'eau brute, de l'eau décantée et microcoagulée a été testé sur le pilote de filtration à l'échelle laboratoire.

4.2.1. Impact de la qualité de l'eau

Les tests de filtration ont consisté dans un premier temps à mesurer les perméabilités à l'eau pure des membranes neuves et DWTP. Les valeurs de perméabilité obtenues sont de $275 \pm 29 \, \text{L h}^{-1} \, \text{m}^{-2} \, \text{bar}^{-1}$ pour les membranes neuves et de $225 \pm 23 \, \text{L h}^{-1} \, \text{m}^{-2} \, \text{bar}^{-1}$ pour les membranes DWTP. La résistance du dépôt présent à la surface de la membrane semble donc avoir peu d'impact sur la perméabilité des membranes à l'eau pure.

Différents prélèvements d'eau brute, eau après décantation et eau après microcoagulation ont été réalisés au cours de cette étude. Le Tableau 9 présente les caractéristiques de chaque eau prélevée en janvier 2011, juin 2011 et avril 2012.

Tableau 9. Caractéristiques des eaux prélevées sur l'usine de l'Haÿ-les-Roses (Janvier 2011, Juin 2011 et Avril 2012).

	pН	Turbidité (NTU)	UV ₂₅₄ (m ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	SUVA (m ⁻¹ L mg ⁻¹)
			Janvier 2011		
Eau brute	7,9	0,25	1,3	0,66	1,97
Eau décantée	8	0,32	0,9	0,78	1,15
Eau microcoagulée	8	0,34	0,6	0,75	0,8
			Juin 2011		
Eau brute	7,8	0,18	1,2	0,43	2,8
Eau décantée	7,7	0,20	0,8	0,30	2,6
Eau microcoagulée	7,8	0,25	0,7	0,28	2,5
Avril 2012					
Eau brute	7,7	0,15	1,4	0,46	3,0
Eau décantée	7,8	0,24	0,9	0,38	2,4
Eau microcoagulée	7,7	0,23	1,0	0,37	2,7

Les résultats du Tableau 9 montrent que les valeurs de COT et de turbidité varient de 0,28 à 0,78 mg L⁻¹ pour le COT et de 0,18 à 0,34 NTU pour la turbidité. Les valeurs sont faibles dénotant une eau de bonne qualité avec a priori un faible pouvoir colmatant. Les valeurs de COT et de turbidité sont sensiblement similaires entre l'eau brute et l'eau microcoagulée et pour les différents échantillons prélevés à différentes saisons. Ces résultats montrent une faible adsorption de ces matières organiques naturelles sur le charbon actif comme en témoigne l'absence de variation significative du COD pendant les prétraitements. Les valeurs de SUVA varient de 0,8 à 3,0 m⁻¹ L mg⁻¹ avec une valeur moyenne de 2,21 ± 0,76 m⁻¹ L mg⁻¹. Les valeurs de SUVA sont relativement faibles, caractéristiques de matières organiques plutôt hydrophiles (Edzwald & Tobiason, 1999 ; Matileinen *et al.*, 2011).

Les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de fluorophores comme les fluorophores associés aux acides humiques et fulviques (voir

Figure III-A.1 en annexe). Ce résultat s'explique par les faibles teneurs en carbone organique et également par le faible caractère humique de ces matières organiques comme en attestent les valeurs de SUVA (Tableau 9), et la très faible contribution des composés polyhydroxyaromatiques dans le pyrochromatogramme du dépôt extrait des membranes d'UF (Figure 7-d).

Les tests de filtration (suivant le protocole décrit en section 3.3) ont été réalisés sur des membranes neuves et DWTP avec l'eau brute, l'eau après décantation et l'eau après microcoagulation prélevées sur l'usine. Les Figure 9-a&b présentent, pour les échantillons prélevés en Avril 2012, l'évolution des pressions en fonction du volume filtré pour un temps de filtration de 24 heures soit environ 70 cycles. Les résultats ne montrent aucune variation significative de la pression pour un cycle de filtration donné, ni d'évolution progressive de la pression sur l'ensemble du volume filtré. Des résultats identiques ont été obtenus pour les autres échantillons d'eau, quelle que soit la membrane utilisée (neuve (a) ou DWTP (b)). Les eaux prélevées sur usine n'entraînent donc pas de colmatage réversible et irréversible des membranes lors d'essais laboratoire pour des périodes de filtration de 24 heures. Ces résultats montrent la difficulté de mettre en évidence des phénomènes de colmatage pour des eaux réelles faiblement chargées en MON à l'échelle laboratoire.

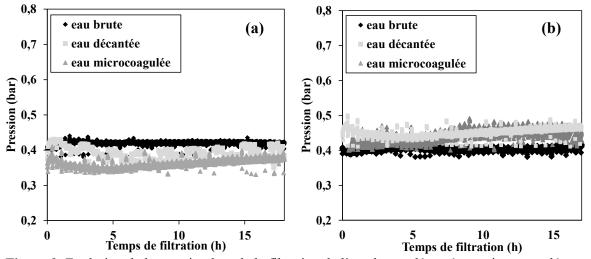


Figure 9. Evolution de la pression lors de la filtration de l'eau brute, décantée et microcoagulée sur des membranes neuves (a) et DWTP (b) (échantillons d'eaux d'Avril 2012)

4.2.2. Impact des prétraitements

Compte tenu des résultats de filtration obtenus avec les eaux prélevées sur usine et les résultats d'autopsie montrant un dépôt associé aux réactifs utilisés lors du prétraitement, il a été décidé de simuler l'impact d'un apport de CAP, polymère et hydroxydes ferriques sur la membrane. Différentes solutions de polymère et suspensions de CAP et d'hydroxydes ferriques ont été préparées à partir de l'eau microcoagulée. Des solutions de 0,1 et 1,0 mg L⁻¹ en polymère AN905 et des suspensions contenant 4 mg L⁻¹ FeCl₃, 40 mg L⁻¹ FeCl₃, 20 mg L⁻¹ CAP, 20 mg L⁻¹ CAP + 1,0 mg L⁻¹ AN905 et 4 mg L⁻¹ FeCl₃ + 0,1 mg L⁻¹ AN905 ont été filtrées à la fois avec les membranes neuves et les membranes DWTP.

La Figure 10 montre comme exemple les performances de filtration des membranes neuves et DWTP lors de la filtration d'une solution de FeCl₃ à 4 mg L⁻¹. Les résultats ne montrent, comme pour les eaux microcoagulées, aucune augmentation de la pression que ce soit, pour la membrane neuve ou la membrane DWTP.

Les Figures 11-a&b montrent l'évolution de la pression lors de la filtration des suspensions de polymère AN905 à 0,1 et 1 mg L⁻¹ sur les membranes neuves et DWTP. Les résultats montrent des augmentations importantes de pression sauf pour la membrane neuve et 0,1 mg L⁻¹ de polymère. L'augmentation de la pression est plus forte pour 1 mg L⁻¹ (Figure 11-b) de polymère que pour 0,1 mg L⁻¹ (Figure 11-a). Pour une même concentration en polymère, l'augmentation de la pression est plus forte pour les membranes DWTP que pour les membranes neuves.

Pour une membrane neuve et une concentration en polymère de 0,1 mg L^{-1} , le volume filtré critique (VFC) et la vitesse de colmatage irréversible (α) sont de 645 L m⁻² et de 0,7 m⁻¹ h⁻¹ respectivement (Figure 11-a). L'augmentation de la concentration à 1 mg L^{-1} en polymère diminue le VFC à 204 L m⁻² et augmente le α à 1,96 m⁻¹ h⁻¹ (Figure 11-b).

Les résultats de filtration des solutions de polymère sur des membranes DWTP montrent un colmatage beaucoup plus important que sur les membranes neuves (Figure 11-b). En effet, le VFC est de 178 L m⁻² pour une solution en AN905 de 0,1 mg L⁻¹. Pour la solution à 1 mg L⁻¹, l'apparition du colmatage irréversible est immédiate et ne permet pas la mesure d'un VFC. α passe de 1,8 à 6,5 m⁻¹ h⁻¹ pour des concentrations de 0,1 à 1 mg L⁻¹.

Le colmatage est plus faible avec les membranes neuves. Les auteurs considèrent en effet que les interactions entre les polymères anioniques et les membranes en PES/PVP sont faibles en raison de répulsions électrostatiques entre les charges négatives du polymère à pH neutre et les fonctions sulfone du PES et carbonyle du PVP (Wang *et al.*, 2008a et 2011, Yang *et al.*, 2009 ; Al Malek *et al.*, 2012).

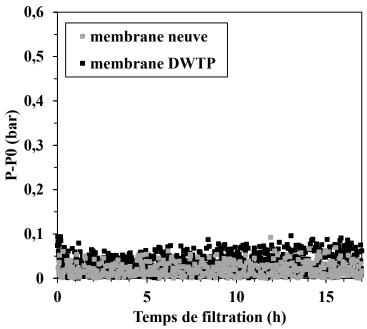


Figure 10. Performances de filtration des membranes neuves et DWTP pour une solution de FeCla 4mgL⁻¹

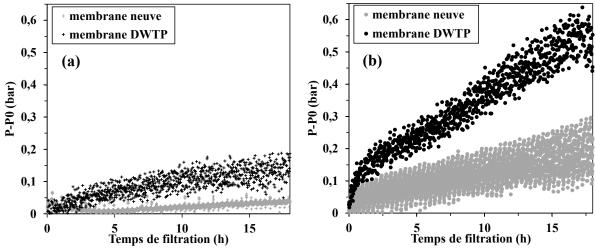


Figure 11. Performance de filtration des membranes neuves et DWTP pour des concentrations en polymère AN905 de 0,1 (a) et 1 mg L⁻¹ (b)

Les Figures 12-a&b résument l'ensemble des valeurs de VFC (de couleur noire) et de α (en gris) déterminées pour chaque filtration de solutions de polymère et de suspensions de CAP et d'hydroxydes ferriques sur les membranes neuves (Figure 12-a) et DWTP (Figure 12-b).

Cette représentation facilite l'analyse des résultats. En effet, une solution très colmatante sera représentée par un déplacement des colonnes vers la gauche (α fort et VFC faible). Inversement, une situation peu colmatante sera représentée par une colonne noire (à droite) plus grande.

Les Figures 12-a & b montrent que l'ensemble des solutions, excepté la solution de FeCl₃ à 4 mg L⁻¹ et le CAP à 20 mg L⁻¹, entrainent un colmatage irréversible sur les deux types de membranes. De manière globale, ce colmatage est plus important (VFC plus petit et α plus important) sur les membranes DWTP que sur les membranes neuves.

Les performances de filtrations des membranes neuves montrent que les suspensions de CAP à 20 mg L⁻¹, FeCl₃ à 4 mg L⁻¹ et de FeCl₃ à 4 mg L⁻¹ + AN905 à 0,1 mg L⁻¹ engendrent aucun colmatage irréversible (VFC = vol. filtré total de 1975 L m⁻²; α = 0). Pour les membranes DWTP, seules les suspensions de CAP à 20 mg L⁻¹ et FeCl₃ 4 mg L⁻¹ ne provoquent pas de colmatage. La suspension d'hydroxydes ferriques générée avec 40 mg L⁻¹ de FeCl₃ et sans polymère entraîne un colmatage irréversible significatif pour la membrane neuve et pour la membrane DWTP.

D'après les résultats présentés dans la Figure 12-a pour la membrane neuve, le colmatage le plus important est observé avec la solution de polymère AN905 à 1 mg L⁻¹.

Pour une même concentration en polymère, la présence de CAP limite le colmatage (augmentation du VFC de 204 à 639 L m⁻²) probablement par adsorption du polymère par le CAP. Pour une concentration en polymère de 0,1 mg L⁻¹, la présence de 4 mg L⁻¹ de FeCl₃ entraine également une diminution du colmatage, le VFC augmentant de 645 à 1975 L m⁻². La floculation des hydroxydes ferriques par le polymère contribue alors à réduire sa concentration en solution et donc sa participation au colmatage. Comme pour les membranes neuves, les membranes DWTP présentent les plus fortes baisses de performance en présence de polymère. Ces baisses de performances sont plus fortes que pour les membranes neuves.

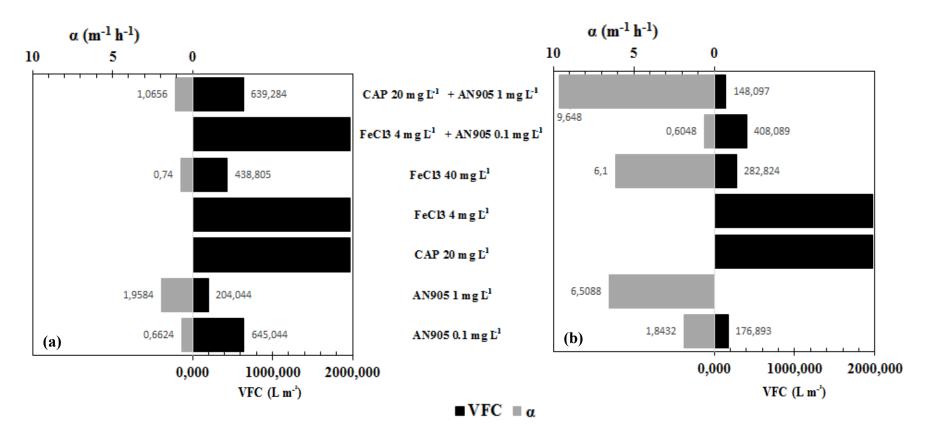


Figure 12. Evolution du volume filtré critique (VFC) et de la vitesse de colmatage irréversible (α) sur des membranes neuves (a) et DWTP (b) pour différentes solutions

Ces résultats montrent qu'un colmatage irréversible apparaît presque systématiquement en présence de polymère, de CAP et d'hydroxydes ferriques que ce soit pour des membranes neuves ou usine. Le colmatage est d'autant plus rapide et irréversible que : les suspensions sont concentrées, que le polymère est présent et qu'il s'agit de membranes DWTP. Ces résultats confirment les problèmes de colmatage rencontrés sur l'usine et qui ont pour origine les réactifs utilisés au cours du prétraitement. Le CAP et les flocs d'hydroxydes ferriques ne sont pas totalement éliminés par les décanteurs. Par ailleurs, le mode frontal empêche l'évacuation en continu des dépôts.

Le colmatage est plus faible avec les membranes neuves qui sont considérées comme plus hydrophile en raison de la présence du PVP.

Le colmatage plus important des membranes DWTP peut s'expliquer par la présence du dépôt et/ou le vieillissement de la membrane. Le dépôt de la membrane peut favoriser les interactions avec les réactifs utilisés dans les prétraitements et notamment le polymère. De plus, les résultats d'autopsie ont montré une disparition des signaux associés au PVP, agent hydrophile de la membrane. D'après la littérature, la disparition de cet agent hydrophile expliquerait les colmatages plus importants avec les membranes (Wolf *et al.*, 2004 ; Causserand *et al.*, 2006 ; Yadav & Morison, 2010). Les lavages chimiques peuvent être à l'origine des modifications des propriétés de surface des membranes et expliquer cette diminution des performances de filtration.

4.2.3. Impact des lavages chimiques

Contrairement au protocole de vieillissement des précédentes études réalisées dans des conditions statiques (Wienk *et al.*, 1995 ; Qin *et al.*, 2005a ; Pellegrin *et al.*, 2013 ; Prulho *et al.*, 2013), la procédure de vieillissement accélérée a été réalisée par rétrolavage avec une solution de lavage à 92 L h m⁻² pendant 5 jours. Les modifications des propriétés des membranes ont été évaluées par la mesure de la perméabilité à l'eau pure pour différents temps d'exposition (exprimés en C.t (mg L⁻¹ h)) puis par un test de filtration d'une solution de polymère AN905 à 1 mg L⁻¹.

Après 5 jours d'exposition, aucune modification des perméabilités n'a été observée pour les solutions de soude (32 mmol L⁻¹), d'acide sulfurique (15 mmol L⁻¹) et de bisulfite (0,077 mol L⁻¹) correspondant à plus de 1000 lavages sur l'usine

Les résultats présentés Figure 13 montrent l'évolution de la perméabilité en fonction des C.t pour la solution de chlore à 15 mg Cl₂ L⁻¹. Les résultats montrent une augmentation des perméabilités avec l'exposition au chlore. L'augmentation dépend du pH et de la présence d'hydroxydes ferriques. A pH 4, la perméabilité est restée inchangée contrairement à pH 8 et 12 où l'augmentation de perméabilité est importante. Pour un pH de 12, la perméabilité est multipliée par 2 après un C.t de 500 mg L⁻¹ h et reste constante pour des C.t supérieurs. Pour un pH de 8, l'augmentation de la perméabilité est continue et atteint 634 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ pour un C.t de 1890 mg L⁻¹ h. Ces résultats confirment l'augmentation des perméabilités liées aux lavages au chlore pour une gamme de pH de 7 à 9 correspondant à la présence des deux formes HOCl et ClO⁻ (Gaudichet-Maurin & Thominette, 2006).

L'augmentation de la perméabilité est encore plus importante en présence de FeCl₃ (i.e. d'hydroxydes ferriques à pH 8). En effet, les perméabilités sont de 480 et 800 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ pour des C.t respectifs de 500 et 1890 mg L⁻¹ h.

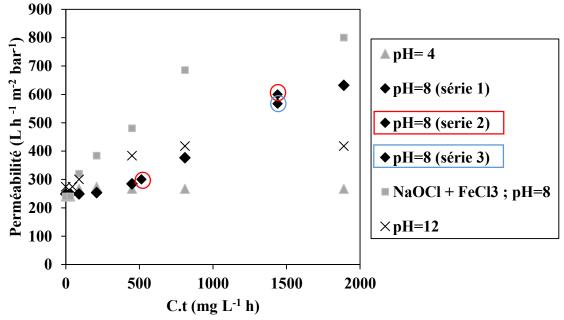


Figure 13. Influence de l'exposition au chlore sur la perméabilité à pH 4, 8 (3 séries), 12, en présence de FeCl₃ à pH 8 ; [Cl₂] = 15 mg L⁻¹ et [Fe] = 0,2 mg L⁻¹

En complément des mesures de perméabilité, des tests de filtration avec une solution à 1 mg L⁻¹ de polymère AN905 ont été réalisés sur des membranes chlorées à pH 8 pour un C.t de 1440 mg L⁻¹ h (série 3). La Figure 14 montre l'augmentation de la pression corrigée (P-P0) en fonction du temps de filtration pour une membrane neuve, la membrane DWTP et la membrane chlorée. La vitesse de colmatage sur

un cycle est de 527 m⁻¹ h⁻¹ pour la membrane chlorée contre 201 et 129 m⁻¹ h⁻¹ pour la membrane DWTP et la membrane neuve, respectivement. Cette augmentation de la vitesse de colmatage sur un cycle peut être liée à la plus forte perméabilité. En effet, les membranes avec une forte perméabilité peuvent présenter un colmatage plus important (Hong & Elimelech, 1997 ; Lee *et al.*, 2006 ; Wang *et al.*, 2008b). Ce colmatage est en grande partie réversible. α est égale à 6,5 m⁻¹ h⁻¹ pour la membrane chlorée. Elle est supérieure à la membrane neuve 2 m⁻¹ h⁻¹, mais égale à la membrane DWTP. De plus, le volume filtré critique est nul comme pour la membrane chlorée.

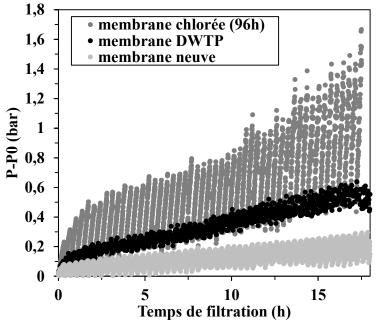


Figure 14. Evolution des pressions pendant la filtration d'une solution de polymère AN905 (1 mg L⁻¹) sur une membrane chlorée pendant 96h, une membrane DWTP et une membrane neuve

La Figure 15 montre les spectres infrarouge de la membrane neuve et des membranes chlorées à pH 8 pour des C.t de 540 et 1440 mg L⁻¹ h correspondant à des temps de 36 et 96 heures (série 2). Les résultats montrent, comme pour la membrane usine, une diminution plus forte de la bande d'absorption à 1663 cm⁻¹ correspondant à l'énergie de vibration de la liaison carbonyle du PVP (Yadav *et al.*, 2009 ; Prulho *et al.*, 2013). Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus sur la membrane autopsiée et montrant une diminution de la présence du PVP à la surface de la membrane.

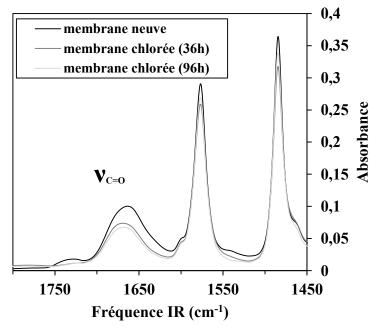


Figure 15. Analyse ATR-FTIR de membrane neuve, chlorée pendant 36 heures (C.t de 580 mg L⁻¹ h) et 96 heures (C.t de 1440 mg L⁻¹ h) pH 8 (série 2)

Ces résultats montrent que le chlore influence fortement les performances de filtration des membranes en PES/PVP par :

- une augmentation de la perméabilité,
- un colmatage plus important en présence de molécules organiques comme par exemple le polymère anionique AN905,
- une diminution des teneurs en PVP à la surface de la membrane.

Ces résultats confirment les données obtenues sur les membranes DWTP. Le vieillissement par rétrolavage utilisé dans cette étude montre des effets plus rapides et plus importants en comparaison des résultats obtenus par simple trempage (mode statique). Par exemple, une perméabilité multipliée par 2 est obtenue par Pellegrin *et al.* (2013) pour un C.t de 25000 mg L⁻¹ h ([NaOCl] = 350 mg L⁻¹, 71h) en mode statique alors que le même résultat est obtenu pour un C.t de 1440 mg L⁻¹ h ([NaOCl] = 15 mg L⁻¹; 96h) en mode dynamique dans cette étude. Pendant les rétrolavages, les espèces oxydantes sont entrainées plus profondément à l'intérieur de la membrane, entrainant ainsi une dégradation plus rapide que par simple diffusion lors des tests en mode statique. Par ailleurs, la plupart des études sont souvent

réalisées avec des concentrations en chlore très élevées > 100 mg L⁻¹ alors que les constructeurs recommandent des concentrations maximales de 100 mg L⁻¹ pour les membranes PES.

L'effet du chlore a été associé dans la littérature à une dégradation et/ou un délogement de l'agent hydrophile PVP du matériau de la membrane (Wienk et al., 1995). Cette action entraîne une modification des propriétés d'adsorption des membranes et un colmatage irréversible plus important car les interactions entre la membrane et les matières organiques colmatantes deviennent plus importantes en absence d'agent hydrophile. La diminution du PVP a également été associée à l'augmentation de la perméabilité (Rouaix et al., 2006; Levitsky et al., 2011; Regula et al., 2013; Pellegrin et al., 2013). La dégradation du PVP est généralement attribuée au radical OH. D'après Wienk et al. (1995) et Gaudichet-Maurin & Thominette (2006), le radical hydroxyle réagit avec le PVP par scission de la chaîne polyvinyle par des réactions radicalaires (Figure 26, chapitre I - section 4.3.5). Ainsi, Causserand et al. (2008) associent les modifications plus importantes observées en présence de fer ferrique à la formation du radical OH via un mécanisme de type Fenton en citant les travaux de Folkes et al. 1995 (réaction 8 & 9, Chapitre I - section 4.2.3). Cependant, l'étude de Folkes et al. (1995) a été réalisée à pH 4 en présence de fer ferreux et de chlore. Si on poursuit l'analogie avec le réactif de Fenton, De Laat & Gallard (1999) ont montré qu'en présence d'hydroxydes de fer ferrique amorphe, la production de radical OH est très faible rendant peu probable une formation significative de radical OH par décomposition du chlore en présence d'hydroxydes ferriques à pH neutre. De plus, la formation du radical OH dans ces conditions n'a jamais été démontrée à notre connaissance.

L'action du fer ferrique pourrait s'expliquer au contraire par un effet catalytique en agissant à la fois comme un acide de Lewis et de Brönsted. Il contribue ainsi à la polarisation des composés, rendant les réactions plus rapides (Shah *et al.*, 2014). Un mécanisme similaire peut être évoqué pour l'action du fer sur les réactions de chloration du PES ou du PVP.

Pour résumer, l'impact des lavages chimiques pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 9 montre que la solution de chlore couramment employée pour oxyder la MON et limiter le biofouling (Strugholtz *et al.*, 2005) peut également dégrader la membrane par libération du PVP. Cette dégradation semble plus rapide en présence de fer ferrique. L'action du radical OH est évoquée pour expliquer la diminution du

PVP mais la formation de radicaux semble peu probable en présence de chlore pour des pH proches de la neutralité. Des études complémentaires sont donc nécessaires pour élucider ces mécanismes. La dégradation de cet agent hydrophile entraine une augmentation de la perméabilité à l'eau claire ainsi qu'une sensibilité au colmatage beaucoup plus importante. Enfin et contrairement aux précédentes études réalisées sur le vieillissement des membranes par le chlore en mode statique, le mode dynamique avec des concentrations faibles en chlore comme sur usine montre une dégradation plus importante pour des C.t plus faibles.

5. CONCLUSION

Les résultats d'autopsie des membranes DWTP montrent que le colmatage de l'usine est essentiellement lié aux prétraitements utilisés en amont de l'étape d'ultrafiltration. De plus, les analyses par ATR-FTIR et par pyrolyse/GC/MS des membranes neuves et DWTP montrent que le polymère des membranes DWTP est dégradé avec une absence de PVP. Les résultats présentés dans cette étude ont montré que les performances de filtration des membranes neuves et usine sont différentes. En effet, quelle que soit la suspension filtrée, les membranes DWTP sont plus sensibles au colmatage et se caractérisent par des vitesses de colmatage plus importantes et des volumes filtrés critiques plus faibles. Cette sensibilité accrue au colmatage peut être attribuée aux interactions entre le dépôt et les colloïdes présents en suspension, ainsi qu'à une modification des propriétés d'adsorption de la membrane par les lavages chimiques.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'impact des lavages chimiques à l'hypochlorite de sodium sur les membranes. L'effet du chlore s'accompagne d'une augmentation de la perméabilité notamment pour des pH compris entre 7 et 9, comme montré lors des études précédentes concernant le vieillissement des membranes par le chlore. Cette étude a également montré que le fer ferrique semble être un catalyseur du vieillissement de la membrane. Il serait cependant nécessaire d'effectuer des expériences complémentaires pour comprendre le mécanisme d'action du chlore en présence de fer ferrique. Cette étude a également permis de montrer que l'action du chlore entraîne une modification des propriétés d'adsorption de la membrane qui mène à des performances de filtration et de colmatage plus faible.

CHAPITRE III

PARTIE B

Etude sur pilote de filtration à l'échelle semi-industrielle

Etude sur pilote de filtration à l'échelle semi-industrielle

1. INTRODUCTION

Les résultats de l'étude à l'échelle laboratoire ont mis en évidence que les lavages chimiques à l'hypochlorite de sodium modifiaient les performances des membranes en PES/PVP. Cependant, cette étude a été réalisée par rétrolavage continu pendant 5 jours afin d'accélérer le vieillissement membranaire. Contrairement aux autres études réalisées par simple trempage de la fibre, ce protocole a permis d'observer l'impact des rétrolavages au chlore. Cependant, ces conditions de lavages chimiques en continu sont encore différentes des conditions réelles rencontrées sur les usines de production. En effet, les lavages chimiques chlorés réalisés sur l'usine de l'Haÿ-les-Roses ne durent que quelques minutes et 4 fois par jour (cf. conditions de fonctionnement de l'usine de l'Haÿ-les-Roses, chapitre III - Partie A; section 2).

L'objectif de cette deuxième partie est donc d'évaluer l'impact des prétraitements et des lavages chimiques chlorés sur les performances de filtration des membranes dans les conditions de fonctionnement de l'usine de l'Haÿ-les-Roses. Pour cela, un pilote de filtration à l'échelle semi-industrielle (19,2 m³/jour) a été utilisé. Après une présentation détaillée du pilote de filtration, les résultats correspondant aux campagnes de suivi du pilote seront présentés. Cette étude a été réalisée sur une durée de 4 mois et se divise en 3 phases. La première phase a consisté en un vieillissement différentiel des modules au chlore pendant 89 jours. La seconde phase a été réalisée sur 25 jours. Elle a eu pour objectif de comparer les performances de filtration des 4 modules dans les mêmes conditions de filtration à l'issue de la période de vieillissement au chlore. Finalement, une autopsie de chaque module a été réalisée en fin de test.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Description du pilote de filtration

Le pilote de filtration (société POLYMEM, Toulouse, France) a été construit pour être le plus représentatif du fonctionnement de l'usine de l'Haÿ-les-Roses. Il est entièrement automatisé, tant au niveau des modes de fonctionnement qu'au niveau de l'enregistrement des données.

L'alimentation en eau du pilote peut être réalisée à partir de piquages sur l'usine au niveau de l'eau brute, des deux décanteurs et de l'eau microcoagulée (cf. schéma de l'usine de l'Haÿ-les-Roses, chapitre III – Partie A; section 2).

2.1.1. Les modules membranaires

Les modules membranaires ont été réalisés par la société AQUASOURCE (Toulouse, France), à partir de membranes de type fibre creuse en polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone (PES/PVP) interne-externe provenant d'un module neuf de l'usine de l'Haÿ-les-Roses (Figure 1).



Figure 1. Schéma (a) et photographie (b) d'un module du pilote semi-industriel

Ces modules sont constitués de 788 fibres de 1 mètre de longueur pour une surface de filtration de $1,9 \text{ m}^2$. La perméabilité annoncée par le fabricant du module est de $1100 \pm 150 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ à } 20^{\circ}\text{C}$. Les spécifications techniques complètes sont listées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques techniques d'un module du pilote semi-industriel

Géométrie	Fibre creuse
Sens de filtration	Interne-externe
Nombre de fibres par module	788
Conditionnement (nature et concentration)	Bisulfite de sodium (10 g L ⁻¹)
Pression transmembranaire (PTM) max	1,0 bar
Pressions maximum en air	1,0 bar
Pressions maximum en filtration	1,0 bar
Pressions maximum en rétrolavage	2,0 bars
Section d'entrée	$3,96\ 10^{-4}\ m^2$
Surface de filtration	1.9 m^2
Perméabilité annoncée en eau ultrafiltrée	$1100 \pm 150 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ à } 20^{\circ}\text{C}$

2.1.2 Description des lignes de filtration

Le pilote se compose de 4 lignes comprenant chacune une bâche d'alimentation et un module d'ultrafiltration ainsi qu'une partie commune pour les contre-lavages. La Figure 2 présente une photographie des quatre lignes du pilote (Figure 2).



Figure 2. Photographie des 4 lignes du pilote

La Figure 3 présente le schéma PID d'une ligne. Chaque ligne fonctionne de manière indépendante et est composée de plusieurs éléments comprenant:

- Une cuve d'alimentation de 1000 L (FBP-10)
- Un agitateur à hélice (HGT) permettant l'agitation dans la cuve d'alimentation
- Une pompe d'alimentation Calpeda (HPC-10)
- Un capteur de température Syclope (JTK-10) (-5°C à 45°C)
- Un préfiltre long à disques empilés de 130 μm Arkal (HFP-10)

- Un capteur de pression BD Sensors (JTP-10) en amont du module (0 à 4 bars)
- Un capteur de pression BD Sensors (JTP-11) en sortie du perméat (0 à 4 bars)
- Un débitmètre Siemens (JDT-10) en sortie de perméat (0 à 1000 L h⁻¹)
- Des électrovannes Gemu (HVA-xx)
- Des vannes manuelles Gemu (HRV-xx)

Chaque ligne possède 3 points de prélèvements correspondant à l'eau d'alimentation, l'eau ultrafiltrée et l'eau de lavage. Pendant les essais, le pilote a été alimenté par de l'eau microcoagulée. Les doses de réactifs utilisés lors des essais sur l'usine sont indiquées dans la présentation de l'usine au chapitre III – Partie A; section 2.

La production d'eau ultrafiltrée est envoyée dans une cuve de 1000 L équipée pour les mesures de la turbidité (Turbidimètre LPV415.99.22001, Hach Lange) et du pH (Syclope Electronics). Une partie de la production d'eau ultrafiltrée est utilisée pour assurer les rétrolavages à l'eau et les lavages chimiques. Deux pompes assurent les rétrolavages et lavages chimiques selon deux modes possibles : propriété fixe (la même pompe est utilisée) ou propriété tournante (les pompes fonctionnent en permutation).

La préparation des solutions de lavage est assurée par 6 pompes doseuses (Milton Roy) et 6 cuves de 20 L.

Enfin les eaux de rétrolavage et des lavages chimiques sont recueillies dans une cuve de 1000 L. Le pH de la cuve est mesuré et les eaux sont neutralisées par de l'eau brute avant d'être évacuées à l'égout.

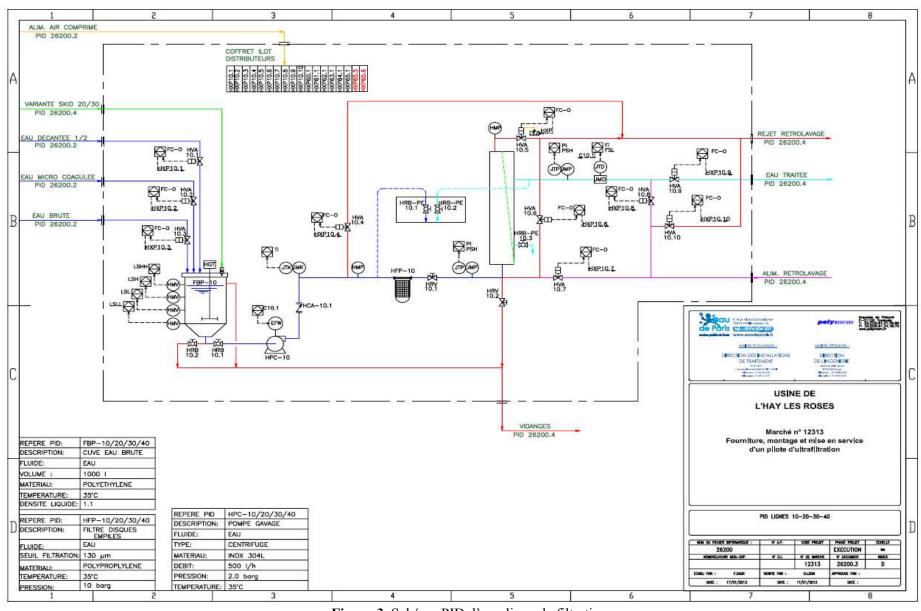


Figure 3. Schéma PID d'une ligne de filtration

2.1.3 Paramètres enregistrés

La pression en amont (P1) et en aval (P2) des modules, le débit de filtration et la température sont enregistrés toutes les 30 secondes sur chaque ligne.

La PTM (pression transmembranaire) est déduite des pressions mesurées suivant l'équation 1.

$$PTM = P1 - P2$$
 Eq. 1

Avec PTM : la pression transmembranaire (bar) ; P1 : la pression en amont du module (bar) ; P2 la pression en aval du module (bar)

Les PTM des rétrolavages à l'eau sont calculées grâce à l'équation suivante l'équation 2 et nommée PTMCL.

$$PTMCL = P2 - P1$$
 Eq. 2

Avec PTMCL : la pression transmembranaire des rétrolavages à l'eau (bar) ; P1 : la pression en amont du module (bar) ; P2 la pression en aval du module (bar)

Le flux de perméat corrigé à 20°C (J_{20°C}) est calculé suivant l'équation 3.

$$J(20^{\circ}C) = J \times \mu(20^{\circ}C) \times \exp(3,056 \times (\frac{20-T}{105+T}))$$
 Eq 3

Avec J : le flux de perméat (L h^{-1} m^{-2}) ; T : la température de l'eau (°C) ; $\mu(20^{\circ}C)$: la viscosité de l'eau à $20^{\circ}C$ (Pa s)

Par conséquent, la perméabilité des modules corrigée à 20°C (Lp) est obtenue à l'aide de l'équation 4.

$$Lp = \frac{J(20^{\circ}C)}{PTM}$$
 Eq.4

Avec Lp : la perméabilité (L h-1 m-2 bar-1) ; J (20°C) : le flux de perméat à 20°C (L h-1 m-2) et PTM : la pression transmembranaire (bar)

Le pilote enregistre également la turbidité et le pH de la cuve d'eau ultrafiltrée ainsi que le pH de la cuve de rejet toutes les 30 secondes.

Le pilote a été testé pendant un mois, de mi-mai 2013 à mi-juin 2013. Cette phase de prise en main a consisté en différents tests et contrôles des équipements d'analyse, des pompes, validation des séquences

automatiques de filtration/lavage. Après cette mise en route un protocole de vieillissement différentiel des membranes a été appliqué sur les 4 modules en parallèle. A l'issue de ce protocole, les performances de filtration des 4 lignes ont été évaluées dans les mêmes conditions.

2.2 Protocole de filtration et de lavage des membranes hors vieillissement accéléré

En configuration normale, les 4 lignes ont été alimentées en eau microcoagulée selon un protocole de filtration et de lavage identique sur chaque ligne.

Les paramètres de filtration sont donnés dans le Tableau 2. Deux seuils de perméabilité et de pression transmembranaire sont utilisés sur le pilote. Le premier seuil est une alarme, le second en revanche indique une perméabilité ou une pression transmembranaire (PTM) trop basse. Ce défaut entraine l'arrêt du pilote.

Tableau 2. Paramètres de filtration

Temps de filtration	60 minutes
Flux de filtration	$105 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Perméabilité basse	$200 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$
Perméabilité très basse	100 L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹
PTM très haute	1 bar
PTM haute	0,8 bar

La durée de filtration est fixée à 1 h et le flux de perméat est égal à 105 L h⁻¹ m⁻².

Les Tableaux 3 et 4 présentent respectivement les paramètres des rétrolavages au perméat (CL), au chlore (CLC1) et les lavages à la soude (CLC2) et à 1'acide (CLC3).

Les rétrolavages au perméat (CL) sont effectués toutes les 90 secondes à un débit de 438 L h⁻¹. Quatre lavages au chlore (CLC1) sont également réalisés par jour à un débit de 438 L h⁻¹ pour une durée de 90 secondes.

Tableau 3. Paramètres des rétrolavages simple et lavages javel

Temps contre lavage simple (CL)	90 secondes	
Débit CL	438 L h^{-1}	
Concentration CLC1 - javel -	$15 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$	
Temps remplissage CLC1 - javel -	45 secondes	
Débit CLC1 - javel -	438 L h^{-1}	
Temps trempage CLC1 - javel -	200 secondes	
Temps de rinçage CLC1 - javel -	90 secondes	
Fréquence CLC1 - javel -	4 fois par jour	

Les lavages à la soude (CLC2) puis à l'acide sulfurique (CLC3) sont réalisés tous les 12 jours. Comme le montre le Tableau 4, les lavages acide et basique présentent des durées respectives de 680 et 420 secondes.

Tableau 4. Paramètres des lavages acide sulfurique et soude

Lavage Soude - CLC2	Concentration	1280 mg L ⁻¹ (32 mmol L ⁻¹)
	Temps de remplissage	40 secondes
	Débit	172 L h ⁻¹
	Temps trempage	420
	Temps de rinçage	90 secondes
	Fréquence	1 fois tous les 12 jours
Lavage acide sulfurique - CLC3	Concentration	1470 mg L ⁻¹ (15 mmol L ⁻¹)
	Temps de remplissage	40 secondes
	Débit	172 L h ⁻¹
	Temps trempage	680 secondes
	Temps de rinçage	90 secondes
	Fréquence	1 fois tous les 12 jours

Contrairement aux lavages chimiques de l'usine effectués en externe-interne, les lavages chimiques du pilote ont été réalisés comme un nettoyage en place (NEP) (chapitre III - Partie A; section 2.1) c'est-à-dire par introduction de la solution de lavage à l'intérieur de la fibre. Ce défaut de configuration a été découvert pendant les essais et a pu seulement être corrigé à la fin des essais.

Par ailleurs, les rétrolavages à l'eau et les lavages chimiques ne peuvent être effectués que sur une ligne à la fois. Lorsque deux lignes sont en demande de rétrolavage ou de lavage chimique, une des deux lignes est mise en attente. Au total, un essai se décompose en temps de filtration net correspondant au temps durant lequel le module produit du perméat, auquel s'ajoutent les temps de rétrolavage et les temps d'attente.

L'évolution du débit de perméat d'une ligne au cours d'une journée est présentée dans la Figure 4. Pour cet exemple, le temps de filtration net déterminé est de 19 heures, le reste du temps est consacré aux 16 rétrolavages à l'eau et aux 3 lavages au chlore CLC1.

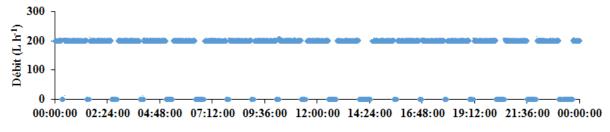


Figure 4. Evolution du débit au cours de la filtration (journée du 14/10/2013)

2.3. Protocole de vieillissement des membranes au chlore

Le vieillissement au chlore a été réalisé pendant 89 jours du 11 juin 2013 au 6 septembre 2013 sur 4 modules neufs préalablement déconditionnés à l'eau ultrafiltrée pendant 6 heures à un débit de 200 L h⁻¹. L'intégrité a été vérifiée suivant le document du constructeur (TSB133.03). Les 4 lignes ont été alimentées en eau microcoagulée.

Des fréquences de lavage au chlore et des temps de trempage différents ont été appliqués sur chaque ligne. Le Tableau 5 donne le protocole des essais pour chaque ligne et le temps équivalent correspondant à un fonctionnement usine.

Tableau 5. Protocole des essais de lavage chimique au chlore

Module	Fréquence des CL chlorés (nb par jour)	[Cl ₂] (mg L ⁻¹)	Temps de trempage	Equivalent vieillissement usine
Ligne 10 (TEMOIN)	4	15	200 s	3 mois
Ligne 20	4	15	1200 s	1,5 ans
Ligne 30	24	15	200 s	1,5 ans
Ligne 40	24	15	1200 s	9 ans

La ligne 10 a été utilisée comme module témoin car elle reproduit le fonctionnement de l'usine. Le protocole de filtration correspond alors au protocole décrit précédemment section 2.2. Pour la ligne 20 le temps de trempage a été multiplié par 6 par rapport à la ligne 10. Pour les lignes 30 et 40, tous les rétrolavages à l'eau ultrafiltrée ont été remplacés par des CLC1 (soit un total de 24 lavages au chlore par jour).

L'exposition au chlore de la ligne 10 correspond à un fonctionnement sur l'usine de 3 mois. L'exposition au chlore pour les lignes 20 et 30 est multipliée par 6 par rapport à la ligne 10, soit 18 mois de fonctionnement en conditions usine. L'exposition maximale est obtenue sur la ligne 40 où l'exposition au chlore est multipliée par 36 par rapport à la ligne 10, correspondant à 9 ans de lavages chlorés sur usine.

Des lavages manuels à l'acide sulfurique (CLC3+) ont été réalisés lorsque la perméabilité a été trop basse (i.e. 100 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹).

Cette phase de vieillissement au chlore a été suivie par une phase d'étude de 25 jours (6 septembre 2013 au 1er octobre 2013) des performances de filtration des membranes suivant le protocole décrit

précedemment section 2.2. L'étude du pouvoir colmatant des différentes lignes est basée sur le suivi de l'inverse de la perméabilité corrigée $(\frac{1}{Lp})$ en fonction du temps de filtration net.

2.4. Interprétation des données de filtration

Le pouvoir colmatant a été quantifié par la notion de volume filtré critique (VFC en L m⁻²), défini comme étant le volume filtré net (V_{fil.net}) correspondant au débit de perméat multiplié par le temps de filtration net) à partir duquel le colmatage devient irréversible (Bessiere *et al.*, 2005).

Le volume filtré net (V_{fil.net}) est défini selon l'équation suivante :

$$V_{fil.net} = V_{fil} - V_{CL} - V_{clc} - V_{rincage}$$
 Eq. 5

Avec V_{fil} : volume filtré brut (L m⁻²) ; V_{CL} : volume utilisé pendant le rétrolavage à l'eau (L m⁻²) ; V_{CLC} : volume utilisé pendant les lavages chimiques (L m⁻²) ; $V_{rinçage}$: volume utilisé pour les rinçages après les lavages chimiques (L m⁻²)

Soit en considérant les temps et débits de filtration de rinçage et de lavage :

$$V_{fil.net} = \frac{(T_{fil.net} \times Q_{fil} - T_{CL} \times Q_{CL} - T_{CLC} \times Q_{CLC} - T_{rinçage} \times Q_{rinçage})}{S}$$
 Eq. 6

Avec $T_{fil.net}$: temps de filtration net (h) ; Q_{fil} : débit de filtration (L h⁻¹) ; T_{CL} : temps de rétrolavage à l'eau (L h⁻¹) ; T_{CLC} : temps de lavage chimique (h) ; Q_{CLC} : débit de lavage chimique (L h⁻¹) ; $T_{rinçage}$: temps de rinçage d'un lavage chimique (h) ; $Q_{rinçage}$: débit de rinçage d'un lavage chimique (L h⁻¹) ; S: la surface de filtration de la membrane (m²)

Le pouvoir colmatant sera également quantifié en termes de vitesse de colmatage irréversible α en m⁻¹ h⁻¹. La valeur de α a été déterminée par l'équation 7 comme étant la dérivée de la variation de la perméabilité à partir de l'apparition du volume filtré critique :

$$\alpha = \frac{d\left(\frac{1}{Lp}\right)}{dt} \times \frac{1}{\mu}$$
 Eq. 7

Avec α : vitesse de colmatage irréversible (m⁻¹ h⁻¹) ; $d\left(\frac{1}{Lp}\right)$: la variation de la perméabilité à partir de l'apparition du colmatage (L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹) ; μ : la viscosité de l'eau à 20°C (3,607 10⁻⁵ bar h) ; t : le temps de filtration net (h)

La Figure 5 illustre les concepts de VFC et α sur un exemple d'évolution de perméabilité en fonction du temps net filtré obtenu avec le pilote semi-industriel. Comme indiqué sur la Figure 5, la variation de perméabilité a été déterminée en prenant la tangente à la courbe de filtration à partir du VFC.

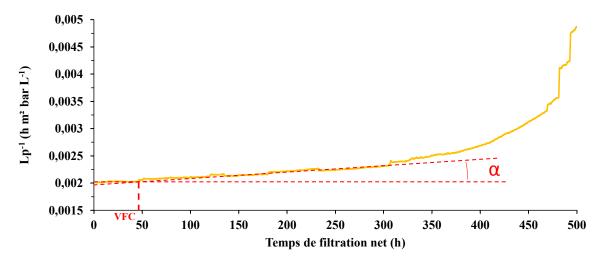


Figure 5. Représentation des VFC et α sur un exemple de résultat de filtration surlepilote semi-industriel

Les performances des membranes en termes de volume filtré critique (VFC) et vitesse de colmatage (α) lors de ces 2 phases ont été reliées à l'exposition au chlore exprimée par le paramètre C.t (mg h L⁻¹).

2.5. Autopsie membranaire

Au terme de la phase d'étude des performances de filtration des modules, une autopsie de chaque module a été réalisée afin de déterminer l'impact du chlore.

Chaque module a été retiré du pilote et gardé en chambre froide sous bisulfite (0,077 mol L⁻¹) à 4°C avant autopsie. Les fibres ont été découpées en deux et identifiées différemment (ex : ligne 10-H et ligne

10-B) afin de déterminer si des différences de vieillissement sont observées sur toute la longueur de la fibre.

Le protocole d'autopsie effectué sur le module usine est le même que celui détaillé dans le chapitre précèdent (chapitre III - Partie A ; section 2.4).

Le dépôt à l'intérieur des membranes a été récupéré par sonication puis la suspension a été lyophilisée. Le dépôt a été analysé en pyrolyse/GC/MS à l'IC2MP.

Après minéralisation des fibres, la teneur en métaux a été déterminée au laboratoire d'Eau de Paris par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (AA Flamme AGILENT) pour le fer et par ICP-OES (Inductively Coupled plasma/Optical Emission Spectrometry, Perkin Elmer Optima 4300 DW) pour la teneur en calcium.

La surface interne des fibres a été analysée par Spectroscopie Infrarouge par Transformé de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR-FTIR) après avoir éliminé le dépôt à l'aide d'un coton-tige. Les analyses ont été réalisées à l'IC2MP avec un Thermo Nicolet série 6700 à température ambiante et pour une gamme de longueurs d'onde de 400 à 4000 cm⁻¹.

Enfin des mesures de contrainte à la rupture et de pression d'éclatement ont été réalisées par le Centre International de Recherche Sur l'Eau et l'Environnement (CIRSEE, Croissy-Sur-Seine, France).

2.6. Analyses des échantillons d'eaux

L'évolution de la qualité de l'eau brute, de l'eau microcoagulée et des perméats du pilote a été suivie tout au long de l'étude.

Chaque échantillon d'eau prélevé a été caractérisé en termes de turbidité (HACH 2100 AN IS), de COT/COD (SHIMADZU TOC-V WS ; limite de détection : 0,1 mg _C L⁻¹) et d'absorbance UV/Visible à 254 nm après filtration sur 0,45µm pour les eaux contenant du fer (VARIAN CARRY 50). Enfin la concentration en fer a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (AA Flamme AGILENT) après acidification avec HNO₃ 2 %.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Impact des lavages chimiques – vieillissement dynamique au chlore

3.1.1. Evolution de la qualité de l'eau

L'eau brute, microcoagulée ainsi que l'eau d'alimentation des 4 lignes ont été analysées régulièrement pendant la phase de vieillissement des membranes puis la phase d'étude des performances de filtration. Les Figures 6-a&b et 7-a&b montrent respectivement l'évolution de l'absorbance UV à 254nm, du COT, de la turbidité, et du fer total.

De manière générale les paramètres mesurés ont très peu évolué durant la durée du test.

Les résultats de la Figure 6-a montrent que les valeurs d'absorbance UV à 254 nm varient de 0,3 à $1,3 \text{ m}^{-1}$ pour les différents types d'eau. La valeur moyenne est de $0,54 \pm 0,15 \text{ m}^{-1}$. Le COT varie de 0,2 à $0,48 \text{ mg L}^{-1}$. La valeur moyenne est de $0,32 \pm 0,07 \text{ mg L}^{-1}$.

Les valeurs de SUVA varient de 1,1 à 2,2 m⁻¹ L mg⁻¹ avec une valeur moyenne de 1,65 ± 0,35 m⁻¹ L mg⁻¹. Les valeurs de SUVA sont relativement faibles, caractéristiques de matières organiques plutôt hydrophiles (Edzwald & Tobiason, 1999; Matileinen *et al.*, 2011).

Les résultats de la Figure 7-a montrent que la turbidité varie de 0,17 à 0,77 NTU. La valeur moyenne de la turbidité est de 0,34 ± 0,10 NTU. Les turbidités les plus élevées ont été mesurées dans l'alimentation de la ligne 20 avec une valeur maximale à 0,77 NTU. Ces turbidités élevées sont également associées à des teneurs élevées en fer ferrique (Figure 7-b). Ces résultats ont été expliqués par la présence de flocs d'hydroxydes de fer ferrique en fond de cuve d'alimentation liée à une absence d'agitation. Après vérification, l'absence d'agitation a été expliquée par un problème de programmation du pilote qui a pu être corrigé seulement après la fin des tests de filtration par la société POLYMEM. Sur les autres lignes, l'agitation disperse les flocs d'hydroxydes qui n'interfèrent plus sur la mesure de la turbidité et homogénéise les valeurs de fer ferrique. Cette absence d'agitation a également eu des conséquences sur les performances de filtration comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

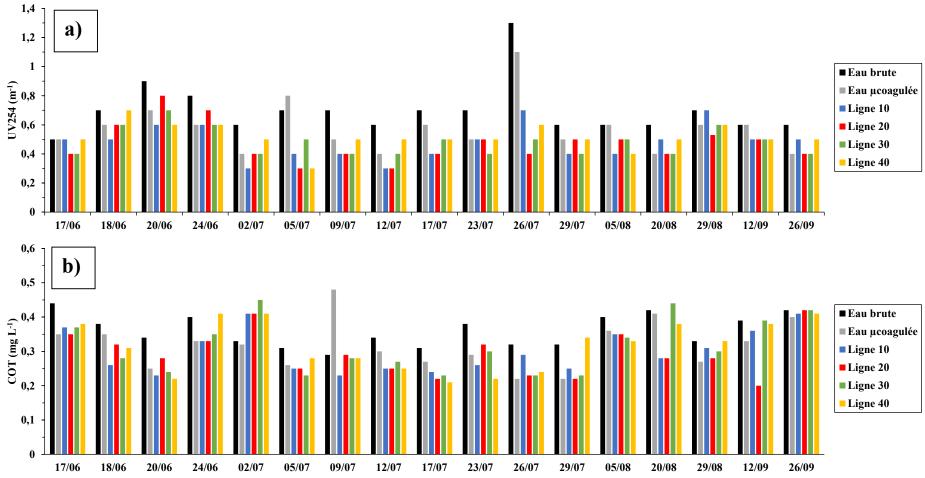
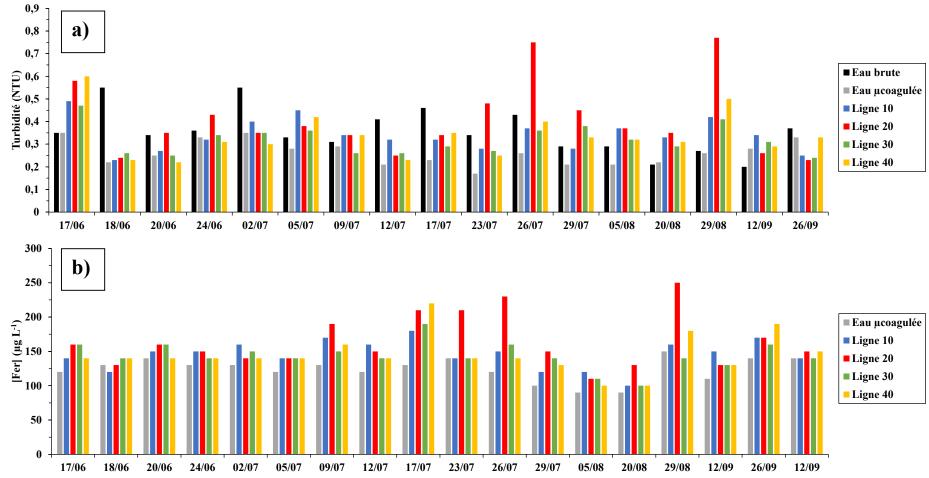


Figure 6. Evolution de l'absorbance UV à 254 nm (a) et du COT (b)



En conclusion, les analyses de l'eau brute et de l'eau microcoagulée montrent qu'il n'y a pas eu d'évènement exceptionnel au cours de l'étude (i.e. pic de COT ou pic de turbidité). L'eau microcoagulée a des teneurs en COT et une absorbance UV à 254 nm de 11 à 17 % inférieures à l'eau brute, conséquence de l'étape de coagulation/floculation au chlorure ferrique et de l'ajout de charbon actif. La réduction de la teneur en matière organique est limitée car les matières organiques des eaux souterraines sont réfractaires à ce type de traitement. Les eaux d'alimentation ont globalement les mêmes caractéristiques que l'eau microcoagulée.

3.1.2. Evolution des perméabilités lors du vieillissement des membranes au chlore

La Figure 8 présente l'évolution de la perméabilité des 4 lignes pendant les 3 mois de vieillissement des membranes au chlore. Les données montrent une diminution des perméabilités sur les lignes 10, 30 et 40. L'absence de colmatage sur la ligne 20 a été expliquée par l'absence d'agitation de la cuve d'alimentation qui permet une décantation des particules avant l'ultrafiltration. Les données de la ligne 20 n'ont donc pas été exploitées pour l'ensemble du test.

Compte tenu des chutes de perméabilité sur les autres lignes et des problèmes de réinitialisation du pilote, des CLC3+ (lavage acide sulfurique) ont été réalisés :

- sur la ligne 40 le 1/7/2013,
- sur les lignes 10 et 30 le **23/07/2013**
- Sur toutes les lignes les 17/8/2013 (réinitialisation accidentelle du pilote) et le 6/9/2013 à la fin du vieillissement des membranes

Des problèmes d'enregistrement des données sont survenus entre le 7/08 et le 12/08 (Figure 8). Pendant la période du 12/08 au 17/08, les paramètres du pilote se sont réinitialisés entrainant des rétrolavages et des lavages chimiques variables selon les lignes. Cette période a été retirée pour l'exploitation des résultats.

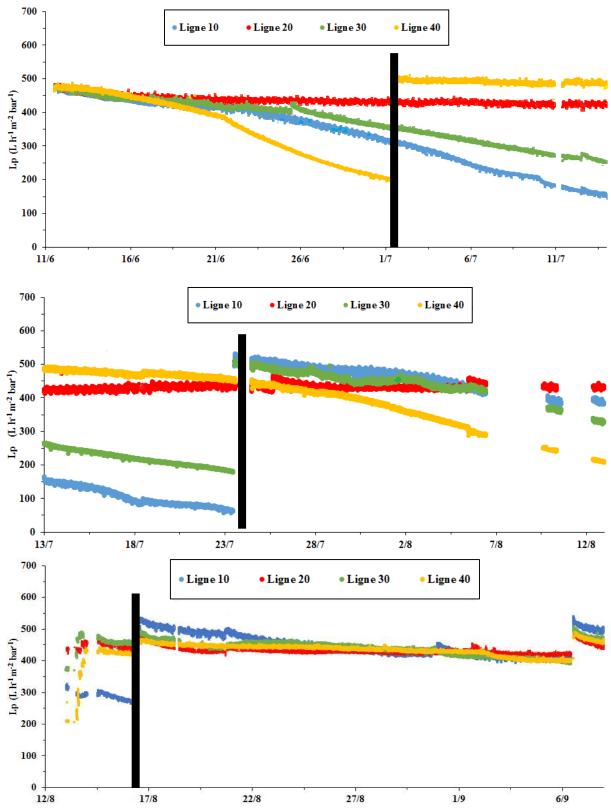


Figure 8. Evolution de la perméabilité au cours du vieillissement des membranes au chlore

Afin de déterminer les volumes filtrés critiques de chaque ligne et les vitesses de colmatage irréversible (α) , le temps de filtration net $(t_{\text{fil.net}})$ et le volume filtré net ont été déterminés.

Des valeurs moyennes de temps de filtration, volume filtré net, nombre de lavages chlorés journalier et C.t moyen journalier ont ainsi pu être déterminées et étendues à l'ensemble de la première phase de l'essai (Tableau 6).

Le Tableau 6 montre que le temps de filtration net journalier diminue d'une ligne à l'autre suivant le nombre de lavages au chlore effectués. Par conséquent, la ligne 40 la plus exposée au chlore présente le temps de filtration le plus faible.

Tableau 6. Temps de filtration net journalier et volume filtré net journalier moyen pour chaque ligne

	Ligne 10	Ligne 20	Ligne 30	Ligne 40
Temps de filtration net journalier (h)	18	18	16	14
Nombre de lavage chloré	3	3	16	14
C.t moyen journalier (mg L-1 h)	2,5	15	13	70
Volume filtré net journalier (L m ⁻²)	1781	1781	1544	1351

Les Figures 9-a&b et 10 présentent les variations de l'inverse de la perméabilité en fonction du temps de filtration net pour les lignes 10, 30 et 40.

Les résultats présentés sur les Figures 9-a&b et 10 et dans le Tableau 7 montrent que la ligne 40 a été plus sensible au colmatage que les lignes 10 et 30. En effet, la ligne 40 présente une diminution rapide de la perméabilité de 60 % après un temps de filtration d'environ 300 h (volume filtré net de 17 m³ m⁻²). Cette diminution de la perméabilité sur la ligne 40 a nécessité un lavage à l'acide sulfurique. A l'issue de ce lavage, la perméabilité a également augmenté mais plus lentement. Le volume filtré net est passé de 17 à 4545 m³ m⁻² avant un nouveau lavage à l'acide sulfurique. Les lignes 10 et 30 ont vu leur perméabilité diminuer graduellement sur la même période sans besoin de lavage à l'acide sulfurique. Les chutes de perméabilité ont été respectivement de 80% pour la ligne 10 et 67 % pour la ligne 30 pour un temps de filtration d'environ 700 h correspondant à des volumes filtrés respectifs de 52 et 45 m³ m⁻². Les VFC et α ont été estimés à partir de l'évolution des perméabilités en fonction du temps de filtration (Figure 9-a&b et 10). Durant la première période de filtration ayant eu lieu avant le premier CLC3+ (lavage à l'acide : le 23/07 pour les lignes 10 et 30 et le 1/07 pour la ligne 40), la ligne 40 présente des performances de filtration, plus faibles (VFC1 et α₁, respectivement égaux à 2,2 m³ m⁻² et 0,2 m⁻¹ h⁻¹)

que celles obtenues sur les lignes 10 et 30 qui colmatent de manière similaire (VFC et α respectivement de 11,1; 11, 5 m³ m⁻² et 0,12; 0,11 m⁻¹ h⁻¹).

Les expositions au chlore des lignes au moment du lavage acide de la ligne 40 étaient de 25 pour la ligne 10, 160 pour la ligne 30 et 350 mg L⁻¹ h pour la ligne 40. Il semble donc qu'une modification des propriétés des membranes ne soit observée que pour des C.t supérieurs à 300 mg L⁻¹ h. Pour des C.t inférieurs, les performances des membranes des lignes 10 et 30 ont été comparables et peu impactées par le chlore.

Les résultats de la Figure 10 montrent qu'après le premier CLC3+ les performances de filtration de la ligne 40 se sont améliorées significativement avec une forte diminution de α passant de 0,2 à 0,04 m⁻¹ h⁻¹. Il est plus difficile de conclure sur les autres lignes car la période de filtration a été trop courte entre deux CLC3+.

Après le second CLC3+ (17/08) aucun colmatage n'est observé sur les toutes lignes.

L'amélioration des performances de filtration peut s'expliquer par l'amélioration de la qualité de l'eau à partir de début juillet (Figures 6-a&b). L'absorbance UV diminue de $0,2\,\mathrm{m}^{-1}$ et le COT de $0,15\,\mathrm{-}0,2\,\mathrm{mg}\,\mathrm{L}^{-1}$.

L'exploitation de ce test pilote est assez délicate puisque chaque ligne fonctionne avec des tables de lavage très différentes. Néanmoins, on peut noter qu'un module fortement exposé au chlore (ligne 40) semble plus sensible au colmatage qu'un module plus faiblement exposé (ligne 10 ou ligne 30).

Tableau 7. VFC et α de chaque série pour les lignes 10, 30 et 40

Ligne 10	Série 1	Série 2	Série 3
VFC (m ³ m ⁻²)	11,1	/	/
$\alpha (m^{-1} h^{-1})$	0,12	0	0
Ligne 30	Série 1	Série 2	Série 3
VFC (m ³ m ⁻²)	11,5	/	/
$\alpha (m^{-1} h^{-1})$	0,11	0	0
Ligne 40	Série 1	Série 2	Série 3
VFC (m ³ m ⁻²)	2,2	4,5	/
$\alpha (m^{-1} h^{-1})$	0,2	0,04	0

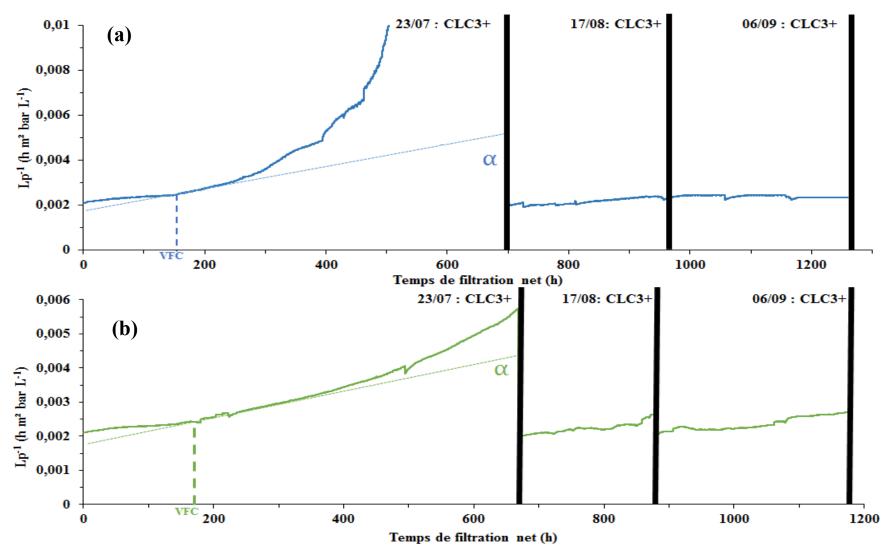


Figure 9. Variation de l'inverse de la perméabilité en fonction du temps de filtration net, ligne 10 (a) et 30 (b). (Série 1 : $11/06 \rightarrow 23/07$; Série 2 : $23/07 \rightarrow 12/08$; Série 3 : $17/08 \rightarrow 6/09$)

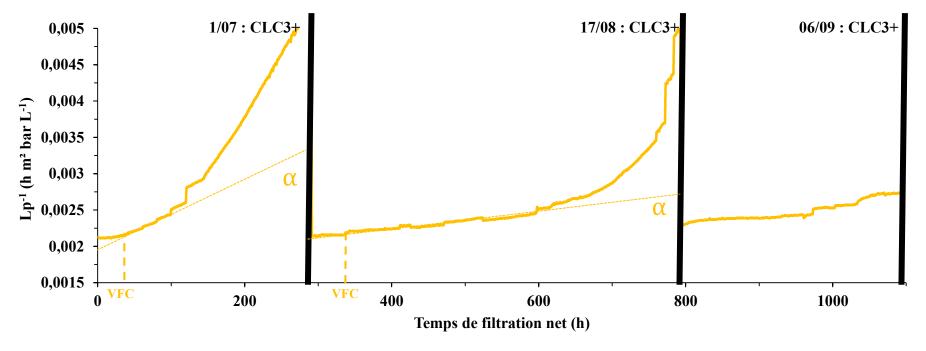


Figure 10. Variation de l'inverse de la perméabilité en fonction du temps de filtration net, ligne 40. (Série 1 : $11/06 \rightarrow 1/07$; Série 2 : $1/07 \rightarrow 12/08$; Série 3 : $17/08 \rightarrow 6/09$)

3.1.3. Comparaison des performances de filtration après vieillissement au chlore

La suite du test a consisté à utiliser la table de lavage de la ligne 10 sur toutes les lignes afin de faciliter l'exploitation et la comparaison des différents comportements de filtration. Le temps de filtration net pour toutes les lignes a été de 19 heures par jour pour un volume filtré net de 1,8 m³ m⁻² j⁻¹. Chaque module a démarré cette phase 2 dans les mêmes conditions de filtration et de lavage mais avec des modules ayant été plus ou moins exposés au chlore. L'exposition des modules au chlore de chaque ligne est de 222, 1335, 1157 et 6230 mg L⁻¹ h respectivement pour les lignes 10, 20, 30, 40.

La Figure 11 présente l'évolution de la perméabilité entre les différentes lignes au cours du temps. Une forte chute de perméabilité est observée le 23/09 pour la ligne 40. Cette chute brutale de la perméabilité est due à un lavage chimique à la soude (CLC2) non suivi par un lavage acide (CLC3). Durant le lavage à la soude, le pH augmente à pH 12 entrainant une précipitation des carbonates à la surface de la membrane. Du fait d'un dysfonctionnement du lavage CLC3, les carbonates précipités n'ont pas pu être éliminés et la perméabilité des membranes de la ligne 40 est restée par la suite très basse à environ 275 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹. Ainsi, seuls les résultats avant ce dysfonctionnement seront pris en compte pour la ligne 40 lors de ce test 2.

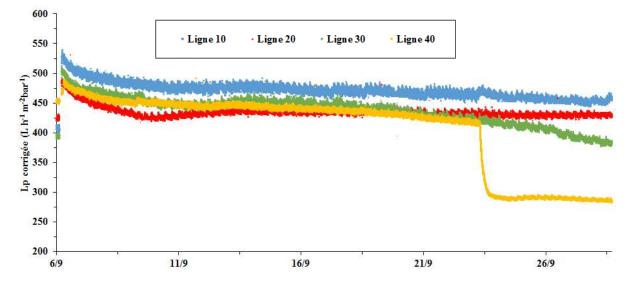


Figure 11. Evolution de la perméabilité durant la phase 2 de l'essai

La Figure 12 montre l'évolution de l'inverse de la perméabilité en fonction du temps de filtration net. De manière générale, il n'est pas observé de baisse significative de la perméabilité sur la ligne 10 contrairement aux lignes 30 et 40 qui présentent des performances de filtration similaires. Les VFC déterminés sur les lignes 30 et 40 sont de 11,7 m³ m⁻², valeurs identiques aux VFC déterminés pour la ligne 30 au cours de la première phase. Les α des deux lignes sont de 0,02 m⁻¹ h⁻¹.

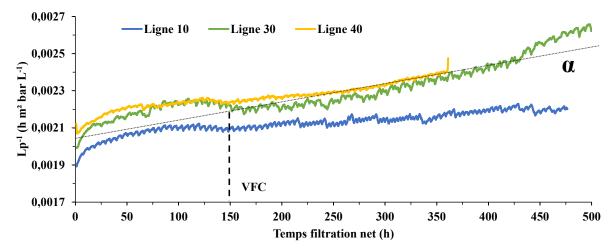


Figure 12. Evolution de l'inverse de la perméabilité en fonction du volume filtré net pour les lignes 10, 30 et 40 après la phase de vieillissement

Ce deuxième test permet de confirmer l'impact des lavages au chlore sur les performances de filtration des membranes PES/PVP. Il n'a pas été noté de modification des performances de filtration de la ligne 10, c'est-à-dire pour des valeurs de $C.t \leq 350$ mg L^{-1} h. En revanche, des modules plus fortement exposés au chlore comme les lignes 30 et 40 sont plus sensibles au colmatage irréversible. A l'issue de ce test, les valeurs de C.t des lignes 30 et 40 sont respectivement de 1200 et 6300 mg L^{-1} h. Les performances similaires entre les lignes 30 et 40 suggèrent que les propriétés des membranes n'évoluent plus pour des $C.t \geq 1000$ mg L^{-1} h soit 1 an de fonctionnement en conditions usine. Ces résultats à l'échelle pilote confirment les résultats de la précédente étude réalisée sur pilote de laboratoire qui montraient une augmentation de la perméabilité pour des C.t compris entre 500 et 1000 mg L^{-1} h et une perméabilité constante pour des $C.t \geq 1000$ mg L^{-1} h.

En parallèle, un essai a été réalisé en fin d'étude pour expliquer l'absence de colmatage de la ligne 20. La seule différence observée sur cette ligne est l'absence d'agitation de la cuve d'alimentation en mode automatique liée à une erreur de programmation par le concepteur du pilote. Un essai a donc été réalisé pour évaluer l'impact de l'agitation sur les performances de filtration des membranes. Pour ce test, les modules utilisés lors de la mise en route ont été remontés sur le pilote.

3.1.4. Impact de l'agitation des cuves d'alimentation

Un essai a été réalisé en coupant l'agitation des cuves 20 et 40 ; l'agitation étant maintenue sur les lignes 10 et 30. Le protocole de filtration est identique sur les 4 lignes et détaillé en section 2.2.

La Figure 13 montre l'évolution de la perméabilité corrigée à 20°C au cours de la filtration. Après un mois de filtration, les perméabilités des lignes 20 et 40 ont très peu évoluées contrairement aux lignes 10 et 30 où l'agitation de la cuve a été maintenue en continu. Un colmatage irréversible est observé pour les lignes 10 et 30 après respectivement 5 et 9 jours de filtration.

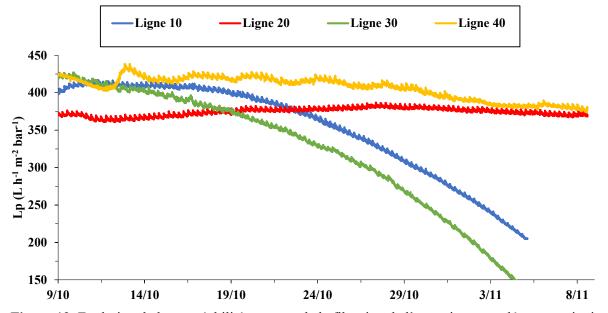


Figure 13. Evolution de la perméabilité au cours de la filtration de l'eau microcoagulée sous agitation (ligne 10 et 30) et sans agitation des cuves d'alimentation (ligne 20 et 40)

Ces résultats confirment l'hypothèse évoquant l'absence d'agitation pour expliquer les perméabilités constantes de la ligne 20.

Les flocs ont en partie décanté dans la cuve sans agitation. Ils n'ont pas été déstabilisés et ont pu être retenus par le préfiltre ou éliminés plus facilement lors des rétrolavages (Kimura *et al.*, 2004a ; Chen *et al.*, 2007). A l'inverse, l'agitation de la cuve d'alimentation a certainement contribué à augmenter les

phénomènes de colmatage en réduisant la taille des flocs rendant les préfiltres et les rétrolavages moins efficaces.

En complément des tests de filtration, une autopsie membranaire a été réalisée sur les 4 modules.

3.2. Autopsie membranaire

Les fibres ont été récupérées puis conservées sous bisulfite en chambre froide à 4°C pendant 5 jours avant d'être autopsiées. La Figure 14 montre que les fibres de chaque module ont un aspect visuel très différent. La ligne 20 est blanche comme une membrane neuve, tandis que les 3 autres modules sont de couleur orange caractéristique de la présence de fer ferrique. De plus, le module 40, le plus exposé au chlore, présente une couleur orangée plus prononcée que les lignes 10 et 30.

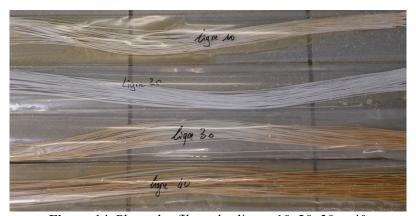


Figure 14. Photo des fibres des lignes 10, 20, 30 et 40

Les dépôts ont ensuite été retirés par ultrasons. La fraction inorganique des dépôts a été analysée par ICP-OES et la fraction organique par Pyrolyse/GC/MS.

Les Tableaux 8 et 9 donnent les masses de dépôt en mg de matière sèche (MS) par cm de fibres pour les quatre lignes en partie haute (H) et basse (B) des fibres. Les résultats montrent que la ligne 40 a les masses de dépôt les plus élevées avec 5,1 et 5,5 mg MS / cm_{fibre}, respectivement pour le haut et le bas du module alors que la ligne 20 présente les plus faibles masses soit 2,6 et 2,7 mg MS / cm_{fibre} respectivement pour le haut et le bas.

De plus, la quantité de dépôt est plus importante sur le haut des modules pour les lignes 30 et 40 comparé au bas. Inversement, les lignes 10 et 20 ne montrent pas de différence significative entre le haut et le bas du module.

Ces résultats corroborent les observations obtenues lors du test de filtration. En effet, la ligne 40 présente les masses de dépôt les plus importantes et les diminutions de perméabilité les plus fortes. De plus, la différence entre le bas et le haut des modules peut être due à la configuration du pilote. L'alimentation durant la filtration et les lavages chimiques (ex : CLC3+) est effectuées par le bas des modules. Par conséquence, les contraintes de cisaillement durant l'opération sont toujours plus fortes sur le bas des modules que sur le haut, ce qui implique une accumulation de matière sur le haut des modules.

Tableau 8. Masse des dépôts récupérés par sonication sur les quatre lignes partie basse

	Ligne 10 B	Ligne 20 B	Ligne 30 B	Ligne 40 B
Masse de dépôt (mg MS/cm _{fibre})	$3,5 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,08$	3.8 ± 0.3	$5,1 \pm 1,3$

Tableau 9. Masse des dépôts récupérés par sonication sur les quatre lignes partie haute

	Ligne 10 H	Ligne 20 H	Ligne 30 H	Ligne 40 H
Masse de dépôt (mg MS/ cm _{fibre})	$3,5 \pm 0,03$	$2,7 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,5$	$5,5 \pm 1,2$

Les résultats de l'analyse des métaux par ICP-OES des dépôts minéralisés sont résumés dans les Tableaux 10 et 11. Les résultats montrent que le dépôt de la ligne 40, la plus exposée au chlore, a une teneur en fer beaucoup plus importante que les dépôts des trois autres lignes, ce qui confirme l'origine de la coloration jaune orangée. De manière générale, ces analyses montrent également une plus grande quantité de fer dans la partie haute des fibres avec par exemple 7,67 mg Fe / g MS en partie basse pour la ligne 40 contre 40,5 mg Fe / g MS pour cette même ligne en partie haute. La ligne 20 a les plus faibles teneurs en fer. Les lignes 10 et 30 ont des teneurs en fer comparables comprises entre 4,1 et 6,4 mg Fe / g MS.

Les concentrations en calcium sont également très importantes comprises entre 60 et 453 mg Ca / g MS pour la ligne 40. Il est possible de remarquer qu'une forte variation des concentrations sur la ligne 40 est observée entre le bas et le haut du module. Cette forte concentration en calcium est expliquée par le dysfonctionnement des lavages chimiques intervenu le 23/09 (Figure 12) et ayant conduit à la précipitation des carbonates.

Tableau 10. Teneurs moyennes en métaux du dépôt (mg / g MS)

	Ligne 10 B	Ligne 20 B	Ligne 30 B	Ligne 40B
mg fer / g MS	4,1	3,2	4,3	7,67
mg Ca / g MS	142	0	244	61

Tableau 11. Teneurs moyennes en métaux du dépôt (mg / g MS)

	Ligne 10 H	Ligne 20 H	Ligne 30 H	Ligne 40 H
mg fer / g MS	4,7	2,9	6,4	40,5
mg Ca / g MS	140	0	302	453

L'analyse des pyrochromatogrammes des dépôts obtenus par Pyrolyse/GC/MS ne permet pas de démontrer la présence de matières organiques dans les membranes autopsiées (Figure III-B.1 en annexe). Ainsi, il peut être conclu que ces dépôts sont essentiellement constitués de composés inorganiques (essentiellement Fer et Calcium). Ces résultats montrent que le colmatage organique est beaucoup plus lent que le colmatage lié aux prétraitements et que durant un essai de 4 mois, la part organique dans le dépôt ne joue pas de rôle majeur dans le colmatage. Ainsi, en utilisant et en comparant ces résultats à ceux obtenus sur le module usine DWTP (chapitre III - partie A), le colmatage provenant des prétraitements semble très rapide et fortement influencé par les conditions de lavages.

Des analyses ATR-FTIR des parties haute et basse des fibres ont été réalisées après nettoyage du dépôt à l'aide d'un coton-tige. Aucune différence significative entre le haut et le bas des modules n'a été observée. La Figure 15 présente les spectres IR obtenus pour la partie basse des fibres des quatre lignes. Le Tableau 12 donne l'origine des principales bandes infrarouges d'après la littérature (Fontyn *et al.*, 1991; Bolong *et al.*, 2009; Yadav *et al.*, 2009). La majorité des bandes correspond aux énergies des liaisons C=C et C-H des noyaux aromatiques et à la fonction sulfone du PES. La bande centrée à 1650 cm⁻¹ correspond à l'énergie de vibration d'élongation de la liaison C=O de la PVP (Hassouna *et al.*, 2009; Bolong *et al.*, 2009).

Tableau 12. Origine des principales bandes IR de la membrane PES/PVP

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Type de liaison
1650	υC=O (PVP)
1576	υC=C (aromatique)
1484	υC=C (aromatique)
1320	vSO_2
1296	${ m \upsilon SO_2}$
1152	υC-O-C Aliphatique saturé
1147	υSO ₂ Vibration élongation
1040	vSO_3H
830	υC-H aromatique (benzène disubstitué)
700	υC-H aromatique (benzène disubstitué)

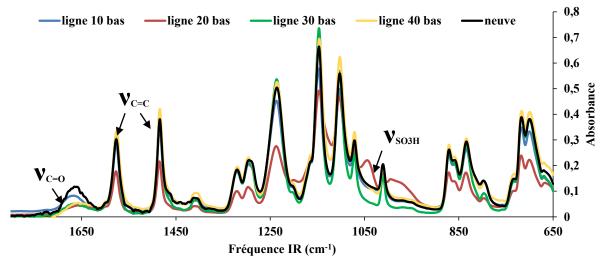


Figure 15. Spectres infrarouge obtenus par ATR-FTIR de la surface interne des membranes des lignes 10, 20, 30 et 40 après la phase de vieillissement au chlore

La Figure 15 montre que les spectres des différentes membranes sont globalement proches de celui de la membrane neuve à l'exception de la ligne 20 qui montre une forte diminution de l'ensemble des bandes caractéristiques du PES. Ces diminutions ont été confirmées en partie haute du module. Elles s'accompagnent de l'apparition d'un pic à 1040 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons SO₃H (Fontyn *et al.*, 1991). Yadav *et al.* (2009) ont également observé ces modifications du spectre IR d'une membrane PES/PVP à des pH de 9 et 12 en présence de chlore. La formation des fonctions sulfoniques s'explique par la scission des chaînes PES par l'action du chlore. Le chlore semble avoir eu plus d'effet sur la ligne 20, malgré un C.t plus faible que sur la ligne 40. Ce résultat s'explique vraisemblablement par l'absence de dépôt. Sur les autres lignes, le dépôt à la surface de la membrane contribue à consommer le chlore par réactions avec les traces de matières organiques et avec les particules fines de charbon actif.

Par ailleurs, les résultats de la Figure 15 montrent aussi que la bande à 1650 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C=O du PVP a disparu sur les membranes des lignes 20, 30 et 40. Cette bande persiste seulement sur la ligne 10 c'est-à-dire pour un C.t plus faible d'environ 300 mg L⁻¹ h. Ces résultats confirment les résultats obtenus sur le pilote de laboratoire, c'est-à-dire que le PVP est partiellement dégradé pour des C.t < 500 mg L⁻¹ h. De plus, un C.t de 1200 mg L⁻¹ h correspondant à une année de fonctionnement sur usine, est suffisant pour éliminer complètement le signal du PVP des membranes.

En complément de ces essais, des tests de résistance mécanique (i.e. test de traction et d'éclatement) ont été réalisés par le CIRSEE sur chaque module. Les différents lavages chimiques peuvent influencer la résistance mécanique des matériaux membranaires (Arkhangelsky *et al.*, 2007a&b; Prulho *et al.*, 2013; Regula *et al.*, 2013).

Un premier test de traction a été réalisé sur les parties haute et basse des différentes fibres. Ce test permet de déterminer une perte de force à la rupture et une perte d'allongement à la rupture. Les résultats des tests de traction sont regroupés dans le Tableau III-B.1 en annexe.

La Figure 16 présente les résultats de perte de force à la rupture (moyennes et écarts types calculés à partir des résultats entre les parties hautes et basses des fibres) par rapport à la membrane neuve (droite rouge en pointillé sur la Figure 18). Les résultats montrent que les différents fibres ne présentent pas de perte de force à la rupture par rapport à la membrane neuve. La plus forte variation est observée sur la ligne 30 avec une perte de 8% par rapport à la fibre neuve. L'action du chlore n'entraine pas de perte de force à la rupture pour des temps équivalents de fonctionnement usine allant jusqu'à 5 années.

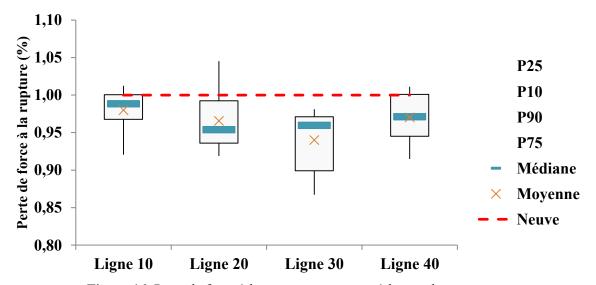


Figure 16. Perte de force à la rupture par rapport à la membrane neuve

Les résultats du second test de traction sont présentés à la Figure 17. Contrairement aux résultats de force à la rupture, les allongements à la rupture sont plus importantes sur les lignes 20, 30 et 40. Une diminution des résistances à l'allongement allant jusqu'à 25% en moyenne par rapport à la membrane neuve est observée sur la ligne 30. La ligne 20 présente une perte d'allongement à la rupture similaire à la ligne 30 malgré les observations en infrarouge montrant une dégradation du PES plus forte sur la ligne 20. Les observations par ATR-FTIR se limitent à la surface de la membrane et ne préjugent pas des propriétés mécaniques de l'ensemble de la fibre. Les résultats montrent une perte moins importante de 10 à 15% pour la ligne 40. La masse de dépôt sur cette ligne a pu limiter l'action du chlore. En conclusion, l'action du chlore à long terme entraine une fragilisation de la fibre.

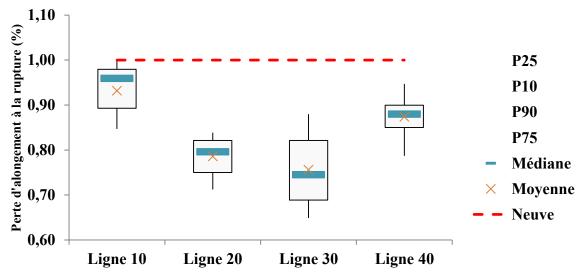


Figure 17. Perte d'allongement à la rupture par rapport à la membrane neuve

Les résultats du second test de résistance mécanique concernant la pression d'éclatement sont présentés dans le Tableau en annexe (Tableau III-B.2). Les résultats de pression d'éclatement des lignes 10, 20, 30 et 40 sont compris entre 17,2 et 18,2 bars. Ils ne sont pas significativement différents de la valeur de 17,0 bars obtenue pour les membranes neuves. Comme pour le test de force à la rupture, le vieillissement au chlore dans nos conditions ne semble pas avoir entrainé de modifications des propriétés mécaniques des membranes sur une durée de test de 4 mois.

Par conséquent les résultats présentés ici montrent que dans des conditions plus réalistes de vieillissement au chlore, l'impact du chlore sur les modifications physiques de la membrane n'est pas aussi évident que les résultats obtenus par les précédentes études (Arkhangelsky *et al.*, 2007a ; Regula *et al.*, 2013 ; Prulho *et al.*, 2013). Dans ces études, les concentrations en chlore utilisées sont généralement supérieures aux recommandations du constructeur ([Cl₂] < 100 mg L⁻¹). La dégradation de la membrane dans ces conditions extrêmes n'est donc pas représentative d'un vieillissement normal retrouvé sur une usine. Comme le montre les travaux réalisés dans cette thèse, il semble difficile de relier complètement les résistances mécaniques des membranes à l'exposition au chlore. Cependant, le chlore a un impact clair sur la sensibilité au colmatage des membranes.

Cette dernière phase du test a donc permis de mettre en évidence que le colmatage des membranes est essentiellement minéral avec une forte concentration en fer, notamment sur la partie haute des fibres. Ce vieillissement entraine la dégradation totale du PVP pour les lignes 20, 30 et 40 et même une dégradation du PES dans le cas de la ligne 20 où aucun dépôt n'a pu limiter l'action du chlore. Cette modification chimique de la membrane n'est cependant pas accompagnée d'une modification des résistances mécaniques des membranes comme généralement observé dans la littérature.

Les modifications physiques semblent principalement dues à une usure normale de la membrane après un certain temps de filtration (sous l'action hydraulique des rétrolavages), le chlore n'augmentant que légèrement cette dégradation.

4. CONCLUSION

Cette étude réalisée à l'échelle semi-industrielle sur l'eau microcoagulée de l'usine de l'Haÿ-les-Roses a confirmé que l'exposition au chlore rend les membranes plus sensibles au phénomène de colmatage. Les doses de chlore et les expositions en termes de C.t utilisées sur le pilote correspondent à des valeurs cumulées sur usine au bout de 5 ans. Cette étude confirme les résultats de l'étude à l'échelle laboratoire de la partie A. L'autopsie membranaire a également confirmé que les baisses de performance sont associées à une perte de PVP pour des C.t > à 300 mg L⁻¹ h. Les tests mécaniques montrent seulement une perte de l'allongement à la rupture pour les fibres exposées au chlore.

Ces résultats montrent que les modifications des membranes de l'usine de l'Haÿ-les-Roses se sont produites par action du chlore pendant les deux premières années d'exploitation. Le chlore agit essentiellement sur les teneurs en PVP du matériau. Il modifie les propriétés de surface mais modifie peu la résistance mécanique des fibres. Ces modifications des propriétés de surface sont à l'origine des problèmes de colmatage rencontrés depuis sur l'usine et qui trouvent également leur origine dans les réactifs utilisés lors des prétraitements (e.g. flocs d'hydroxyde ferrique). Les résultats de cette étude indiquent également que les propriétés de surface n'évoluent plus après la disparition du PVP. Une limitation des lavages au chlore à un lavage par jour au lieu de quatre aurait permis de réduire le vieillissement prématuré des membranes et aurait amélioré l'exploitation de l'usine.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Les travaux menés au cours de cette thèse ont permis de mettre en évidence la complexité des phénomènes de colmatage rencontrés sur des usines de production d'eau potable mettant en œuvre des membranes d'ultrafiltration. La bonne conduite des procédés nécessite ainsi de prendre en compte plusieurs paramètres pour limiter le colmatage comme : le choix de la ressource, l'utilisation de prétraitements optimisés et adaptés, les cycles et conditions de production, le décolmatage par rétrolavage et lavage chimique. L'étude de ces paramètres a été réalisée sur deux usines de production d'eau potable exploitées par la société Eau de Paris : l'usine de St Cloud (100 000 m³/jour, procédé CRISTAL®) et l'usine de L'Hay-les-Roses (150 000 m³/jour, procédé OPALINE™).

Impact de l'origine et de la qualité de la ressource sur les performances de membrane d'ultrafiltration fibre creuse en acétate de cellulose : Description et prédiction d'épisodes de colmatage.

Les eaux de la source de la Vigne, situées entre Rueil la Gadelière et la région de Dreux (28, France), prélevées mensuellement durant l'année 2011-2012, ont été analysées en termes de paramètres globaux (turbidité, COT, pH, conductivité) et de paramètres spécifiques de la MON (fluorescence 3D) puis les eaux ont été filtrées sur un pilote de laboratoire équipé de membranes fibre creuse en acétate de cellulose. L'analyse physico-chimique des différentes ressources a permis de mettre en évidence une forte influence de la pluviométrie sur l'évolution de la qualité de la ressource et notamment des paramètres liés à la MON comme les composantes de fluorescence identifiées par PARAFAC. Une analyse par composante principale réalisée sur la totalité des prélèvements montre que les paramètres de suivi les plus représentatifs de la variabilité de la ressource sont les composantes liées aux substances humiques et protéiques. Cette observation est confortée par les données du BRGM indiquant que la région présente un risque d'inondation des sédiments non négligeable. Ainsi, durant les épisodes de forte pluviométrie, le lessivage des sols implique une contamination des nappes par les matières organiques.

Le protocole de filtration a permis la détermination des volumes filtrés critiques et des vitesses de colmatage irréversible pour chaque ressource en eau. Ainsi, le classement du pouvoir colmatant des sources étudiées du plus important au plus faible est : Rivière > Nouvet > Erigny > Graviers > Foisys. Finalement un modèle de prédiction des vitesses de colmatage par régression linéaire multiple a été établi à partir des composantes organiques obtenues après traitement PARAFAC. La relation ainsi obtenue montre que la vitesse de colmatage irréversible est fortement liée aux composantes humique et microbienne.

Au travers des résultats de cette étude, la mesure de la fluorescence en ligne peut être un outil intéressant pour évaluer le pouvoir colmatant des eaux souterraines et optimiser le choix de la ressource en eau.

Etude de l'influence des prétraitements et des lavages chimiques sur les performances de membranes d'ultrafiltration fibre creuse en PES/PVP. Autopsie membranaire et étude sur pilote de filtration à l'échelle laboratoire et semi-industrielle

Les résultats d'autopsie des membranes d'un module usine utilisé pendant 5 ans sur l'usine de l'Haÿ-les-Roses montrent que les membranes sont fortement impactés par les prétraitements utilisés en amont de l'étape d'ultrafiltration. L'analyse du dépôt présent sur cette membrane révèle la présence de fer (5 mg Fe / g dépôt), de polymère AN905 et de CAP utilisés lors de la coagulation/floculation en amont des membranes d'ultrafiltration. Les résultats d'autopsie ont également permis de mettre en évidence une modification des membranes et notamment l'absence de PVP à la surface des membranes.

La comparaison des performances de filtration des membranes neuves et usine sur un pilote de laboratoire montre des comportements très différents. En effet, quelle que soit la suspension filtrée, les membranes usine montrent une sensibilité accrue au colmatage. La situation la plus défavorable lors de l'utilisation des membranes usines a été obtenue lors de la filtration d'une eau dopée avec 20 mg L⁻¹ de CAP et 1 mg L⁻¹ de polymère AN905.

Cette sensibilité peut être attribuée aux interactions entre le dépôt et les matières en suspension (colloïdes, flocs, fines de charbon actif) présentent dans l'eau filtrée ainsi qu'à une modification des propriétés d'adsorption de la membrane par les lavages chimiques pendant les 5 ans d'exploitation.

Les résultats de vieillissement accéléré du matériau membranaire des membranes natives par rétrolavage chloré confirment la forte action du chlore sur les membranes en PES/PVP et notamment sur l'agent hydrophile PVP. Les conditions les plus défavorables ont été obtenues lors d'un rétrolavage au chlore à 15 mg _{Cl2} L⁻¹ pour un pH de 8 et des C t compris entre 500 et 1440 mg L⁻¹ h. Ainsi, la disparition du PVP, observée par analyse ATR-FTIR, à la surface du matériau membranaire a pour première conséquence une augmentation de la perméabilité à l'eau des membranes. L'action d'une solution de chlore dans ces conditions a également pour conséquence d'augmenter la sensibilité au colmatage des membranes ainsi modifiées.

De plus, cette étude a permis de montrer, à l'échelle laboratoire, que la dégradation du polymère membranaire est plus rapide par rétrolavage au chlore (i.e. conditions de fonctionnement d'une usine) que lors d'un vieillissement réalisé en statique (i.e. par trempage, représentatif d'un nettoyage en place). En effet, l'action des forces convectives durant le rétrolavage peut améliorer la pénétration du chlore au sein de la membrane, ce qui a pour conséquence de favoriser son action sur le PVP et ainsi conduire à une dégradation ou une disparition plus importante du PVP. De plus, il a été montré que la présence de fer ferrique (à pH 8) accélèrerait cette dégradation/disparition. Il est peu probable que cette accélération soit associée à la formation de radicaux hydroxyles contrairement à l'hypothèse communément utilisée en littérature. L'hypothèse avancée dans ce travail est que l'hydroxyde de fer agit comme un acide de Lewis et de Brönsted en polarisant la molécule de PVP et/ou l'acide hypochloreux. Cette hypothèse nécessiterait une étude plus fondamentale pour être validée.

Une étude a été réalisée sur un pilote de filtration à l'échelle semi-industrielle sur l'eau microcoagulée de l'usine de l'Haÿ-les-Roses. Cette étude confirme que les membranes sont plus sensibles au phénomène de colmatage après une exposition au chlore. Les résultats de l'étude à l'échelle laboratoire et notamment les pertes de performances des membranes pour des C.t compris entre 350 et 1000 mg L⁻¹ h ont été validés à l'échelle semi-industrielle. Dans les conditions expérimentales choisies pour ce test pilote, il apparait clairement qu'un module exposé au chlore avec des C.t moyens journalier de 13 à 70 mg L⁻¹ h est plus sensible au colmatage. Cependant, après l'élimination complète du PVP (pour un C.t supérieur à 1000 mg L⁻¹ h), les performances de filtration ne semblent plus être modifiées. De plus,

Conclusion

l'autopsie des modules utilisés lors du test de vieillissement a montré que la quantité de fer accumulée sur les membranes est directement liée à l'exposition au chlore. Plus un module a été exposé au chlore plus la quantité de fer accumulée est importante.

En revanche, le vieillissement dynamique des membranes n'a pas permis de mettre en évidence une modification des propriétés mécaniques des membranes contrairement aux études réalisées par trempage retrouvées dans la littérature. En effet, les tests mécaniques montrent seulement une perte de l'allongement à la rupture pour les modules les plus exposés au chlore.

Au travers des résultats de cette étude, il semble donc nécessaire de limiter le nombre de lavages au chlore sur l'usine de l'Haÿ-les-Roses et de plutôt privilégier des rétrolavages au perméat et des lavages chimiques acide pour éliminer les hydroxydes métalliques.

Perspectives

A l'issue de ce travail, différentes perspectives sont envisagées afin d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes de colmatage dans des conditions de fonctionnement d'une usine de production d'eau potable.

Il serait notamment intéressant de vérifier le modèle de prédiction établi dans le chapitre II sur une nouvelle année de prélèvement des mêmes sources mais également d'évaluer si ce modèle peut être utilisé pour d'autres ressources présentant, par exemple, un contexte géologique différent.

L'évaluation du pouvoir colmatant des eaux pourrait être également amélioré par l'utilisation d'un modèle phénoménologique permettant de décrire les variations exponentielles du colmatage.

Le protocole de filtration utilisé pour évaluer le pouvoir colmatant des eaux pourrait être étendu à d'autres types de membrane et ainsi évaluer les propriétés des membranes sur le colmatage.

La poursuite des études sur l'impact des lavages au chlore sur les membranes en PES/PVP devra se focaliser sur la détermination :

- des mécanismes de dégradation des membranes en PES/PVP par le chlore seul et en présence de fer ferrique.
- des conditions de lavage au chlore permettant de préserver les performances de filtration au cours de la durée de vie des membranes.

Il serait également intéressant d'étendre l'impact des vieillissements dynamiques au chlore à d'autres types de matériaux membranaires.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- Abia, L., Armesto, X.L., Canle, M.L., García, M.V., Santaballa, J.A., 1998. Oxidation of aliphatic amines by aqueous chlorine. Tetrahedron 54, 521–530.
- Abrahamse, A.J., Lipreau, C., Li, S., Heijman, S.G.J., 2008. Removal of divalent cations reduces fouling of ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science 323, 153–158.
- Acero, J.L., Rodriguez, E., Meriluoto, J., 2005. Kinetics of reactions between chlorine and the cyanobacterial toxins microcystins. Water Research 39, 1628–1638.
- Acero, J.L., Javier Benitez, F., Real, F.J., Teva, F., 2012. Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. Chemical Engineering Journal 210, 1–8.
- Adham, S.S., Snoeyink, V.L., Clark, M.M., Bersillon, J.-L., 1991. Predicting and Verifying Organics Removal by PAC in an Ultrafiltration System (PDF). Journal American Water Works Association 83, 81–91.
- Adham, S., Chiu, K.-P., Gramith, K. and Oppenheimer, J. 2005. Development of a Microfiltration and Ultrafiltration Knowledge Base, Denver, Co.: American Water Works Association.
- Aguilar, M.I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., Ortuño, J.F., Meseguer, V., Fuentes, A., 2005. Improvement of coagulation–flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid. Chemosphere 58, 47–56.
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Thorn, K.A., Thurman, E.M., 1992. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. Organic Geochemistry 18, 567–573.
- Aimar, P., Howell, J.A., 1989. Effects of concentration boundary layer development on the flux limitations in ultrafiltration. Chemical Engineering Research and Design 67, 255–261.
- Al-Amoudi, A., Lovitt, R.W., 2007. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. Journal of Membrane Science 303, 4–28.
- Al Malek, S.A., Abu Seman, M.N., Johnson, D., Hilal, N., 2012. Formation and characterization of polyethersulfone membranes using different concentrations of polyvinylpyrrolidone. Desalination 288, 31–39.
- Alberts, J.J., Takács, M., 2004. Comparison of the natural fluorescence distribution among size fractions of terrestrial fulvic and humic acids and aquatic natural organic matter. Organic Geochemistry 35, 1141–1149.
- Amy, G., Cho, J., 1999. Interactions between natural organic matter (NOM) and membranes: Rejection and fouling. Water Science and Technology 40, 131–139.
- Amy, G., 2008. Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes. Desalination 231, 44–51.

- Aptel, P., Buckley, C.A., 1996. Categories of membrane operation. in: Water treatment membrane processes. Mallevialle J, Odendaal, PE, Wiesner MR, editors. New York: McGraw-Hill.
- AQUASOURCE Module Integrity Control and Repairing requirements, 2009, document technique, DCT-004-0.
- Arrêté du 11 janvier 2007, relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine. Journal Officiel de la République Française. http://nosobase.chu-lyon.fr/Reglementation/2007/Arrete/110107bis.pdf
- Arkhangelsky, E., Kuzmenko, D., Gitis, V., 2007a. Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes. Journal of Membrane Science 305, 176–184.
- Arkhangelsky, E., Kuzmenko, D., Gitis, N.V., Vinogradov, M., Kuiry, S., Gitis, V., 2007b. Hypochlorite Cleaning Causes Degradation of Polymer Membranes. Tribol Lett 28, 109–116.
- Arkhangelsky, E., Goren, U., Gitis, V., 2008. Retention of organic matter by cellulose acetate membranes cleaned with hypochlorite. Desalination 223, 97–105.
- Armesto, X.L., Canle L, M., Fernández, M.I., García, M.V., Santaballa, J.A., 2000. First Steps in the Oxidation of Sulfur-Containing Amino Acids by Hypohalogenation: Very Fast Generation of Intermediate Sulfenyl Halides and Halosulfonium Cations. Tetrahedron 56, 1103–1109.
- Arotsky, J., Symons, M.C.R., 1962. Halogen cations. Quarterly Reviews, Chemical *Society* 16, 282–297.
- Ayache, C., Pidou, M., Croué, J.P., Labanowski, J., Poussade, Y., Tazi-Pain, A., Keller, J., Gernjak, W., 2013. Impact of effluent organic matter on low-pressure membrane fouling in tertiary treatment. Water Research 47, 2633–2642.
- Bacchin, P., Aimar, P., Sanchez, V., 1995. Model for colloidal fouling of membranes. American Institute of Chemical Engineers Journal 41, 368–376.
- Bacchin, P., Aimar, P., Field, R.W., 2006. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. Journal of Membrane Science 281, 42–69.
- Baghoth, S.A., Sharma, S.K., Amy, G.L., 2011. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation–emission matrices and PARAFAC. Water Research 45, 797–809.
- Baker, A., Genty, D., 1999. Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. Journal of Hydrology 217, 19–34.
- Baker, A., Tipping, E., Thacker, S.A., Gondar, D., 2008. Relating dissolved organic matter fluorescence and functional properties. Chemosphere 73, 1765–1772.
- Barbot, E., Moustier, S., Bottero, J.Y., Moulin, P., 2008. Coagulation and ultrafiltration: Understanding of the key parameters of the hybrid process. Journal of Membrane Science 325, 520–527.
- Bégoin, L., Rabiller-Baudry, M., Chaufer, B., Hautbois, M.-C., Doneva, T., 2006. Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration. Desalination 192, 25–39.

- Belfer, S., Fainchtain, R., Purinson, Y., Kedem, O., 2000. Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled. Journal of Membrane Science 172, 113–124.
- Benavente, J., Vázquez, M.I., 2004. Effect of age and chemical treatments on characteristic parameters for active and porous sublayers of polymeric composite membranes. Journal of Colloid and Interface Science 273, 547–555.
- Bengraïne, K., Marhaba, T.F., 2003. Using principal component analysis to monitor spatial and temporal changes in water quality. Journal of Hazardous Materials 100, 179–195.
- Bessiere, Y., Abidine, N., Bacchin, P., 2005. Low fouling conditions in dead-end filtration: Evidence for a critical filtered volume and interpretation using critical osmotic pressure. Journal of Membrane Science 264, 37–47.
- Bessiere, Y., Guigui, C., Remize, P.J., Cabassud, C., 2009. Coupling air-assisted backwash and rinsing steps: a new way to improve ultrafiltration process operation for inside-out hollow fibre modules. Desalination 240, 71–77.
- Bhattacharjee, S., Johnston, G.M., 2002. A Model of Membrane Fouling by Salt Precipitation from Multicomponent Ionic Mixtures in Crossflow Nanofiltration. Environmental Engineering Science 19, 399–412.
- Biber, M.V., Gülaçar, F.O., Buffle, J., 1996. Seasonal Variations in Principal Groups of Organic Matter in a Eutrophic Lake Using Pyrolysis/GC/MS. Environmental Science and Technology 30, 3501–3507.
- Bieroza, M., Baker, A., Bridgeman, J., 2012. Exploratory analysis of excitation–emission matrix fluorescence spectra with self-organizing maps—A tutorial. Education for Chemical Engineers 7, 22–31.
- Boerlage, S.F.E., Kennedy, M.D., Dickson, M.R., El-Hodali, D.E.Y., Schippers, J.C., 2002. The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane. Journal of Membrane Science 197, 1–21.
- Boerlage, S.F.E., Kennedy, M.D., Aniye, M.P., Abogrean, E., Tarawneh, Z.S., Schippers, J.C., 2003. The MFI-UF as a water quality test and monitor. Journal of Membrane Science 211, 271–289.
- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Rana, D., Matsuura, T., 2009. Development and characterization of novel charged surface modification macromolecule to polyethersulfone hollow fiber membrane with polyvinylpyrrolidone and water. Journal of Membrane Science 331, 40–49.
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S., 2001. Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for natural organic matter removal. Water Research 35, 2669–2676.
- Bolto, B., Gregory, J., 2007. Organic polyelectrolytes in water treatment. Water Research 41, 2301–2324.

- Borisover, M., Laor, Y., Parparov, A., Bukhanovsky, N., Lado, M., 2009. Spatial and seasonal patterns of fluorescent organic matter in Lake Kinneret (Sea of Galilee) and its catchment basin. Water Research 43, 3104–3116.
- Bourgeous, K.N., Darby, J.L., Tchobanoglous, G., 2001. Ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness. Water Research 35, 77–90.
- Bowen, W.R., Jenner, F., 1995. Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review. Advances in Colloid and Interface Science 56, 141–200.
- Brodnjak-Vončina, D., Dobčnik, D., Novič, M., Zupan, J., 2002. Chemometrics characterisation of the quality of river water. Analytica Chimica Acta 462, 87–100.
- BRGM, http://infoterre.brgm.fr/
- Bruchet, A., Rousseau, C., Mallevialle, J., 1990. Pyrolysis-GC-MS for investigating high-molecular-weight THM precursors and other refractory organics. Journal American Water Works Association 82, 66–74.
- Buffle, J., Deladoey, P., Haerdi, W., 1978. The use of ultrafiltration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters. Analytica Chimica Acta 101, 339–357.
- Campinas, M., Rosa, M.J., 2010. Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems. Water Research 44, 1636–1644.
- Campos, C., Mariñas, B.J., Snoeyink, V.L., Baudin, I., Michel Laîné, J., 1998. Adsorption of trace organic compounds in CRISTAL® processes. Desalination 117, 265–271.
- Causserand, C., Rouaix, S., Lafaille, J.-P., Aimar, P., 2006. Degradation of polysulfone membranes due to contact with bleaching solution. Desalination 199, 70–72.
- Causserand, C., Rouaix, S., Lafaille, J.-P., Aimar, P., 2008. Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: Role of radical oxidation and of some dissolved metal ions. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 47, 48–56.
- Chang, J.-S., Abu-Orf, M., Dentel, S.K., 2005. Alkylamine odors from degradation of flocculant polymers in sludges. Water Research 39, 3369–3375.
- Chen, J., LeBoeuf, E.J., Dai, S., Gu, B., 2003. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. Chemosphere 50, 639–647.
- Chen, Y., Dong, B.Z., Gao, N.Y., Fan, J.C., 2007. Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane. Desalination 204, 181–188.
- Chen, F., Peldszus, S., Peiris, R.H., Ruhl, A.S., Mehrez, R., Jekel, M., Legge, R.L., Huck, P.M., 2014. Pilot-scale investigation of drinking water ultrafiltration membrane fouling rates using advanced data analysis techniques. Water Research 48, 508–518.
- Cherney, D.P., Duirk, S.E., Tarr, J.C., Colette, T.W., 2006. Monitoring the speciation of aqueous free chlorine from pH 1 to 12 with Raman spectroscopy to determine the identity of potent low-pH oxidant. Applied Spectroscopy 60, 764–772.

- Chiou, J.S., Maeda, Y., Paul, D.R., 1987. Gas permeation in polyethersulfone. Journal of Applied Polymer Science 33, 1823–1828.
- Cho, M.-H., Lee, C.-H., Lee, S., 2006. Effect of flocculation conditions on membrane permeability in coagulation–microfiltration. Desalination 191, 386–396.
- Choi, Y.H., Kim, H.S., Kweon, J.H., 2008. Role of hydrophobic natural organic matter flocs on the fouling in coagulation-membrane processes. Separation and Purification Technology 62, 529–534.
- Christy, A.A., Bruchet, A., Rybacki, D., 1999. Characterization of natural organic matter by pyrolysis/GC-MS. Environment International 25, 181–189.
- Clair, T.A., Kramer, J.R., Sydor, M., Eaton, D., 1991. Concentration of aquatic dissolved organic matter by reverse osmosis. Water Research 25, 1033–1037.
- Clark, M.M., Heneghan, K.-S., 1991. Ultrafiltration of lake water for potable water production. Desalination 80, 243–249.
- Cheryan, M., 2000. Ultrafiltration Handbook. Technomic, Lancaster, USA.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. Marine Chemistry 51, 325–346.
- Collet, G., 2013. Etude et modélisation du colmatage de membrane d'ultrafiltration par des suspensions de matières organiques et de particules minerals, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
- Combe, C., Molis, E., Lucas, P., Riley, R., Clark, M.M., 1999. The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid. Journal of Membrane Science 154, 73–87.
- Costa, A.R., de Pinho, M.N., Elimelech, M., 2006. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration. Journal of Membrane Science 281, 716–725.
- Croué, J.P., Martin, B., Deguin, A., Legube, B., 1993. Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a reservoir water. Proceedings of the Natural Organic Matter in Drinking Water Workshop, Chamonix, France, 73–81.
- Croué, J.P., Debroux, J.F., Amy, G.L., Aiken, G.R., Leenheer J.A., 1999a. Natural organic matter: structural characteristics and reactive properties. in: Formation and control of disinfection by-products in drinking water, P.C Singer (Ed.), American Water Works Association, Denver, CO, 65–93.
- Croué, J.-P., Violleau, D., Bodaire, C., Legube, B., 1999b. Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin. Water Science and Technology 40, 207–214.
- Croué, J.P., Korshin, G.V., Benjamin, M.M., 2000. Characterization of Natural Organic Matter in Drinking Water Research Foundation and American Water Works Association, Denver, CO.
- De, S., Bhattacharya, P.K., 1997. Modeling of ultrafiltration process for a two-component aqueous solution of low and high (gel-forming) molecular weight solutes. Journal of Membrane Science 136, 57–69.

- Deborde, M., Von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. Water Research 42, 13–51.
- Decarolis, J., Hong, S., Taylor, J., 2001. Fouling behavior of a pilot scale inside-out hollow fiber UF membrane during dead-end filtration of tertiary wastewater. Journal of Membrane Science 191, 165–178.
- Degrémont, http://www.degremont.fr/fr/actualite/dossiers-thematiques/micropolluants-dans-l-eau-les-procedes-de-traitement/
- De Laat, J., Gallard, H., 1999. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solutions: mechanism and kinetic modelling. Environmental Science Technology 33, 2726–2732.
- Delattre, J., Rabaud, B., Bréhant, A., Glucina, K., Sollogoub, C., Thominette, F., 2012. Ageing of Hollow Fiber Membranes in Polyvinylidene Fluoride (PVDF) used in Water Treatment. Procedia Engineering 44, 764–767.
- Delgrange, N., Cabassud, C., Cabassud, M., Durand-Bourlier, L., Lainé, J.M., 1998. Neural networks for prediction of ultrafiltration transmembrane pressure application to drinking water production. Journal of Membrane Science 150, 111–123.
- Delgrange-Vincent, N., Cabassud, C., Cabassud, M., Durand-Bourlier, L., Laîné, J.M., 2000. Neural networks for long term prediction of fouling and backwash efficiency in ultrafiltration for drinking water production. Desalination 131, 353–362.
- Determann, S., Lobbes, J.M., Reuter, R., Rullkötter, J., 1998. Ultraviolet fluorescence excitation and emission spectroscopy of marine algae and bacteria. Marine Chemistry 62, 137–156.
- DIRECTIVE 98/83/CE du 03/11/98 du Conseil relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine et remplace la directive 80/778/CEE. Journal officiel des Communautés Européennes n° L330/32.
 - http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:FR:PDF
- Donlan, R.M., Costerton, J.W., 2002. Biofilms: Survival Mechanisms of Clinically Relevant Microorganisms. Clinical Microbiology Reviews 15, 167–193.
- Doré, M., 1989. In Chimie des oxydants et traitement des eaux, Paris: Tec & Doc.
- Duan, J., Gregory, J., 2003. Coagulation by hydrolysing metal salts. Advances in Colloid and Interface Science 100–102, 475–502.
- Edzwald, J.K., 1993. Coagulation in drinking water: particles, organics, and coagulants. Water Science and Technology 27, 21–35.
- Edzwald, J.K., Tobiason, J.E., 1999. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. Water Science and Technology 40, 63–70.
- Ellis, A.J., Soper, F.G., 1954. Studies of N-halogeno-compounds Part VI. The kinetics of chlorination of tertiary amines. Journal of Chemistry Society, 1750–1755.

- Fan, L., Nguyen, T., Roddick, F.A., Harris, J.L., 2008. Low-pressure membrane filtration of secondary effluent in water reuse: Pre-treatment for fouling reduction. Journal of Membrane Science 320, 135–142.
- Faust, A.D., Aly, O.M., 1983. Chemistry of Water Treatment Butterworths. Boston, 326–328.
- Fayolle, B., Verdu, J., 2005. Vieillissement Physique des Materiaux Polymeres. Dossier Techniques de l'Ingénieur n°cor108, 19p.
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B., 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling. Journal of Membrane Science 100, 259–272.
- Fiksdal, L., Leiknes, T., 2006. The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water. Journal of Membrane Science 279, 364–371.
- Filloux, E., Labanowski, J., Croué, J.P., 2012. Understanding the fouling of UF/MF hollow fibres of biologically treated wastewaters using advanced EfOM characterization and statistical tools. Bioresource Technology 118, 460–468.
- Flemming, H.-C., 2002. Biofouling in water systems cases, causes and countermeasures. Applied Microbiology and Biotechnology 59, 629–640.
- Folkes, L.K., Candeias, L.P., Wardman, P., 1995. Kinetics and Mechanisms of Hypochlorous Acid Reactions. Archives of Biochemistry and Biophysics 323, 120–126.
- Fontyn, M., van 't Riet, K., Bijsterbosch, B.H., 1991. Surface spectroscopic studies of pristine and fouled membranes part II. Method development and adsorption mechanism. Colloids and Surfaces 54, 349–362.
- Gallard, H., Von Gunten, U., 2002. Chlorination of Phenols: Kinetics and Formation of Chloroform. Environmental Science and Technology 36, 884–890.
- Gao, W., Liang, H., Ma, J., Han, M., Chen, Z., Han, Z., Li, G., 2011. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. Desalination 272, 1–8.
- Gaudichet-Maurin, E., Thominette, F., 2006. Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions. Journal of Membrane Science 282, 198–204.
- Gentry-Shields, J., Wang, A., Cory, R.M., Stewart, J.R., 2013. Determination of specific types and relative levels of QPCR inhibitors in environmental water samples using excitation–emission matrix spectroscopy and PARAFAC. Water Research 47, 3467–3476.
- Gitis, V., Haught, R.C., Clark, R.M., Gun, J., Lev, O., 2006. Nanoscale probes for the evaluation of the integrity of ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science 276, 199–207.
- Gray, S.R., Ritchie, C.B., 2006. Effect of organic polyelectrolyte characteristics on floc strength. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 273, 184–188.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F., 1995. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 219–229.

- Guigui, C., Rouch, J.C., Durand-Bourlier, L., Bonnelye, V., Aptel, P., 2002. Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production. Desalination 147, 95–100.
- Guo, W., Ngo, H.-H., Li, J., 2012. A mini-review on membrane fouling. Bioresource Technology 122, 27–34.
- Hassouna, F., Therias, S., Mailhot, G., Gardette, J.-L., 2009. Photooxidation of poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) in the solid state and in aqueous solution. Polymer Degradation and Stability 94, 2257–2266.
- Her, N., Amy, G., McKnight, D., Sohn, J., Yoon, Y., 2003. Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection. Water Research 37, 4295–4303.
- Hermia, J., 1982. Constant pressure blocking filtration laws. Application to power-law no-newtonian fluids. Trans. Ind. Chem. Eng., 60, 183–187.
- Ho, C.-C., Zydney, A.L., 2000. A Combined Pore Blockage and Cake Filtration Model for Protein Fouling during Microfiltration. Journal of Colloid and Interface Science 232, 389–399.
- Holst, G., 1954. The Chemistry of Bleaching and Oxidizing Agents. Chemical Reviews 54, 169–194.
- Hong, S., Elimelech, M., 1997. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science 132, 159–181.
- Hong, S., Krishna, P., Hobbs, C., Kim, D., Cho, J., 2005. Variations in backwash efficiency during colloidal filtration of hollow-fiber microfiltration membranes. Desalination 173, 257–268.
- Howe, K.J., Marwah, A., Chiu, K.-P., Adham, S.S., 2006. Effect of Coagulation on the Size of MF and UF Membrane Foulants. Environmental Science and Technology 40, 7908–7913.
- Howell, J., Field, R., Wu, D., 1996. Ultrafiltration of high-viscosity solutions: Theoretical developments and experimental findings. Chemical Engineering Science 51, 1405–1415.
- Huang, H., Lee, N., Young, T., Gary, A., Lozier, J.C., Jacangelo, J.G., 2007. Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow-fiber membranes: Effects of NOM source and hydrodynamic conditions. Water Research 41, 3823–3832.
- Huang, H., Young, T.A., Jacangelo, J.G., 2008. Unified Membrane Fouling Index for Low Pressure Membrane Filtration of Natural Waters: Principles and Methodology. Environmental Science and Technology 42, 714–720.
- Huang, H., Schwab, K., Jacangelo, J.G., 2009a. Pretreatment for Low Pressure Membranes in Water Treatment: A Review. Environmental Science and Technology 43, 3011–3019.
- Huang, H., Young, T., Jacangelo, J.G., 2009b. Novel approach for the analysis of bench-scale, low pressure membrane fouling in water treatment. Journal of Membrane Science 334, 1–8.
- Huber, S.A., Frimmel, F.H., 1991. Flow injection analysis for organic and inorganic carbon in the low-ppb range. Anal. Chem. 63, 2122–2130.

- Hudson, N., Baker, A., Ward, D., Reynolds, D.M., Brunsdon, C., Carliell-Marquet, C., Browning, S., 2008. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. Science of the Total Environment 391, 149–158.
- Integrity Test, octobre 2013, TSB133.03.
- Ishii, S.K.L., Boyer, T.H., 2012. Behavior of Reoccurring PARAFAC Components in Fluorescent Dissolved Organic Matter in Natural and Engineered Systems: A Critical Review. Environmental Science and Technology 46, 2006–2017.
- Ittekkot, V., 1982. Variations of dissolved organic matter during a plankton bloom: qualitative aspects, based on sugar and amino acid analyses. Marine Chemistry 11, 143–158.
- Jacangelo, J.G., Laine, J.-M., Cummings, E.W., Adham, S.S., 1995. UF with pretreatment for removing DBP precursors. Journal American Water Works Association 87, 100–112.
- Jacangelo, J.G., Rhodes Trussell, R., Watson, M., 1997. Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States. Desalination 113, 119–127.
- Jarvis, P., Jefferson, B., Parsons, S.A., 2006. Floc structural characteristics using conventional coagulation for a high doc, low alkalinity surface water source. Water Research 40, 2727–2737.
- Jarvis, P., Parsons, S.A., Henderson, R., Nixson, N., Jefferson, B., 2008. The Practical Application of Fractal Dimension in Water Treatment Practice—the Impact of Polymer Dosing. Separation Science and Technology 43, 1785–1797.
- Jermann, D., Pronk, W., Meylan, S., Boller, M., 2007a. Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. Water Research 41, 1713–1722.
- Jermann, D., Pronk, W., Meylan, S., Boller, M., 2007b. Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. Water Research 41, 1713–1722.
- Jermann, D., Pronk, W., Kägi, R., Halbeisen, M., Boller, M., 2008. Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms. Water Research 42, 3870–3878.
- Jones, K.L., O'Melia, C.R., 2000. Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effects of pH and ionic strength. Journal of Membrane Science 165, 31–46.
- Jucker, C., Clark, M.M., 1994. Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science 97, 37–52.
- Kabsch-Korbutowicz, M., Majewska-Nowak, K., Winnicki, T., 1999. Analysis of membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids and mineral salts. Desalination 126, 179–185
- Kawamura, S., 1976. Considerations on improving flocculation J. Am. Water Works Association 68, 328–336
- Kennedy, M.D., Kamanyi, J., Heijman, B.G.J., Amy, G., 2008. Colloidal organic matter fouling of UF membranes: role of NOM composition & size. Desalination 220, 200–213.

- Khan, M.M.T., Lewandowski, Z., Takizawa, S., Yamada, K., Katayama, H., Yamamoto, K., Ohgaki, S., 2009. Continuous and efficient removal of THMs from river water using MF membrane combined with high dose of PAC. Desalination 249, 713–720.
- Kice, J.L., Puls, A.R., 1977. The reaction of hypochlorite with various oxidized derivatives of disulfides and with sulfinate ions. J. Am. Chem. Soc. 99, 3455–3460.
- Kim, K.-J., Sun, P., Chen, V., Wiley, D.E., Fane, A.G., 1993. The cleaning of ultrafiltration membranes fouled by protein. Journal of Membrane Science 80, 241–249.
- Kim, J.-S., Lee, S.-J., Yoon, S.-H., Lee, C.-H., 1996. Competitive adsorption of trace organics on membranes and powdered activated carbon in powdered activated carbon-ultrafiltration system. Water Science and Technology 34, 223–229.
- Kim, J.-H., Lee, K.-H., 1998. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion. Journal of Membrane Science 138, 153–163.
- Kim, E.K., Walker, H.W., 2001. Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 194, 123–131.
- Kim, H.-S., Takizawa, S., Ohgaki, S., 2007. Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river water treatment. Desalination 202, 271–277.
- Kim, J., Cai, Z., Benjamin, M.M., 2008. Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. Journal of Membrane Science 310, 356–364.
- Kim, J., Cai, Z., Benjamin, M.M., 2010. NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system. Journal of Membrane Science 349, 35–43.
- Kim, D.H., Shon, H.K., Sharma, G., Cho, J., 2011. Charge effect of natural organic matter for ultrafiltration and nanofiltration membranes. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 17, 109–113.
- Kim, H.-C., Dempsey, B.A., 2013. Membrane fouling due to alginate, SMP, EfOM, humic acid, and NOM. Journal of Membrane Science 428, 190–197.
- Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., 2004a. Effect of pre-coagulation on mitigating irreversible fouling during ultrafiltration of a surface water. The Proceedings of Water Environmental Membrane Technology 7–10 June, Seoul, South Korea.
- Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., Amy, G., Ohkuma, N., 2004b. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. Water Research 38, 3431–3441.
- Kimura, K., Yamamura, H., Watanabe, Y., 2006. Irreversible Fouling in MF/UF Membranes Caused by Natural Organic Matters (NOMs) Isolated from Different Origins. Separation Science and Technology 41, 1331–1344.
- Koltuniewicz, B., Drioli, E., 2008. Membranes in Clean Technologies: Theory and Practice Wiley-VCH, Weinhem, FDR.

- Kothawala, D.N., von Wachenfeldt, E., Koehler, B., Tranvik, L.J., 2012. Selective loss and preservation of lake water dissolved organic matter fluorescence during long-term dark incubations. Science of The Total Environment 433, 238–246.
- Kowalczuk, P., Durako, M.J., Young, H., Kahn, A.E., Cooper, W.J., Gonsior, M., 2009. Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Interannual variability. Marine Chemistry 113, 182–196.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Sclimenti, M.J., Onstad, G.D., Thruston, A.D., 2006. Occurrence of a New Generation of Disinfection Byproducts†. Environmental Science and Technology 40, 7175–7185.
- Kwon, B., Lee, S., Gu, M.B., Cho, J., 2003. Minimisation of membrane organic fouling and haloacetic acids formation by controlling amino sugars and/or polysaccharide-like substances included in colloidal NOM Water Science and Technology: Water Supply 3, 223–228.
- Kwon, B., Park, N., Cho, J., 2005. Effect of algae on fouling and efficiency of UF membranes. Desalination 179, 203–214.
- Laîné, J.-M., Hagstrom, J.P., Clark, M.M., Mallevialle, J., 1989. Effects of ultrafiltration membrane composition. Journal American Water Works Association 81, 61–67.
- Laîné, J.-M., Vial, D., Moulart, P., 2000. Status after 10 years of operation overview of UF technology today. Desalination 131, 17–25.
- Le Clech, P., Jefferson, B., Chang, I.S., Judd, S.J., 2003. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. Journal of Membrane Science 227, 81–93.
- Lee, S.H., Shin, W.S., Shin, M.C., Choi, S.J., Park, L.S., 2001a. Improvement of Water Treatment Performance by Using Polyamine Flocculants. Environmental Technology 22, 653–659.
- Lee, H., Amy, G., Cho, J., Yoon, Y., Moon, S.-H., Kim, I.S., 2001b. Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter. Water Research 35, 3301–3308.
- Lee, N., Amy, G., Croué, J.-P., Buisson, H., 2004. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). Water Research 38, 4511–4523.
- Lee, J., Walker, H.W., 2006. Effect of Process Variables and Natural Organic Matter on Removal of Microcystin-LR by PAC-UF. Environmental Science and Technology 40, 7336–7342.
- Lee, N., Amy, G., Croué, J.-P., 2006. Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter. Water Research 40, 2357–2368.
- Lee, C.W., Bae, S.D., Han, S.W., Kang, L.S., 2007. Application of ultrafiltration hybrid membrane processes for reuse of secondary effluent. Desalination 202, 239–246.
- Lee, E.K., Chen, V., Fane, A.G., 2008. Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration effect of membranes and operation modes. Desalination 218, 257–270.

- Leenheer, J.A., 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. Environmental Science and Technology 15, 578–587.
- Leenheer, J. A.; Brown, P. A.; Noyes, T. I. 1989. In: Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of Pollutants; Suffet, I. H., MacCarthy, P., Eds.; Advances in Chemistry Series 219; American Chemical Society: Washington, DC 25–39.
- Leenheer, J.A., Croué, J.-P., 2003. Peer Reviewed: Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter. Environmental Science and Technology 37, 18–26.
- Leenher, J.A., 2004. Comprehensive assessment of precursors, diagenesis, and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter. Water Science and Technology: Water Supply 4, 1–9.
- Legube, B., Xiong, F., Croué, J.P., Doré, M., 1990. Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises Extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore. Revue des sciences de l'eau 3, 399.
- Levitsky, I., Duek, A., Arkhangelsky, E., Pinchev, D., Kadoshian, T., Shetrit, H., Naim, R., Gitis, V., 2011. Understanding the oxidative cleaning of UF membranes. Journal of Membrane Science 377, 206–213.
- Li, C.-W., Chen, Y.-S., 2004. Fouling of UF membrane by humic substance: Effects of molecular weight and powder-activated carbon (PAC) pre-treatment. Desalination 170, 59–67.
- Li, N.N., Fane, T., Ho, W.S.W., Matsuura, T., 2008. Advanced Membrane Technology and Application John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Lim, A.L., Bai, R., 2003. Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater. Journal of Membrane Science 216, 279–290.
- Lin, C.-F., Huang, Y.-J., Hao, O.J., 1999. Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment. Water Research 33, 1252–1264.
- Lin, C.-F., Lin, T.-Y., Hao, O.J., 2000. Effects of humic substance characteristics on UF performance. Water Research 34, 1097–1106.
- Liu, C., Caothien, S., Hayes, J., Caothuy, T., 2001. Membrane chemical cleaning: from art to science Proc. American Water Works Association 2000 Water Quality Technology Conference, Denver Co.
- Loeb, S., Sourirajan, S., 1962. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. Advances in Chemistry Series 36, 117.
- Luciani, X., Mounier, S., Paraquetti, H.H.M., Redon, R., Lucas, Y., Bois, A., Lacerda, L.D., Raynaud, M., Ripert, M., 2008. Tracing of dissolved organic matter from the SEPETIBA Bay (Brazil) by PARAFAC analysis of total luminescence matrices. Marine Environmental Research 65, 148–157.

- Mao, R., Wang, Y., Zhao, Y., Gao, B., Dong, M., 2013. Impact of various coagulation technologies on membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process. Chemical Engineering Journal 225, 387–393.
- Martin-Mousset, B., Croué, J.P., Lefebvre, E., Legube, B., 1997. Distribution et caractérisation de la matière organique dissoute d'eaux naturelles de surface. Water Research 31, 541–553.
- Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. Chemosphere 83, 1431–1442.
- Maurel, A., 1993. Techniques séparatives à membranes : Osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle considérations théoriques. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés 3J2790, J2790.1–J279024.
- Montaudo, G., Puglisi, C., Rapisardi, R., Samperi, F., 1994. Primary thermal degradation processes of poly(ether-sulfone) and poly(phenylene oxide) investigated by direct pyrolysis-mass spectrometry. Macromolecular Chemistry and Physics 195, 1225–1239.
- Mopper, K., Schultz, C.A., 1993. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. Marine Chemistry 41, 229–238.
- Morris, J.C., 1966. The Acid Ionization Constant of HOCl from 5 to 35°C. Journal of Physical Chemistry 70, 3798-3805.
- Mounier, S., Braucher, R., Benaïm, J.Y., 1999. Differentiation of organic matter's properties of the Rio Negro basin by cross-flow ultra-filtration and UV-spectrofluorescence. Water Research 33, 2363–2373.
- Mozia, S., Tomaszewska, M., 2004. Treatment of surface water using hybrid processes —adsorption on PAC and ultrafiltration. Desalination 162, 23–31.
- Najm, I.N., Snoeyink, V.L., Lykins, B.W.J., Adams, J.Q., 1991. Using powdered activated carbon: a critical review Journal American Water Works Association 83, 65–76.
- Nguyen, A.H., Tobiason, J.E., Howe, K.J., 2011. Fouling indices for low pressure hollow fiber membrane performance assessment. Water Research 45, 2627–2637.
- Noori, R., Sabahi, M.S., Karbassi, A.R., Baghvand, A., Taati Zadeh, H., 2010. Multivariate statistical analysis of surface water quality based on correlations and variations in the data set. Desalination 260, 129–136.
- O'Melia, C.R., 1998. Coagulation and sedimentation in lakes, reservoirs and water treatment plants. Water Science and Technology 37, 129–135.
- Oh, J.-I., Lee, S.H., 2005. Influence of streaming potential on flux decline of microfiltration with in-line rapid pre-coagulation process for drinking water production. Journal of Membrane Science 254, 39–47.

- Oh, H., Yu, M., Takizawa, S., Ohgaki, S., 2006. Evaluation of PAC behavior and fouling formation in an integrated PAC–UF membrane for surface water treatment. Desalination 192, 54–62.
- Olsen, R.L., Chappell, R.W., Loftis, J.C., 2012. Water quality sample collection, data treatment and results presentation for principal components analysis literature review and Illinois River watershed case study. Water Research 46, 3110–3122.
- Page, R.M., Lischeid, G., Epting, J., Huggenberger, P., 2012. Principal component analysis of time series for identifying indicator variables for riverine groundwater extraction management. Journal of Hydrology 432–433, 137–144.
- Pang, C.M., Hong, P., Guo, H., Liu, W.-T., 2005. Biofilm Formation Characteristics of Bacterial Isolates Retrieved from a Reverse Osmosis Membrane. Environmental Science and Technology 39, 7541–7550.
- Parinet, B., Lhote, A., Legube, B., 2004. Principal component analysis: an appropriate tool for water quality evaluation and management—application to a tropical lake system. Ecological Modelling 178, 295–311.
- Park, P., Lee, C., Choi, S.-J., Choo, K.-H., Kim, S.-H., Yoon, C.-H., 2002. Effect of the removal of DOMs on the performance of a coagulation-UF membrane system for drinking water production. Desalination 145, 237–245.
- Park, S., Yoon, T., 2009. Effects of iron species and inert minerals on coagulation and direct filtration for humic acid removal. Desalination 239, 146–158.
- Pattison, D.I., Davies M.J., 2001. Absolute rate constants for the reaction of hypochlorous acid with protein side chains and peptide bonds. Chemical Research in Toxicology 14, 1453–1464.
- Peiris, R.H., Hallé, C., Budman, H., Moresoli, C., Peldszus, S., Huck, P.M., Legge, R.L., 2010. Identifying fouling events in a membrane-based drinking water treatment process using principal component analysis of fluorescence excitation-emission matrices. Water Research 44, 185–194.
- Peiris, R.H., Budman, H., Legge, R.L., Moresoli, C., 2011. Assessing irreversible fouling behavior of membrane foulants in the ultrafiltration of natural water using principal component analysis of fluorescence excitation-emission matrices. Water Science & Technology: Water Supply 11, 179.
- Peiris, R.H., Ignagni, N., Budman, H., Moresoli, C., Legge, R.L., 2012. Characterizing natural colloidal/particulate-protein interactions using fluorescence-based techniques and principal component analysis. Talanta 99, 457–463.
- Peldszus, S., Hallé, C., Peiris, R.H., Hamouda, M., Jin, X., Legge, R.L., Budman, H., Moresoli, C., Huck, P.M., 2011. Reversible and irreversible low-pressure membrane foulants in drinking water treatment: Identification by principal component analysis of fluorescence EEM and mitigation by biofiltration pretreatment. Water Research 45, 5161–5170.
- Pellegrin, B., Prulho, R., Rivaton, A., Thérias, S., Gardette, J.-L., Gaudichet-Maurin, E., Causserand, C., 2013. Multi-scale analysis of hypochlorite induced PES/PVP ultrafiltration membranes degradation. Journal of Membrane Science 447, 287–296.

- Peter-Varbanets, M., Hammes, F., Vital, M., Pronk, W., 2010. Stabilization of flux during dead-end ultra-low pressure ultrafiltration. Water Research 44, 3607–3616.
- Petsev, D.N., Starov, V.M., Ivanov, I.B., 1993. Concentrated dispersions of charged colloidal particles: Sedimentation, ultrafiltration and diffusion. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 81, 65–81.
- Peuravuori, J., Paaso, N., Pihlaja, K., 1999. Kinetic study of the thermal degradation of lake aquatic humic matter by thermogravimetric analysis. Thermochimica Acta 325, 181–193.
- Polyakov, Y.S., Zydney, A.L., 2013. Ultrafiltration membrane performance: Effects of pore blockage/constriction. Journal of Membrane Science 434, 106–120.
- Porcelli, N., Judd, S., 2010. Chemical cleaning of potable water membranes: A review. Separation and Purification Technology 71, 137–143.
- Prulho, R., 2013. Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes polymères d'ultrafiltration au contact de l'hypochlorite de sodium. Thèse de doctorat, Université de Clermont-Ferrand.
- Prulho, R., Therias, S., Rivaton, A., Gardette, J.-L., 2013. Ageing of polyethersulfone / polyvinylpyrrolidone blends in contact with bleach water. Polymer Degradation and Stability 98, 1164–1172.
- Puspitasari, V., Granville, A., Le-Clech, P., Chen, V., 2010. Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane. Separation and Purification Technology 72, 301–308.
- Qin, J.-J., Li, Y., Lee, L.-S., Lee, H., 2003. Cellulose acetate hollow fiber ultrafiltration membranes made from CA/PVP 360 K/NMP/water. Journal of Membrane Science 218, 173–183.
- Qin, J.-J., Oo, M.H., Li, Y., 2005a. Development of high flux polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes from a low critical solution temperature dope via hypochlorite treatment. Journal of Membrane Science 247, 137–142.
- Qin, J.-J., Oo, M.H., Li, Y., 2005b. Hollow fiber ultrafiltration membranes with enhanced flux for humic acid removal. Journal of Membrane Science 247, 119–125.
- Rahimpour, A., Madaeni, S.S., 2010. Improvement of performance and surface properties of nano-porous polyethersulfone (PES) membrane using hydrophilic monomers as additives in the casting solution. Journal of Membrane Science 360, 371–379.
- Ramesh, A., Lee, D.J., Lai, J.Y., 2007. Membrane biofouling by extracellular polymeric substances or soluble microbial products from membrane bioreactor sludge. Applied Microbiology and Biotechnology 74, 699–707.
- Rapport Eau de Paris. Etude préalable à la DUP des périmètres de protection des sources de la Vigne (dpt 28), 2008.
- Rapport aH2D. Etude préalable à la DUP des périmètres de protection des sources de la Vigne (dpt 28) Etude d'environnement et de vulnérabilité du bassin d'alimentation des captages, octobre 2008.

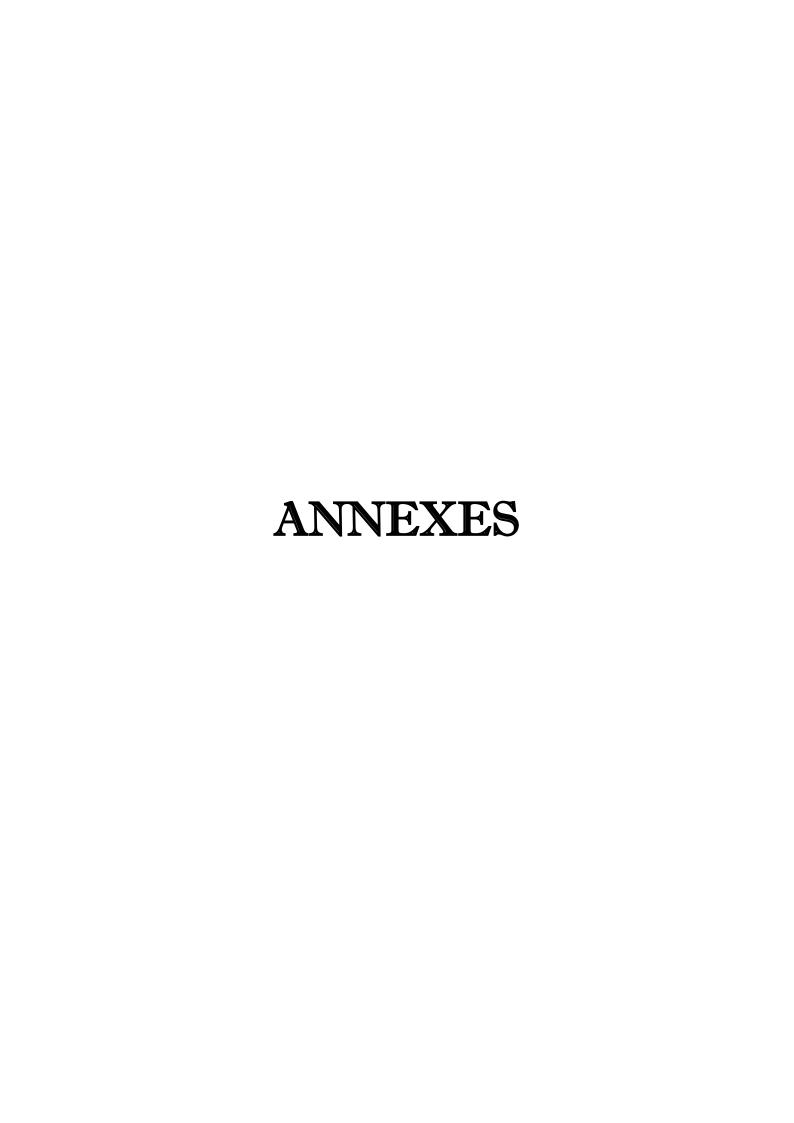
- Regula, C., Carretier, E., Wyart, Y., Sergent, M., Gésan-Guiziou, G., Ferry, D., Vincent, A., Boudot, D., Moulin, P., 2013. Ageing of ultrafiltration membranes in contact with sodium hypochlorite and commercial oxidant: Experimental designs as a new ageing protocol. Separation and Purification Technology 103, 119–138.
- Reinhard, M., Stumm, W., 1980. Kinetics of chlorination of p-xylene in aqueous solution .L. Jolleys, W.A. Brungs, R.B. Cumming, V.A. Jacobs (Eds.), Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, vol. 3Ann Arbor Science Publishers, Michigan, 209–218.
- Remize, P.J., Guigui, C., Cabassud, C., 2006. From a new method to consider backwash efficiency to the definition of remaining fouling. Desalination 199, 86–88.
- Remize, P.J., Guigui, C., Cabassud, C., 2010. Evaluation of backwash efficiency, definition of remaining fouling and characterisation of its contribution in irreversible fouling: Case of drinking water production by air-assisted ultra-filtration. Journal of Membrane Science 355, 104–111.
- Roesink, H.D.W., Beerlage, M.A.M., Potman, W., van den Boomgaard, T., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A., 1991. Characterization of new membrane materials by means of fouling experiments Adsorption of bsa on polyetherimide—polyvinylpyrrolidone membranes. Colloids and Surfaces 55, 231–243.
- Rouaix, S., Causserand, C., Aimar, P., 2006. Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties. Journal of Membrane Science 277, 137–147.
- Rudolfs, W., Balmat, J.L., 1952. Colloids in Sewage: I. Separation of Sewage Colloids with the Aid of the Electron Microscope Sewage and Industrial Waste 24, 247.
- Sakai, H., Iiyama, S., Toko, K., 2000. Evaluation of water quality and pollution using multichannel sensors. Sensors and Actuators B: Chemical 66, 251–255.
- Schlichter, B., Mavrov, V., Chmiel, H., 2004. Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water. Desalination 168, 307–317.
- Seidel, A., Elimelech, M., 2002. Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control. Journal of Membrane Science 203, 245–255.
- Senesi, N., 1990. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals: Part II. The fluorescence spectroscopy approach. Analytica Chimica Acta 232, 77–106.
- Seo, G.T., Jang, S.W., Lee, S.H., Yoon, C.H., 2005. The fouling characterization and control in the high concentration PAC membrane bioreactor HCPACMBR. Water Science and Technology 51, 77–84.
- Shah, A.K., Prathap, K.J., Kumar, M., Abdi, S.H.R., Kureshy, R.I., Khan, N.H., Bajaj, H.C., 2014. Fe(OH)₃ nano solid material: An efficient catalyst for regioselective ring opening of aryloxy epoxide with amines under solvent free condition. Applied Catalysis A: General 469, 442–450.

- Shapiro, J., 1957. Chemical and biological studies on the yellow organic acids of lake water. Limnology and Oceanography 2, 161–179.
- Shirazi, S., Lin, C.-J., Chen, D., 2010. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes A critical review. Desalination 250, 236–248.
- Song, K.-Y., Park, P.-K., Kim, J.-H., Lee, C.-H., Lee, S., 2009. Coupling effect of 17β-estradiol and natural organic matter on the performance of a PAC adsorption/membrane filtration hybrid system. Desalination 237, 392–399.
- Stedmon, C.A., Markager, S., 2003. Behaviour of the optical properties of coloured dissolved organic matter under conservative mixing. Estuarine, Coastal and Shelf Science 57, 973–979.
- Stedmon, C.A., Bro, R., 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. Limnology and Oceanography: Methods 6, 572–579.
- Stoquart, C., Servais, P., Bérubé, P.R., Barbeau, B., 2012. Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water: A review. Journal of Membrane Science 411–412, 1–12.
- Strugholtz, S., Sundaramoorthy, K., Panglisch, S., Lerch, A., Brügger, A., Gimbel, R., 2005. Evaluation of the performance of different chemicals for cleaning capillary membranes. Desalination 179, 191–202.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1995. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Wiley-Interscience, New York.
- Sun, C., Fiksdal, L., Hanssen-Bauer, A., Rye, M.B., Leiknes, T., 2011. Characterization of membrane biofouling at different operating conditions (flux) in drinking water treatment using confocal laser scanning microscopy (CLSM) and image analysis. Journal of Membrane Science 382, 194–201.
- Susanto, H., Stahra, N., Ulbricht, M., 2009. High performance polyethersulfone microfiltration membranes having high flux and stable hydrophilic property. Journal of Membrane Science 342, 153–164.
- Thominette, F., Farnault, O., Gaudichet-Maurin, E., Machinal, C., Schrotter, J.-C., 2006. Ageing of polyethersulfone ultrafiltration membranes in hypochlorite treatment. Desalination 200, 7–8.
- Thurman, E.M., Malcolm, R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. Environmental Science and Technology 15, 463–466.
- Thurman, E.M., 1985. Developments in Biochemistry: Organic geochemistry of natural waters, M. Nijhoff and Junk W. Publishers, NY.
- Trägårdh, G., 1989. Membrane cleaning. Desalination 71, 325–335.
- Vacher, L., 2004. Etude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens. Cas des estuaires de la Gironde et de la Seine, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 255.

- Ventresque, C., Gisclon, V., Bablon, G., Chagneau, G., 2000. An outstanding feat of modern technology: the Mery-sur-Oise nanofiltration Treatment plant (340,000 m3/d). Desalination 131, 1–16.
- Vincent-Vela, M.-C., Cuartas-Uribe, B., Álvarez-Blanco, S., Lora-García, J., 2012. Analysis of an ultrafiltration model: Influence of operational conditions. Desalination 284, 14–21.
- Waite, T.D., Schäfer, A.I., Fane, A.G., Heuer, A., 1999. Colloidal Fouling of Ultrafiltration Membranes: Impact of Aggregate Structure and Size. Journal of Colloid and Interface Science 212, 264–274.
- Wang, T.X., Margerum, D.W., 1994. Kinetics of Reversible Chlorine Hydrolysis: Temperature Dependence and General-Acid/Base-Assisted Mechanisms. Inorg. Chem. 33, 1050–1055.
- Wang, D., Li, K., Teo, W.K., 1996. Polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared from NMP/alcohol solvent systems. Journal of Membrane Science 115, 85–108.
- Wang, S., Guillen, G., Hoek, E.M.V., 2005. Direct Observation of Microbial Adhesion to Membranes†. Environmental Science and Technology 39, 6461–6469. Wang, J., Guan, J., Santiwong, S.R.,
- Waite, T.D., 2008a. Characterization of floc size and structure under different monomer and polymer coagulants on microfiltration membrane fouling. Journal of Membrane Science 321, 132–138.
- Wang, L., Wang, X., Fukushi, K., 2008b. Effects of operational conditions on ultrafiltration membrane fouling. Desalination 229, 181–191.
- Wang, P., Wang, Z., Wu, Z., Zhou, Q., Yang, D., 2010. Effect of hypochlorite cleaning on the physiochemical characteristics of polyvinylidene fluoride membranes. Chemical Engineering Journal 162, 1050–1056.
- Wang, S., Liu, C., Li, Q., 2011. Fouling of microfiltration membranes by organic polymer coagulants and flocculants: Controlling factors and mechanisms. Water Research 45, 357–365.
- Wang, S., Liu, C., Li, Q., 2013. Impact of polymer flocculants on coagulation-microfiltration of surface water. Water Research 47, 4538–4546.
- Wienk, I.M., Meuleman, E.E.B., Borneman, Z., van den Boomgaard, T., Smolders, C.A., 1995. Chemical treatment of membranes of a polymer blend: Mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone). Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 33, 49–54.
- Wiesner, M.R., Chellam, S., 1992. Mass transport considerations for pressure-driven membrane processes. Journal American Water Works Association 84, 88–95.
- Wiesner, M.R., Clark, M.M., Jacangelo, J.G., Lykins, B.W., Marinas, B.J., O'Melia, C.R., Ritmann B.E., Semmens M.J., 1992. Committee Report: Membrane Processes in Potable Water Treatment, American Water Works Association 84, 59-67.
- Wolff, S.H., Zydney, A.L., 2004. Effect of bleach on the transport characteristics of polysulfone hemodialyzers. Journal of Membrane Science 243, 389–399.
- Wu, D., Howell, J.A., Field, R.W., 1999. Critical flux measurement for model colloids. Journal of Membrane Science 152, 89–98.

- Xiangli, Q., Zhenjia, Z., Nongcun, W., Wee, V., Low, M., Loh, C.S., Teck Hing, N., 2008. Coagulation pretreatment for a large-scale ultrafiltration process treating water from the Taihu River. Desalination 230, 305–313.
- Xu, Z.-L., Chung, T.-S., Loh, K.-C., Lim, B.C., 1999. Polymeric asymmetric membranes made from polyetherimide/polybenzimidazole/poly(ethylene glycol) (PEI/PBI/PEG) for oil–surfactant–water separation. Journal of Membrane Science 158, 41–53.
- Xu, Z.-L., Alsalhy Qusay, F., 2004. Polyethersulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution. Journal of Membrane Science 233, 101–111.
- Xu, W., Gao, B., Mao, R., Yue, Q., 2011. Influence of floc size and structure on membrane fouling in coagulation–ultrafiltration hybrid process—The role of Al13 species. Journal of Hazardous Materials 193, 249–256.
- Yadav, K., Morison, K., Staiger, M.P., 2009. Effects of hypochlorite treatment on the surface morphology and mechanical properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes. Polymer Degradation and Stability 94, 1955–1961.
- Yadav, K., Morison, K.R., 2010. Effects of hypochlorite exposure on flux through polyethersulphone ultrafiltration membranes. Food and Bioproducts Processing 88, 419–424.
- Yang, Q., Chung, T.-S., Weber, M., 2009. Microscopic behavior of polyvinylpyrrolidone hydrophilizing agents on phase inversion polyethersulfone hollow fiber membranes for hemofiltration. Journal of Membrane Science 326, 322–331.
- Yao, X., Zhang, Y., Zhu, G., Qin, B., Feng, L., Cai, L., Gao, G., 2011. Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries. Chemosphere 82, 145–155.
- Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., 1998. The effect of colloid stability on membrane fouling. Desalination 118, 143–152.
- Yong, Z., Sanchuan, Y., Meihong, L., Congjie, G., 2006. Polyamide thin film composite membrane prepared from m-phenylenediamine and m-phenylenediamine-5-sulfonic acid. Journal of Membrane Science 270, 162–168.
- Yuan, W., Zydney, A.L., 2000. Humic Acid Fouling during Ultrafiltration. Environmental Science and Technology 34, 5043–5050.
- Zeman, L.J., Zydney, A.L., 1996. Microfiltration and ultrafiltration Marcel Dekker, New York.
- Zhang, M., Li, C., Benjamin, M.M., Chang, Y., 2003. Fouling and Natural Organic Matter Removal in Adsorbent/Membrane Systems for Drinking Water Treatment. Environmental Science and Technology 37, 1663–1669.
- Zhao, Y.Q., 2004. Settling behaviour of polymer flocculated water-treatment sludge II: effects of floc structure and floc packing. Separation and Purification Technology 35, 175–183.

- Zhao, P., Takizawa, S., Katayama, H., Ohgaki, S., 2005. Factors causing PAC cake fouling in PAC-MF (powdered activated carbon-microfiltration) water treatment systems. Water Science and Technology 51, 231–240.
- Zhao, C., Xue, J., Ran, F., Sun, S., 2013. Modification of polyethersulfone membranes A review of methods. Progress in Materials Science 58, 76–150.
- Zhu, B., Clifford, D.A., Chellam, S., 2005. Virus removal by iron coagulation–microfiltration. Water Research 39, 5153–5161.
- Zimmermann, G., Strong, F.C., 1957. Equilibria and spectra of aqueous chlorine solutions. Journal of the American Chemistry Society 79, 2063–2066.
- Zondervan, E., Roffel, B., 2007. Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultrafiltration membranes fouled by surface water. Journal of Membrane Science 304, 40–49.
- Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim, M.R., Sakinah, M., Matsuura, T., 2009. Application of coagulation–ultrafiltration hybrid process for drinking water treatment: Optimization of operating conditions using experimental design. Separation and Purification Technology 65, 193–210.
- Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim, M.R., Sakinah, M., Ozaki, H., 2007. The effects of natural organic matter (NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes. Desalination 212, 191–208.
- Zydney, A.L., Colton, C.K., 1986. A Concentration Polarization Model for the Filtrate Flux in Cross-Flow Microfiltration of Particulate Suspensions. Chemical Engineering Communications 47, 1–21.



Annexes Chapitre II

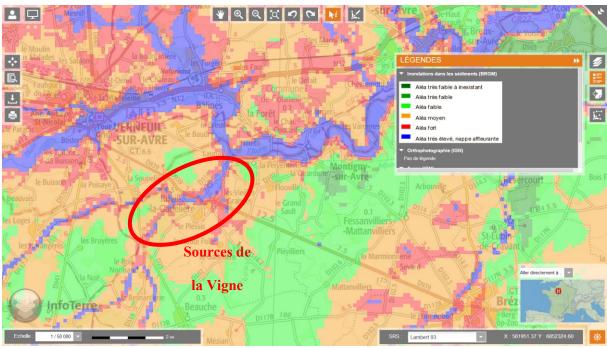


Figure II.1. Localisation des sources de la Vigne et inondations dans les sédiments (www.infoterre.brgm.fr)

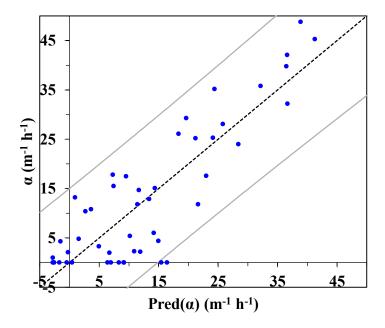


Figure II.2. Représentation des écarts entre les valeurs de α prédites par la régression linéaire multiple et celles mesurées

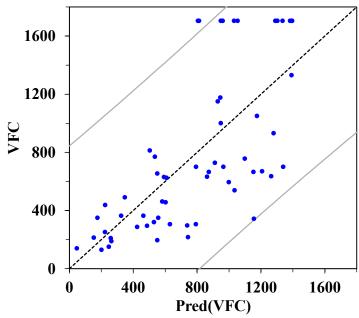


Figure II.3. Représentation des écarts entre les valeurs de VFC prédites par la régression linéaire multiple et celles mesurées

Tableau II.1. Valeur des paramètres du modèle et les écart-types correspondant

Source	Valeur	Ecart type	t de Student	Pr > t
C1	-0,251	0,104	-2,419	0,019
C3	-0,554	0,104	-5,335	< 0,0001

Annexe Chapitre III – Partie A

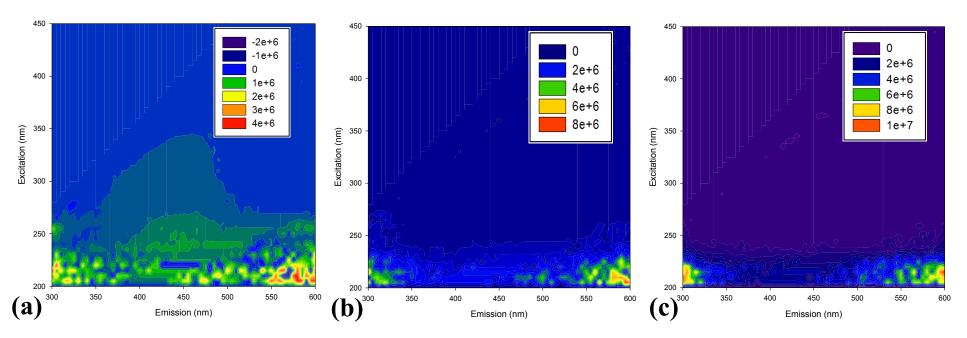


Figure III-A.1. MEEF des eaux brute (a), décantée (b) et microcoagulée (c) (Avril 2012)

Annexes Chapitre III – Partie B

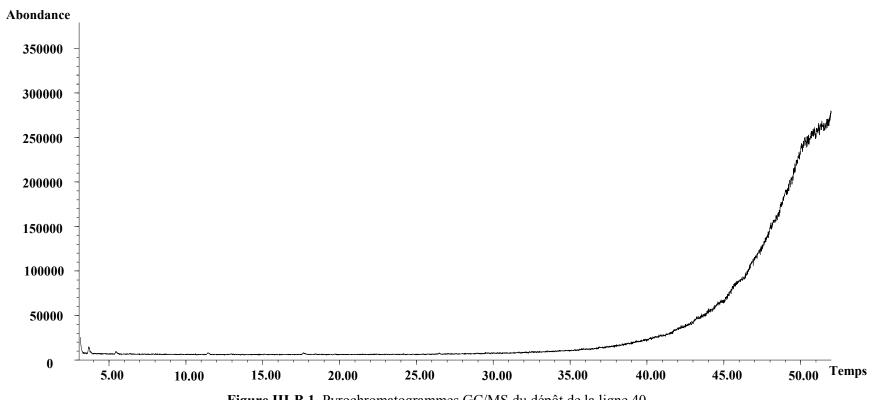


Figure III-B.1. Pyrochromatogrammes GC/MS du dépôt de la ligne 40

Tableau III-B.1. Moyenne des contraintes et allongements à la rupture des fibres de chaque lot

Lots	Moyenne Contrainte à la rupture (Mpa)	Moyenne Allongement à la rupture (%)	Fr/Fr0 (%)	Alr/Alr0 (%)	Perte Force/Native	Perte allongement/ Native
Ligne 10 H	5,1	44,5	98	90	2	10
Ligne 10 B	5,1	46,8	97	95	3	5
Ligne 20 H	5	39,3	96	79	4	21
Ligne 20 B	5	37,8	96	76	4	24
Ligne 30 H	5	40,3	95	82	5	18
Ligne 30 B	4,8	33,8	92	68	8	32
Ligne 40 H	5	42,8	97	87	3	13
Ligne 40 B	5,1	42,8	97	87	3	13

Tableau III-B.2. Résultats des pressions d'éclatement des fibres par lot

n° Lot	Ligne 10 H	Ligne 10 B	Ligne 20 H	Ligne 20 B	Ligne 30 H	Ligne 30 B	Ligne 40 H	Ligne 40 B
<u>.</u>	17,5	17	17	19,5	16	18,5	19	17,5
(bar)	18,5	17,5	19	18,5	17	17	18,5	18,5
ent (18	18,5	18	18	18	17,5	18	17,5
	18	17	16,5	17,5	17	16	18	18
ate	19,5	17,5	17	17,5	16	17	17	18,5
d'éclatem	17,5	19,5	18	17,5	17,5	18,5	18	18
	17	19,5	18	17	18	17	18	17,5
ssion	19,5	19,5	16,5	18	18	18	17,5	18,5
9	18	18,5	18	16,5	16,5	16,5	18,5	19
Pr	18	18,5	17	16	17,5	19	17,5	19
MIN	17	17	16,5	16	16	16	17	17,5
MAX	19,5	19,5	19	19,5	18	19	19	19
MOYENNE	18,15	18,3	17,5	17,6	17,2	17,5	18	18,2
ECART TYPE	0,82	1,01	0,82	0,99	0,78	0,97	0,58	0,59

Résumé

Les procédés de production d'eau potable ont vu se développer ces dernières années des procédés complexes couplant prétraitements et filtration membranaire. Cependant, les retours d'expérience sur ces filières innovantes montrent que la conduite du procédé peut être délicate. Dans ce contexte, les travaux réalisés en collaboration avec la société Eau de Paris ont porté sur l'étude du colmatage membranaire en lien avec la qualité de l'eau admise sur l'usine de Saint Cloud ainsi que sur l'évaluation de l'impact des prétraitements et des différents lavages chimiques réalisés à l'usine de L'Haÿ-les-Roses. Les deux usines possèdent un procédé membranaire par ultrafiltration. Les ressources en eau alimentant l'usine de Saint Cloud ont été prélevées pendant un an et la qualité physico-chimique des eaux a été corrélée aux performances de filtration obtenues sur un pilote de laboratoire. Les résultats montrent qu'une étude statistique par analyse en composante principale permet d'expliquer les variations des performances de filtration à partir des données de fluorescence des matières organiques exploitées selon la méthode PARAFAC. Une autopsie membranaire réalisée sur des membranes de l'usine de L'Haÿ-les-Roses a montré que les prétraitements et lavages chimiques impactaient fortement l'étape d'ultrafiltration. Ces résultats ont été confirmé par des tests sur pilote laboratoire et semi-industriel. De plus, les essais sur pilote ont également montré une modification des propriétés de surface des membranes PES/PVP par action du chlore utilisé dans les lavages chimiques. Ces modifications impliquent une plus forte sensibilité au colmatage des membranes par rapport aux membranes neuves.

Mots clés : Ultrafiltration, colmatage, matière organique naturelle, prétraitements, lavages chimiques, chlore, vieillissement membranaire

Processes involving various pretreatments (i.e. coagulation, adsorption) and ultrafiltration separation have been recently developed in order to improve drinking water quality. However, feedback on these innovative treatments shows that the control of such processes can be difficult. In this context, the work done in collaboration with the Eau de Paris Company has focused on the study of membrane fouling in relation to the quality of water at the production plant of Saint Cloud and the evaluation of the impact of different pretreatments and chemical cleaning performed at the production plant of L'Haÿ-les-Roses. For this, different water resources feeding the plant of Saint Cloud were sampled for a year and the physical and chemical water quality was correlated with filtration performances obtained on a lab scale pilot. The results show that statistical study by principal component analysis is useful to predict changes in filtration performances based on fluorescence of organic materials interpreted by the PARAFAC method. A membrane autopsy performed on a membrane module of L'Haÿ-les-Roses showed that the pretreatment used on site strongly impacts the membrane performances. These results were confirmed by tests on lab and semi-industrial pilot. Furthermore, the pilot tests have also shown a strong action of chlorine used during chemical cleaning on membranes' surface properties of PES/PVP membranes. Consequently, a higher sensitivity to fouling propensity was shown after chemical cleaning compared to virgin membranes.

Keywords: Ultrafiltration, fouling, natural organic matter, pretreatments, chemical cleaning, chlorine, membrane ageing.