

THÈSE

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 et microbiologie de l'eau

Présentée par :
Gaëlle Collet

Étude et modélisation du colmatage de membrane d'ultrafiltration par des suspensions de matières organiques et de particules minérales

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

Soutenue le 18 décembre 2013 devant le jury

Jury :

Président	Maxime Pontié	Professeur des Universités, Université d'Angers
Rapporteur	Christelle Guigui	Maître de conférences, INSA de Toulouse
Rapporteur	Martine Mietton-Peuchot	Professeur des Universités, Université Bordeaux 2
Membre	Hervé Gallard	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Benoît Teychené	Maître de conférences, Université de Poitiers

Pour citer cette thèse :

Gaëlle Collet. *Étude et modélisation du colmatage de membrane d'ultrafiltration par des suspensions de matières organiques et de particules minérales* [En ligne]. Thèse Chimie et microbiologie de l'eau. Poitiers : Université de Poitiers, 2013. 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

Gaëlle COLLET

Maitre ès sciences

**Etude et modélisation du colmatage de membrane
d'ultrafiltration par des suspensions de matières organiques et de
particules minérales**

Soutenance prévue le 18 décembre 2013, devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs : Mme Christelle Guigui, MCF-HDR, INSA de Toulouse
Mme Martine Mietton-Peuchot, Pr, Université de Bordeaux II

Examineur : M. Maxime Pontié, Pr, Université d'Angers

Directeurs de Thèse : M. Hervé Gallard, Pr, Université de Poitiers
M. Benoit Teychené, MCF, Université de Poitiers

SOMMAIRE

Introduction	1
1. Bibliographie.....	4
1.1. La filtration membranaire.....	4
1.1.1. Généralités.....	4
1.1.2. Les mécanismes du colmatage	6
1.1.3. Indices et modèles de prédiction du colmatage	8
1.2. Les composés à l'origine du colmatage.....	10
1.2.1. Les matières organiques	10
1.2.1.1. Extraction des matières organiques des eaux de surface et des effluents secondaires .	11
1.2.1.2. Apports des techniques analytiques à la caractérisation de la matière organique	13
1.2.2. Les argiles.....	17
1.2.3. Réactivité entre les matières organiques et les argiles	19
1.3. Filtration et colmatage induit par les MO et/ou les argiles.....	20
1.3.1. Colmatage des membranes par les matières organiques.....	20
1.3.1.1. Effet des paramètres physico-chimiques des solutions et des conditions opératoires ..	23
1.3.2. Filtration de particules	26
1.3.3. Filtration de suspensions mixtes.....	29
1.3.3.1. Impact des suspensions mixtes sur le colmatage.....	29
1.3.3.2. Modélisation de la filtration de suspensions complexes	34
1.4. Conclusion.....	38
2. Matériels et méthodes.....	40
2.1. Les matières organiques et minérales utilisées.....	40
2.1.1. Protocole d'extraction des matières organiques	40
2.1.2. Protocole de purification des acides humiques Aldrich	42
2.1.3. Les argiles.....	42
2.1.4. Préparation des solutions de matières organiques et de suspensions d'argiles.....	43
2.2. Présentation du pilote et protocole utilisés pour les tests d'ultra-filtration	43
2.2.1. Le pilote de filtration	43
2.2.2. Les membranes.....	44
2.2.3. Le protocole de filtration.....	44
2.3. Exploitation des données de filtration	45
2.4. Méthodes d'analyse.....	48
2.4.1. Mesure du carbone organique	48

2.4.2. Mesure de l'absorbance UV à 254 nm	48
2.4.3. Chromatographie d'exclusion de taille couplée à une détection spectrophotométrique UV/visible	49
2.4.4. Matrice d'excitation et d'émission de fluorescence	50
2.4.5. Analyse élémentaire	51
2.4.6. Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse.....	51
2.4.7. Thermochimiolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse ...	52
2.4.8. Mesure de la taille et du potentiel zêta des particules d'argile	52
2.4.9. Microscopie électronique à balayage (MEB)	52
2.4.10. Microscopie à force atomique (AFM pour atomic force microscopy)	53
3. Chapitre 3	54
3.1. Extraction et caractérisation de la matière organique naturelle.....	54
3.1.1. Bilan global des extractions.....	54
3.1.2. Analyse élémentaire	55
3.1.3. Spectrophotométrie UV-visible.....	56
3.1.4. Chromatographie d'exclusion de taille avec détection UV à 254 nm	57
3.1.5. Matrices d'excitation et d'émission de fluorescence.....	60
3.1.6. Pyrolyse.....	62
3.1.7. TMAH.....	67
3.1.8. Conclusion.....	70
3.2. Filtration et étude du colmatage des différentes fractions issues d'une eau de rivière et d'un effluent secondaire	71
3.2.1. Influence de la nature des fractions de matières organiques	71
3.2.2. Effet de la concentration sur le pouvoir colmatant des MO	83
3.2.3. Effet de la pression sur le pouvoir colmatant des MO	85
3.2.4. Conclusion.....	90
4. Chapitre 4	91
4.1. Filtration des particules seules : kaolinite et smectite	91
4.2. Réactivité entre les matières organiques et les argiles	96
4.3. Etude de la filtration de suspensions mixtes de matières organiques et d'argiles	98
4.3.1. Influence de la de kaolinite sur le pouvoir colmatant des matières organiques	98
4.3.1.1. Comparaison des pouvoirs colmatants	98
4.3.1.2. Influence de la pression	102
4.3.1.3. Conclusion intermédiaire.....	107
4.3.2. Impact de la présence de smectite	108
4.3.2.1. Comparaison des pouvoirs colmatants	108

4.3.2.2. Influence de la pression	110
4.3.2.3. Conclusion intermédiaire.....	115
4.3.3. Comparaison des résultats selon les particules d'argile étudiées	115
4.4. Développement d'un modèle de prédiction pour des suspensions mixtes	116
4.4.1. Construction du modèle.....	118
4.4.2. Application du modèle	123
4.5. Conclusion.....	127
Conclusion.....	128
Annexes.....	131
Références bibliographiques	138

Liste des figures

Figure 1.1: Classement des différents procédés membranaires (Remigy et Desclaux, 2007)..	4
Figure 1.2: Modes de filtration frontale ou tangentielle (Maurel, 2006).	5
Figure 1.3: Principe du phénomène de polarisation de concentration en absence ou présence de gel (Aimar et al., 2010b).	6
Figure 1.4: Représentation du rapport temps de filtration/volume filtré (t/V) en fonction du volume filtré V pour la détermination du MFI (Boerlage et al., 2003).	9
Figure 1.5: Chromatogrammes d'exclusion de taille avec détection azote, UV à 254 nm et carbone organique (Huber et al., 2011).	14
Figure 1.6: Délimitation des différentes régions de fluorescence ainsi que le caractère des matières organiques (Chen et al., 2003).	15
Figure 1.7: Matrice d'excitation et d'émission de fluorescence d'une eau de rivière (a) et d'un effluent secondaire (b) (Hudson et al., (2007, 2008)).	16
Figure 1.8: Structure de la kaolinite et des smectites (Manceau et al., 1998).	18
Figure 1.9: Description des effets des conditions chimiques sur les matières organiques en solutions ainsi que sur la membrane (Hong et Elimelech, 1997).	25
Figure 1.10: Chute de flux en fonction du volume de perméat pour (a) les solutions de kaolinite, acide humique et mélange kaolinite/acide humique (b) avec l'alginate (Jermann et al., 2007).	30
Figure 1.11: Description du dépôt et de la couche de concentration de polarisation de colloïdes et macromolécules après la formation du dépôt. C_s : concentration à la surface de la membrane, C_b : concentration dans la solution, D : coefficient de rétrodiffusion, c : colloïdes, m : macromolécules (Contreras et al., 2009).	31
Figure 1.12: Chute de flux des solutions de silice colloïdale, matière organique et de la suspension mixte : taille de silice 30-40 nm a) et 300 nm b) (Li et Elimelech, 2006).	32
Figure 1.13: Schéma du gâteau formé par les grosses particules, limitant le colmatage de la membrane par les petites particules (Kuberkar et Davis, 2000).	36
Figure 2.1: Extraction des différentes fractions sur les résines XAD.	41
Figure 2.2: Caractéristiques de la kaolinite et de la smectite.	44
Figure 2.3: Exemple de chute de flux pour différentes matières organiques.	46
Figure 2.4: Exemple de courbe ratio temps/volume en fonction du volume filtré.	46

Figure 2.5: Relation entre le temps de rétention et la masse moléculaire d'étalons de polystyrène sulfonate de sodium.	50
Figure 3.1: Valeurs de SUVA des fractions de MO extraites.	57
Figure 3.2: Chromatogrammes HPSEC/UV à 254 nm des fractions colloïde, HPO TPI de l'effluent secondaire.	58
Figure 3.3: Chromatogrammes HPSEC/UV à 254 nm des fractions colloïde, HPO TPI de la rivière Gartempe.	58
Figure 3.4: Chromatogramme HPSEC/UV à 254 nm des acides humiques Aldrich.	59
Figure 3.5: Matrices d'excitation et d'émission de fluorescence des fractions de matières organiques.	62
Figure 3.6: Distribution relative des différents biopolymères présents dans chaque fraction extraite.	67
Figure 3.7 : Aire normalisée par mg de carbone des acides gras de C6 à C16 pour les fractions colloïdes de la rivière Gartempe et l'effluent secondaire de Chasseneuil-du-Poitou.	68
Figure 3.8 : Aire normalisée par mg de carbone des acides gras de C17 iso à C28 pour les fractions colloïdes de la rivière Gartempe et l'effluent secondaire de Chasseneuil-du-Poitou.	69
Figure 3.9 : Chute de flux normalisée des MO extraites de la Gartempe et acide humique Aldrich (a) et des MO extraites de l'effluent secondaire (b) en fonction du volume filtré (0,5 bar et 2 mgC.L ⁻¹).	72
Figure 3.10 : Chromatogrammes HPSEC/UV à 254 nm des solutions d'alimentation et de perméat des différentes matières organiques ([MO]≈ 2 mgC.L ⁻¹ et 0,5 bar).	76
Figure 3.11: Ratio t/V en fonction du volume filtré pour les solutions d'acide humique, colloïde de Gartempe et colloïde d'effluent secondaire.	78
Figure 3.12 : Topographie (a) et friction (b) obtenue sur une membrane neuve. Analyse en mode contact (échelle 50 x 50 μm), cantilever Shocon.	80
Figure 3.13: Topographie (a) et friction (b) obtenue sur une membrane colmatée par les AH commerciaux (0,5 bar ; C= 2 mgC.L ⁻¹). Analyse en mode contact (échelle 10 x 10 μm), cantilever Shocon.	80
Figure 3.14: Topographie (a) et friction (b) obtenue sur une membrane colmatée par les colloïdes de Gartempe (0,5 bar ; C= 2 mgC L ⁻¹). Analyse en mode contact (échelle 10 x 10 μm), cantilever Shocon.	81
Figure 3.15: Chute de flux normalisée de la solution d'acide humique à différentes concentrations (0,5 bar).	83

Figure 3.16 : Chute de flux normalisée des colloïdes de Gartempe à différentes pression.....	87
Figure 4.1: Filtrations des suspensions de kaolinite et de smectite ($C= 100 \text{ mg.L}^{-1}$ et pression 0,5 bar).....	92
Figure 4.2: Images MEB des dépôts après filtration de la kaolinite (a) et de la smectite (b). .	92
Figure 4.3: Comparaison des chromatogrammes HPSEC/UV des suspensions d'alimentation des matières organiques en présence (100 mg.L^{-1}) ou en absence d'argile.....	98
Figure 4.4: Evolution des flux de perméat lors de la filtration de solutions de MO en présence de kaolinite ($[\text{MO}] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[\text{kaolinite}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, Pression = 0,5 bar).	99
Figure 4.5: Evolution des flux de perméat lors de la filtration de solutions de MO en présence de kaolinite ($[\text{MO}] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[\text{kaolinite}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, Pression = 0,5 bar).	101
Figure 4.6: Chutes de flux expérimentales et calculées à partir des résistances en série pour les filtrations des suspensions d'acide humique en présence de kaolinite respectivement à 0,5, 1 et 1,5 bar ($[\text{MO}] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[\text{kaolinite}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$)	105
Figure 4.7: Chutes de flux expérimentales et calculées à partir des résistances en série pour les filtrations des suspensions de colloïdes de la Gartempe en présence de kaolinite respectivement à 0,5, 1 et 1,5 bar ($[\text{MO}] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[\text{kaolinite}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).	106
Figure 4.8: Chutes de flux expérimentales et calculées à partir des résistances en série pour les filtrations des suspensions de colloïdes de l'effluent secondaire en présence de kaolinite respectivement à 0,5, 1 et 1,5 bar ($[\text{MO}] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[\text{kaolinite}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).	106
Figure 4.9: Evolution des flux de perméat lors de la filtration de solutions de MO en présence de smectite ($[\text{MO}] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[\text{Smectite}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, Pression = 0,5 bar).	109
Figure 4.10: Chutes de flux expérimentales et calculés à partir des résistances en série pour les filtrations des suspensions d'acide humique en présence de smectite respectivement à 0,5, 1 et 1,5 bar ($[\text{MO}] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[\text{smectite}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).....	113
Figure 4.11: Chutes de flux expérimentales et calculées à partir des résistances en série pour les filtrations des suspensions de colloïdes de la Gartempe en présence de smectite respectivement à 0,5, 1 et 1,5 bar ($[\text{MO}] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[\text{smectite}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).....	113
Figure 4.12: Chutes de flux expérimentales et calculées à partir des résistances en série pour les filtrations des suspensions de colloïdes de l'effluent secondaire en présence de smectite respectivement à 0,5, 1 et 1,5 bar ($[\text{MO}] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[\text{smectite}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).....	114
Figure 4.13 : Représentation d'un dépôt de grosses particules limitant le colmatage de la membrane par les petites particules (inspiré de Kuberkar et Davis, 2000). La courbe rouge représente la diminution de la concentration de petites particules suivant l'épaisseur du dépôt.	117

Figure 4.14: Evolution des différentes résistances hydrauliques lors de la filtration d'une suspension mixte avec effet de synergie en fonction du volume filtré. Trois valeurs de $\gamma/\rho c$ ont été choisies : 90, 150 et 900 m ⁻¹	122
Figure 4.15: Comparaison des chutes de flux normalisées expérimentales et calculées à partir du modèle pour les suspensions acide humique/kaolinite (a), colloïde de Gartempe/kaolinite (b) et colloïde d'effluent secondaire/kaolinite (c).	126
Figure 4.16: Comparaison des chutes de flux normalisées expérimentales et calculées à partir du modèle pour les suspensions AH/smectite (a), colloïde de Gartempe/smectite (b).	127

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Lois de filtration frontale décrivant les différents mécanismes de colmatage (Hermans et Bredee, 1936).....	7
Tableau 1.2: Origine des biopolymères et fragments retrouvés (Gadel et Bruchet, 1987 ; Bruchet et al., 1990 ; Biber et al., 1996).....	17
Tableau 1.3: Mécanisme prédominant la rétention des fractions de MON sur différentes membranes (Zularisam et al., 2007).....	24
Tableau 1.4: Valeurs du coefficient de compressibilité reportées dans différentes études (Mendret, 2007).....	27
Tableau 1.5: Modèles de filtration combinant différents mécanismes de colmatage.....	37
Tableau 1.6: Modèles développés en filtration à pression constante (Bolton et al., 2006).....	37
Tableau 1.7: Modèles développés en filtration à flux constant (Bolton et al., 2006).....	38
Tableau 2.1: Dates et volumes de prélèvements et données physico-chimiques des eaux.....	40
Tableau 2.2: Caractéristiques de la kaolinite et de la smectite.....	43
Tableau 3.1: Bilan global de l'extraction des matières organiques.....	55
Tableau 3.2: Analyse élémentaire des différentes fractions extraites.....	56
Tableau 3.3: Valeurs des Mn et Mw ainsi que du rapport Mw/Mn pour chaque fraction de MO.....	60
Tableau 3.4: Molécules identifiées et origine des biopolymères pour les colloïdes de la Gartempe.....	64
Tableau 3.5: Molécules identifiées et origine des biopolymères pour les colloïdes de l'effluent secondaire.....	65
Tableau 3.6: Molécules identifiées et origine des biopolymères pour les acides humiques Aldrich.....	66
Tableau 3.7: Réponses acide gras (m/z= 74) retrouvés pour les fractions colloïdes.....	69
Tableau 3.8: Performances de filtration des solutions de matières organiques (0,5 bar et concentration ciblée 2 mgC.L ⁻¹).....	73
Tableau 3.9 : Performances de filtration des différentes MO en fonction de la concentration en carbone (PTM = 0,5 bar).....	84
Tableau 3.10: Performances de filtration des différentes MO en fonction de la pression.....	86
Tableau 4.1: Performances de filtration des suspensions d'argiles en fonction de la pression.....	93

Tableau 4.2: Valeur de la porosité et de la masse volumique des dépôts de kaolinite et smectite.	95
Tableau 4.3: Valeurs des potentiels zêtas pour les suspensions de matières organiques et d'argiles.	96
Tableau 4.4: Performance de filtration des différentes suspensions.	102
Tableau 4.5: Performance de filtration des différentes suspensions mixtes MO/Kaolinite. ..	103
Tableau 4.6: Ecart observé entre les J/J_0 expérimentales et calculées pour les suspensions en présence de kaolinite.	107
Tableau 4.7: Performances de filtration des différentes suspensions.	110
Tableau 4.8: Performances de filtration des différentes suspensions.	112
Tableau 4.9: Ecart observé entre les J/J_0 expérimentales et calculées pour les suspensions en présence de smectite.	115
Tableau 4.10: Récapitulatif des effets de synergie observés ou pas selon les suspensions et les pressions.	116
Tableau 4.11: Valeurs du rapport γ / ρ_c et de γ pour les suspensions de kaolinite et MO.	125
Tableau 4.12: Valeurs du rapport γ / ρ_c et de γ pour les suspensions de smectite et de MO ..	126

Abréviations

ABZ : AlkylBenZènes	MEB : Microscopie Electronique à Balayage
AF: Acide Fulvique	MFI: Modified Fouling Index
AFM : Microscopie à Force Atomique	MO: Matière Organique
AG : Acide Gras	MOD: Matière Organique Dissoute
AH: Acide Humique	Mw: masses moléculaires moyennes
AHA : Acide Humique Aldrich	PES : PolyEstherSulfone
AOM : Algae organic matter	PHA : PolyHydroxyAromatique
AS : Amino-Sucre	PMS: Produits Microbiens Solubles
BSA : Bovine Serum Albumine	PR : Protéine
CEC : Capacité d'Echange Cationique	PS : Polysaccharide
COD : Carbone Organique Dissous	PSS : Sel de Polystyrène Sulfonate
COT : Carbone Organique Totale	PTM : PressionTransMembranaire
EEM : matrice d'excitation et d'émission	PVDF : Fluorure de PolyVinylidène
EH : Equivalent habitant	SDI: Silt Density Index
FI: Fouling Index	STEP : Station d'Épuration
GC-MS : Chromatographie Gaz-Spectrométrie de Masse	SUVA : Specific UltraViolet Absorbance
HPI : fraction Hydrophobe	TMAH : Hydroxyde de TétraméthylAmmonium
HPLC : Chromatographie Liquide Haute Pression	TPHA : fraction Transphilique acide
HPO: fraction Hydrophobe	TPI : fraction Transphilique
HPOA : fraction Hydrophobe Acide	UF : Ultrafiltration
LC-OCD : Chromatographie Liquide-Détection Carbone Organique	

Introduction

Introduction

Les besoins croissants en eau pour l'approvisionnement des populations et la nécessité d'une protection accrue de la qualité de l'eau ont amené ces dernières années au développement et à l'utilisation de procédés de traitement plus performants et moins coûteux. Ainsi, les procédés membranaires se sont développés aussi bien dans les usines de production d'eau potable que dans les usines de traitement des eaux usées. Cependant, un problème récurrent, lié à l'accumulation de matières au voisinage de la membrane, appelé colmatage, limite les performances des procédés membranaires. Il provoque une augmentation du coût de fonctionnement et de maintenance à cause de la nécessité de réaliser des étapes supplémentaires de prétraitements et l'utilisation de nettoyage poussé.

Une meilleure connaissance des phénomènes gouvernant le colmatage permet d'optimiser les procédés membranaires. De nombreux travaux ont porté sur l'identification des composés à l'origine du colmatage et des mécanismes mis en jeu. Les matières organiques ont été identifiées comme étant les principales responsables du colmatage lors de la filtration d'eau. Cependant, les particules et colloïdes minéraux ont également un rôle non négligeable. Selon la taille des matières organiques et minérales, différents mécanismes ont été proposés dans la littérature comme un blocage des pores et/ou la formation d'un dépôt à la surface de la membrane.

Les études sur la filtration publiées dans la littérature portent essentiellement sur la compréhension du colmatage par un seul composé, et dans de nombreux cas, des composés dits « modèles » tels que des dextrans, des protéines (i.e. BSA pour Bovine Serum Albumine) des particules de latex ou de silice colloïdale. Cependant, la filtration de ces composés modèles ne représente pas réellement les conditions rencontrées sur usine lors de la filtration de fluides réels. En effet, les eaux réelles sont composées d'une matrice complexe où matières organiques, particules organiques et inorganiques sont présentes. Des interactions entre ces composés rendent les mécanismes de colmatage très complexes.

Très peu de travaux se sont intéressés à la filtration de suspensions mixtes (i.e. mélanges de matières organiques et/ou de particules minérales) et encore moins aux mécanismes de colmatage prenant lieu. Des études de la littérature montrent que la présence de particules peut avoir un effet bénéfique, c'est-à-dire une amélioration de la chute de flux par adsorption et/ou préfiltration des matières à l'origine du colmatage. D'autres études montrent au contraire que les résistances des différents dépôts s'additionnent ou que des effets

de synergie existent entre les matières colmatantes expliquant un colmatage plus important. Si de nombreux modèles de filtration ont été proposés pour expliquer le colmatage par un composé modèle, très peu de modèles existent pour des suspensions plus complexes constituées de matières organiques naturelles et de particules minérales.

L'utilisation de fractions de matières organiques extraites directement d'eaux de surface ou d'eaux usées ou encore des particules de type argile permettraient de se rapprocher des fluides réels.

Ainsi l'objectif global de cette thèse est d'étudier et de modéliser le colmatage des membranes d'ultrafiltration par des suspensions mixtes, composés de matières organiques et de particules minérales.

Le chapitre premier présente une synthèse bibliographique décrivant les mécanismes de colmatage et leur modélisation. Ce chapitre présente également l'état de l'art concernant les méthodes d'extraction et de caractérisation des matières organiques.

Le deuxième chapitre décrit les matériels et méthodes utilisés pour les filtrations membranaires, l'extraction et les caractérisations de matières organiques.

Dans une première partie de l'étude, des extractions de matières organiques ont été réalisées sur l'eau de la rivière Gartempe et sur l'effluent secondaire de la station d'épuration communale de Chasseneuil-du-Poitou. Les fractions ont été caractérisées par différentes techniques analytiques telles que la chromatographie d'exclusion stérique, la fluorescence ou la pyrolyse. Les résultats d'extraction et de caractérisation des matières organiques sont présentés dans le chapitre 3.

Le chapitre 3 présente également les résultats de filtration obtenus avec les différentes fractions extraites ainsi qu'avec les acides humiques Aldrich purifiés. Ces matières organiques ont été filtrées dans les mêmes conditions expérimentales pour différentes concentrations et pressions afin de déterminer les fractions à l'origine du colmatage de membranes d'ultrafiltration de type polyéthersulfone. Le pouvoir colmatant a été évalué en termes de chute de flux, rétention de matière organique, résistance spécifique des dépôts, paramètre de blocage de pores.

Le chapitre 4 porte sur l'étude du colmatage lors de la filtration d'une suspension mixte comprenant des particules d'argile (smectite et kaolinite) et des matières organiques considérées dans le chapitre 3 comme les plus colmatantes. Le pouvoir colmatant de ces

suspensions mixtes a été comparé à celui des suspensions seules pour évaluer l'importance des interactions entre matières organiques et particules sur le colmatage. Comme au chapitre 3, l'influence de la pression sur ces dépôts a été étudiée et les mêmes paramètres ont été utilisés pour décrire le colmatage.

Le chapitre 4 présente également le développement d'un modèle de prédiction du colmatage de suspension complexe qui sera appliqué pour finir aux résultats expérimentaux obtenus dans cette étude.

Enfin, une conclusion générale décrit les principaux résultats obtenus dans cette étude et détaille les perspectives qui peuvent être proposées à l'issue de ce travail.

Chapitre 1

Bibliographie

Chapitre 1 : Bibliographie

1.1. La filtration membranaire

1.1.1. Généralités

Les procédés membranaires peuvent être classés selon trois catégories : la filtration, la dialyse et électrodialyse, et la séparation de gaz et vapeur. Elles diffèrent en fonction des membranes utilisées et de la force motrice appliquée (Strathmann, 2011). La filtration membranaire est une technique largement utilisée en traitement des eaux. Elle utilise une membrane considérée comme une barrière physique, sélective qui permet de séparer deux phases : le perméat et l'alimentation. L'application d'une pression va permettre le passage du solvant et de certaines substances à travers la membrane. Selon la sélectivité souhaitée, différentes membranes sont utilisées qui diffèrent selon la taille des pores ou leur seuil de coupure (Figure 1.1). Quatre classes de filtration membranaire existent : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse.

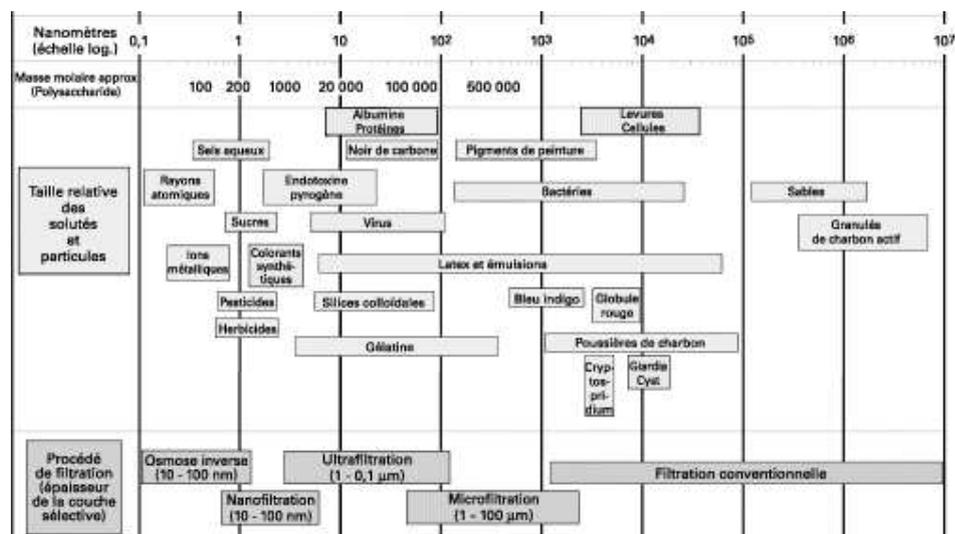


Figure 1.1: Classement des différents procédés membranaires (Remigy et Desclaux, 2007).

La pression appliquée va différencier les membranes basse et haute pression. Les membranes basse pression regroupent la microfiltration et l'ultrafiltration avec des gammes de pression respectives de 0,5-1 et 1-5 bars. L'utilisation de membranes haute pression en nanofiltration et osmose inverse nécessite des gammes de pression respectives de l'ordre de 10-40 et 30-80 bars.

En production d'eau potable, les membranes basse pression sont les plus communément utilisées, notamment les membranes d'ultrafiltration. En effet, elles permettent une rétention des bactéries et des virus mais également d'une partie de la matière organique dissoute et des colloïdes.

Cependant le colmatage est un problème récurrent rencontré sur les installations de production ou de traitement des eaux et qui limite les performances des unités de filtration membranaire. Il est lié à l'accumulation de matières au voisinage de la membrane qui s'accompagne d'une diminution du volume d'eau traitée et/ou d'une augmentation des pressions à appliquer.

Deux types de colmatage sont distingués: le colmatage irréversible et le colmatage réversible. Ce dernier correspond à la part de flux récupéré après rétrolavage (nettoyage hydraulique). Le colmatage irréversible est quant à lui éliminé par lavage chimique (lavage acide, alcalin et /ou utilisation d'oxydant comme le chlore).

Le colmatage est particulièrement sensible au mode de filtration utilisé. Deux modes de filtration existent : la filtration frontale et la filtration tangentielle (Figure 1.2). La filtration frontale consiste à diriger le flux de la solution perpendiculairement à la membrane. Les composés colmatants s'accumulent alors à la surface de la membrane. Une chute importante du flux est observée et le système n'atteint pas un état stationnaire.

A l'inverse, lors d'une filtration en mode tangentielle, le flux arrive parallèlement à la membrane engendrant un gradient de force de cisaillement à sa surface. L'accumulation de matière est alors limitée et un état stationnaire peut être observé.

Dans l'industrie, la filtration tangentielle est préférentiellement utilisée pour des eaux chargées en matières en suspension pour limiter l'apparition du colmatage et la fréquence de nettoyage des membranes. En revanche, il induit un coût de fonctionnement plus élevé.

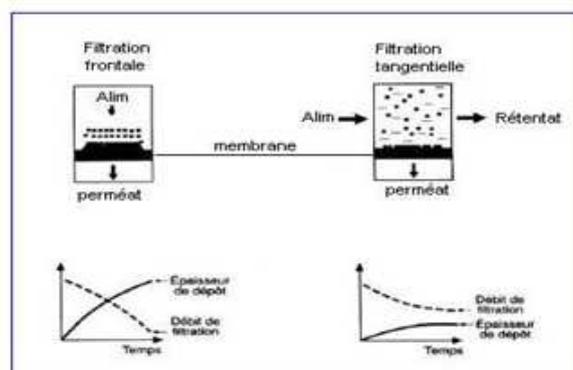


Figure 1.2: Modes de filtration frontale ou tangentielle (Maurel, 2006).

1.1.2. Les mécanismes du colmatage

Le flux d'un solvant à travers la membrane est décrit par la loi de Darcy, où le flux est proportionnel à la pression transmembranaire (Equation 1.1):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(20^\circ\text{C}) \cdot R_m} \quad \text{Equation 1.1}$$

J : flux du perméat ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) ; ΔP : pression transmembranaire (Pa) ; $\mu(20^\circ\text{C})$: viscosité de l'eau à 20°C ($\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$) ; R_m : résistance de la membrane (m^{-1})

Lors d'une opération de filtration membranaire, une résistance supplémentaire R_c (m^{-1}) s'ajoute à la résistance de la membrane lorsqu'apparaît un phénomène de colmatage (Equation 1.2). Le phénomène est décrit par la loi des résistances en série

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(20^\circ\text{C}) \times (R_m + R_c)} = \frac{J_0 R_m}{R_m + R_c} \quad \text{Equation 1.2}$$

Différents mécanismes sont l'origine du colmatage: la polarisation de concentration, l'adsorption, le blocage de pores, et la formation d'un dépôt (Aimar et al., 2010a)

Le phénomène de **polarisation de concentration** est lié à l'accumulation de solutés au voisinage de la membrane sous l'effet du flux de solvant. L'accumulation de solutés génère un gradient de concentration et un flux de rétrodiffusion proportionnel au gradient de concentration est créé en opposition au flux convectif (Figure 1.3). Lorsque la concentration devient très élevée, un gel peut se former notamment en présence d'une forte concentration en macromolécules ou un dépôt en présence de colloïdes (Aimar et al., 2010b). La polarisation de concentration est particulièrement importante en osmose inverse.

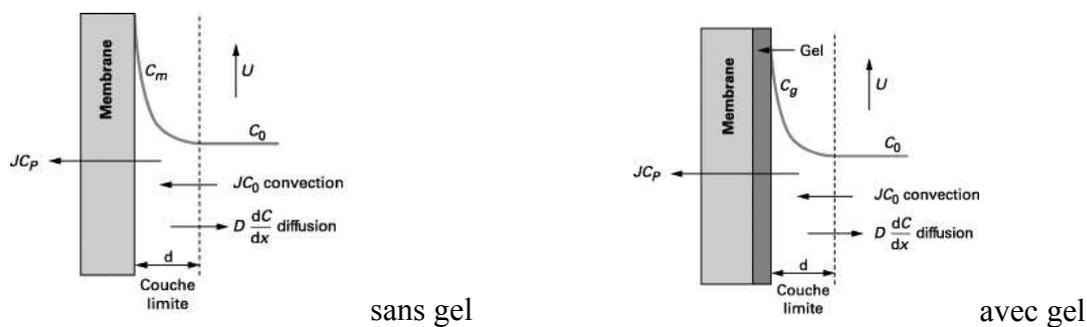
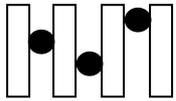
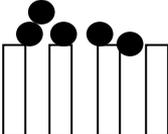
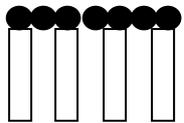


Figure 1.3: Principe du phénomène de polarisation de concentration en absence ou présence de gel (Aimar et al., 2010b).

L'adsorption de composés présents dans l'eau à la surface d'un matériau membranaire s'explique par des interactions physico-chimiques de type ioniques, hydrophobes. Dans les eaux naturelles, les matières organiques comme les substances humiques vont ainsi s'adsorber à la surface des membranes ou à l'intérieur des pores. Pour ce type de composés, il s'agit préférentiellement d'interactions de type hydrophobe. L'adsorption est d'autant plus importante que le matériau de la membrane est hydrophobe (Wiesner et al., 1992). L'adsorption d'un composé à la surface d'un matériau membranaire concerne toutes les classes de filtration membranaire.

Le **blocage de pores** est lié à la présence de composés dont la taille est voisine de celle des pores de la membrane. La pénétration de ces composés dans les pores réduit fortement les flux locaux au niveau des pores engendrant alors un colmatage important. En filtration frontale, des lois ont été établies par Hermans et Bredee (1936) pour caractériser les différentes étapes allant du blocage de pores à la formation d'un dépôt: le blocage complet, le blocage standard, le blocage intermédiaire puis la filtration sur gâteau (Tableau 1.1).

Tableau 1.1: Lois de filtration frontale décrivant les différents mécanismes de colmatage (Hermans et Bredee, 1936).

Modèle	Représentation	Phénomène	Equation
Blocage complet		La taille des particules est égale à la taille des pores	$V = J_0 \times (1 - \exp(-k \times t))$ k : constante de filtration du blocage complet
Blocage standard		La taille des particules est légèrement inférieure à celle des pores. Elles passent à travers les pores.	$\frac{t}{V} = \frac{k}{2} \times t + \frac{1}{J_0}$ k : constante de filtration du blocage standard
Blocage intermédiaire		Les particules bouchent les pores et s'accumulent sur d'autres particules. C'est le phénomène d'adsorption.	$k \times V = \ln(1 + (k \times t \times J_0))$ k : constante de filtration du blocage intermédiaire
Filtration sur gâteau		La taille des particules est supérieure à la taille des pores. Elles se déposent à la surface de la membrane.	$\frac{t}{V} = \frac{k}{2} \times V + \frac{1}{J_0}$ k : constante de filtration du gâteau

Ces différents modèles proviennent d'une seule expression mathématique Hermia (1982) (Equation 1.3).

$$\frac{d^2t}{dv^2} = K \left(\frac{dt}{dv} \right)^x \quad \text{Equation 1.3}$$

x est l'indice de blocage de pore et K est le coefficient de résistance (unité dépendant de l'indice x).

Selon la valeur de x , le colmatage est dirigé par un type de mécanisme. $x=2$: blocage complet, $x=1,5$: blocage standard, $x=1$: blocage intermédiaire, $x=0$: filtration sur gâteau.

Lorsque la taille des particules est ou devient supérieure à celle des pores, elles ne peuvent plus passer à travers la membrane et s'accumulent alors à sa surface jusqu'à former **un dépôt communément appelé « gâteau »**. Il est plus ou moins poreux suivant la taille des particules et agit comme une seconde membrane. La résistance de ce dépôt est proportionnelle à la quantité de matière déposée sur la membrane.

$$R_c = \alpha \times M \quad \text{Equation 1.4}$$

α : résistance spécifique du dépôt ($m^{-1}.kg^{-1}$); M : quantité de matière déposée par volume de perméat ($kg.m^{-3}$).

Le terme α désigne la résistance spécifique du dépôt, elle est donc propre à chaque dépôt. Le dépôt est caractérisé par un facteur de compressibilité n calculé à partir de l'équation 1.5 :

$$\alpha = \alpha_0 * \Delta P^n \quad \text{Equation 1.5}$$

α_0 : constante ; n : facteur de compressibilité ; ΔP : pression (Pa)

Le blocage de pores et la filtration sur gâteau concernent essentiellement les membranes poreuses utilisées en ultrafiltration et microfiltration.

1.1.3. Indices et modèles de prédiction du colmatage

Différents indices de colmatage sont utilisés pour caractériser et prédire le pouvoir colmatant d'une eau. Les indices le plus souvent utilisés sont le Silt Density Index (SDI) ou le Fouling Index (FI). La détermination du SDI repose sur le mode opératoire suivant : un échantillon d'eau est filtré en mode frontal sur une membrane de porosité $0,45 \mu m$ et de

diamètre 47 mm à une pression de 2,1 bars (Schippers et Verdouw, 1980). La valeur du SDI_{15} se calcule suivant l'équation 1.6 :

$$SDI = \frac{1 - \frac{t_1}{t_2}}{t} \quad \text{Equation 1.6}$$

t_1 : temps nécessaire pour filtrer un premier volume de 500 mL ; t_2 : temps nécessaire pour filtrer un deuxième volume de 500 mL après les 15 premières minutes de filtration ; t : temps total de filtration

Si le colmatage est trop important, un SDI_5 ou SDI_{10} peut être déterminé en réduisant le temps de filtration. Cet indice se détermine aisément mais il ne permet pas de caractériser les différents mécanismes à l'origine du colmatage. Il est essentiellement utilisé par les industriels pour prédire le colmatage des membranes d'osmose inverse et de nanofiltration.

Un autre indice a été développé par Schippers et Verdouw (1980) : le MFI (Modified Fouling Index). Il a été développé à partir des équations de filtration frontale proposées par Hermans et Bredee (1936). A l'inverse du SDI, il permet de distinguer les différents mécanismes mis en jeu dans le colmatage : le blocage de pores, la filtration sur gâteau et la compression du dépôt. Le MFI est déterminé à partir du tracé du rapport temps de filtration sur le volume filtré en fonction du volume filtré (Figure 1.4). La valeur du MFI correspond à la pente de la partie linéaire où le colmatage est associé à une filtration de type gâteau :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R}{2 \cdot \Delta P \cdot A^2} + MFI \times V \quad \text{Equation 1.7}$$

Avec R : résistance de colmatage (m^{-1}), A : la surface membranaire (m^2), MFI : ($s \cdot m^{-3}$)

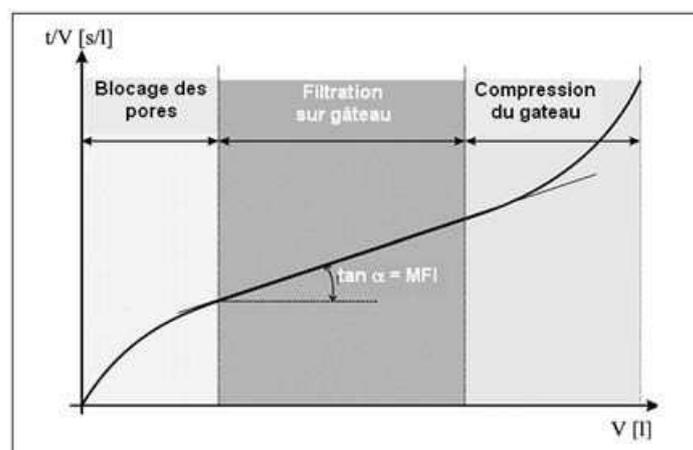


Figure 1.4: Représentation du rapport temps de filtration/volume filtré (t/V) en fonction du volume filtré V pour la détermination du MFI (Boerlage et al., 2003).

1.2. Les composés à l'origine du colmatage

De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer les composés à l'origine du colmatage. Guo et al. (2012) identifient quatre catégories : les composés organiques, les particules, les composés inorganiques et les organismes vivants.

Composés organiques : Les matières organiques des eaux sont à l'origine de nombreux phénomènes de colmatage, essentiellement par adsorption et blocage de pores. Des techniques analytiques et de fractionnement de matières organiques ont été développées pour caractériser les fractions les plus colmatantes. Ces techniques seront détaillées dans la partie 1.2.1.2.

Particules : Les particules (i.e. défini comme la fraction de matières organiques supérieure à 0,45 μm) sont de nature inorganique (e.g. argiles, charbon actif) ou organique (agrégats de matières organiques). Selon la taille des pores de la membrane, les particules engendrent un colmatage interne lorsqu'elles pénètrent à l'intérieur des pores ou bien externe lorsque leur taille est supérieure aux diamètres des pores. Elles créent alors un gâteau à la surface de la membrane.

Composés inorganiques : L'accumulation de composés dissous (e.g. silice, fer) au voisinage de la membrane va engendrer une augmentation de la polarisation de concentration pouvant aller jusqu'à la précipitation. La présence de cations tels que Ca^{2+} ou des modifications du pH vont impacter l'apparition du colmatage.

Microorganismes : L'adhésion et le développement de microorganismes (bactéries) conduit à la formation d'un biofilm à la surface de la membrane. On parle alors de biofouling.

Dans la suite de ce manuscrit, on s'intéressera uniquement au colmatage induit par les matières organiques (inférieures à 0,45 μm) et par les particules minérales.

1.2.1. Les matières organiques

La matière organique est un ensemble hétérogène de composés provenant soit d'une origine autochtone (i.e. issue de la décomposition de la biomasse générée *in situ*) ou allochtone (i.e. issue du lessivage des sols) (Thurman, 1985 ; McKnight et al., 2001). Elle est constituée de composés bien définis comme les polysaccharides et les protéines mais surtout de macromolécules complexes comme les substances humiques (comprenant les acides fulviques (AF) solubles à tous pH et les acides humiques (AH) insolubles à pH acide)

(Thurman, 1985). Ces composés présentent une large gamme de masses moléculaires et de groupements fonctionnels (e.g. acide carboxyliques, amides, cétones, phénols) (Leenheer et Croué, 2003). La matière organique dissoute (MOD) correspond à la MO passant au travers d'une membrane de 0,45 μm . Drewes et Fox (1999) classent la MOD en trois catégories: 1) les matières organiques naturelles présentes naturellement dans les eaux naturelles 2) les composés organiques synthétiques libérés par les activités anthropiques et générés par exemple lors de la désinfection des eaux potables ou usées 3) les produits microbiens solubles (PMS) formés au cours des traitements biologiques.

Les matières organiques présentes dans les eaux usées diffèrent de celles présentes dans les milieux naturelles. Ces matières organiques proviennent des eaux usées domestiques, des eaux pluviales (i.e. lessivage des sols), des rejets industriels ou hospitaliers. De ce fait, de nombreux composés comme les substances humiques, les polysaccharides, des fragments cellulaires, des protéines, virus, ADN, enzymes extracellulaire, ARN, acides aminés et matières récalcitrantes constituent le carbone organique des effluents secondaires (Shon et al., 2006).

1.2.1.1. Extraction des matières organiques des eaux de surface et des effluents secondaires

Afin de mieux caractériser la matière organique présente dans les eaux, des techniques d'extraction ont été développées. Certaines permettent uniquement une concentration des matières organiques dissoutes comme l'évaporation rotative sous vide (Aiken et Leenheer, 1993), la lyophilisation ou encore les techniques membranaires (Clair et al., 1991, Speth et al., 1998). D'autres allient la concentration et la séparation des différentes fractions avec notamment l'emploi de résines macroporeuses non ioniques (Leenheer, 1981 ; Croué et al., 1997).

De nombreuses études ont été réalisées sur l'extraction et la caractérisation des matières organiques d'eaux de surface. La technique la plus communément utilisée est la concentration par osmose inverse puis l'adsorption sur résines à pH 2. Trois fractions sont obtenues selon leur affinité avec les résines. La fraction hydrophobe (HPO) et la fraction transphilique (TPI) sont respectivement éluées sur les résines XAD-8 et XAD-4 par un mélange acétonitrile/eau. La fraction hydrophile (HPI) correspond à la fraction non retenue sur les résines. Fan et al. (2001) montrent à l'issue d'un fractionnement de trois eaux de

surface sur les résines macroporeuses XAD-4 et XAD-8 que la fraction hydrophobe constitue entre 50 et 70% du carbone organique dissous.

Lee et al. (2005) obtiennent des proportions de 50% pour la fraction hydrophobe et 25% pour les deux autres fractions lors de l'extraction de matières organiques de quatre eaux de surface. L'extraction d'une eau de barrage en Bretagne (France) a conduit à une proportion plus importante de la fraction hydrophile (environ 50% du COD). Les eaux de barrage et de lac sont généralement plus riches en matières organiques d'origine autochtone avec un caractère hydrophile plus marqué.

Les mêmes techniques d'extraction sont utilisées pour les effluents secondaires. Shon et al. (2006) ont extrait la matière organique d'un effluent de station d'épuration après un traitement biologique. La fraction hydrophile est la plus importante avec 58,8% du carbone contre 25,3% et 15,9% pour la fraction hydrophobe et la fraction transphilique, respectivement. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Imai et al. (2002) mais ils peuvent varier avec le type de traitement biologique et en particulier avec l'âge des boues (Jarusutthirak et Amy, 2007).

Ma et al. (2001) ont réalisé des extractions de matière organique d'eaux de surface et d'un effluent secondaire. Ils montrent que la fraction d'acide fulvique est la plus importante dans les eaux de surface contrairement à l'effluent secondaire où la fraction hydrophile domine. L'augmentation du caractère hydrophile des matières organiques issues d'effluents secondaires s'explique par la présence de sous-produits microbiens riches en protéines et polysaccharides.

Cependant, les extractions réalisées seulement avec les résines XAD (4 et 8) excluent une partie de la matière organique. Les composés de grandes masses moléculaires ne sont pas retenus sur les résines à cause de leur taille et se retrouve dans la fraction HPI. Cette catégorie de composés à caractère plutôt hydrophile est appelée « colloïdes ». Les travaux de Violleau (1999) détaillent un protocole mis en place pour récupérer cette fraction. Après la phase de concentration par osmose inverse, une dialyse est réalisée à l'aide de membranes de dialyse (appelées « sacs ») ayant une coupure de seuil de 3500 Da. Les membranes de dialyse sont placées successivement dans des bains d'acide chlorhydrique puis d'acide fluorhydrique (pour supprimer les traces de silice). Les colloïdes sont retenus à l'intérieur des sacs et le dialysat (issu des bains d'acide chlorhydrique) est par la suite passé sur les résines XAD pour extraire les autres fractions. La fraction colloïdale peut représenter un pourcentage important de la matière organique présente dans les eaux. Violleau (1999) a montré que les colloïdes pouvaient représenter entre 5 et 23% du bilan global d'extraction selon les eaux de surface.

Jarusutthirak et al. (2002) ont réalisé une extraction des colloïdes sur deux effluents secondaires et ont trouvé des pourcentages de 24 et 27%.

Les techniques d'extraction évoluent continuellement mais elles utilisent toujours l'adsorption sur résines macroporeuses. Récemment, Kim et Dempsey (2012) ont utilisé quatre colonnes (diethylaminoethyl cellulose (1^{ère} et 2^{ème}), XAD-8 (3^{ème}) et XAD-4 (4^{ème})) pour séparer les fractions de matières organiques d'effluents d'eaux usées. Ils extraient ainsi les colloïdes (>20 nm), les acides organiques (HPO/TPI/HPI), la fraction hydrophobe (basique et neutre), la fraction transphilique (basique et neutre) et la fraction hydrophile (basique et neutre). Cette méthode a pour avantage d'isoler la fraction acide, qui est minoritaire dans les effluents d'eaux usées et majoritaire dans les eaux de surface. Ainsi, une attention particulière doit être faite aux techniques d'extractions employées, puisque selon les techniques utilisées, les fractions n'auront pas les mêmes caractéristiques (taille pour les colloïdes ou encore charge (acide, base, neutre)).

1.2.1.2. Apports des techniques analytiques à la caractérisation de la matière organique

Différentes techniques d'analyse ont été développées ou adaptées afin de mieux comprendre la structure et les propriétés des matières organiques. Parmi les plus utilisées, on peut citer la chromatographie d'exclusion stérique, la pyrolyse ou les méthodes spectroscopiques comme l'infra-rouge et la fluorescence.

Chromatographie d'exclusion stérique :

L'analyse par chromatographie d'exclusion de taille ou d'exclusion stérique (SEC pour size exclusion chromatography) permet de déterminer la distribution des masses moléculaires des matières organiques. Différents détecteurs sont utilisés dont les plus courants sont les détecteurs spectrophotométriques UV/visible et un analyseur de carbone organique en ligne. La chromatographie d'exclusion stérique couplée à une détection du carbone organique dissous a été développée par Huber et Frimmel, (1991). La figure 1.5 montre les chromatogrammes d'une eau de surface obtenus par chromatographie d'exclusion de taille avec détection spectrophotométrique à 254 nm, du carbone organique dissous et de l'azote dissous (Huber et al., 2011). Six fractions constitutives de la matière organique sont identifiées :

- La fraction A correspond aux composés organiques de plus hautes masses moléculaires. Cette fraction n'absorbe pas dans l'ultraviolet mais présente une forte réponse en azote. Les molécules responsables de cette fraction sont des biopolymères de type protéines riches en azote et des structures de type polysaccharides.
- La fraction B correspond à la plus forte réponse en UV caractéristique des substances humiques.
- La fraction C représente des composés de faibles masses moléculaires communément nommé « building blocks ».
- La fraction D est associée à des acides carboxyliques simples de faibles masses moléculaires.
- La fraction E correspond à des molécules organiques de très faibles masses moléculaires n'absorbant pas dans l'UV comme les alcools, aldéhydes, cétones, sucres et acides aminés.
- Les fractions F et G sont uniquement observées avec le détecteur d'azote et correspondent respectivement aux ions nitrate et ammonium.

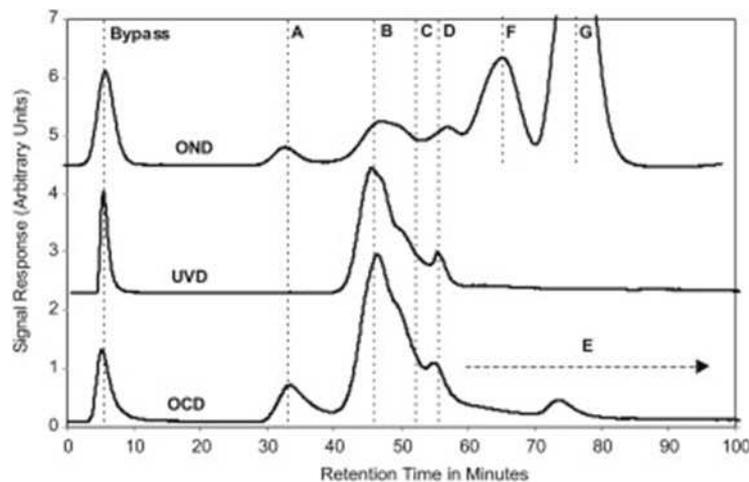


Figure 1.5: Chromatogrammes d'exclusion de taille avec détection azote, UV à 254 nm et carbone organique (Huber et al., 2011).

La masse moléculaire moyenne (M_w) des différentes fractions extraites (HPO, TPI, HPI, colloïdes) peut être déterminée grâce à des solutions étalons contenant des sels de polystyrène sulfonate (PSS) de masse moléculaire connue. Lee et al. (2003) ont obtenu des valeurs de MW pour les fractions hydrophobe, transphilique et hydrophile d'eaux de surface de 1840, 1650 et 670 $g \cdot mol^{-1}$ respectivement. Des valeurs plus faibles de 960/720 et 1080/740 Da ont été obtenues par Violleau (1999) pour les fractions HPO/TPH de l'eau de Seine et du

Colorado. La fraction colloïdale possède des MW beaucoup plus élevées que les autres fractions et comprises entre 1126 et 2230 Da selon la localisation de l'échantillon en Amazonie (Alasonati et al., 2010).

Fluorescence 3D

La spectrofluorimétrie est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des matières organiques car elle ne nécessite pas de prétraitement et ne dégrade pas l'échantillon. La réalisation de matrice d'excitation et d'émission de fluorescence (EEM) permet de définir une cartographie complète de l'ensemble des fluorophores présents dans les eaux.

Les travaux de Coble (1996) sur les eaux de mer ont permis d'identifier deux types de classes de fluorophores : type matière humique avec les pics A et C (origine terrestre) et M (origine marine) ; et de type protéine avec les pics T et B. La figure 1.6 représente les régions ainsi que le type de matière organique.

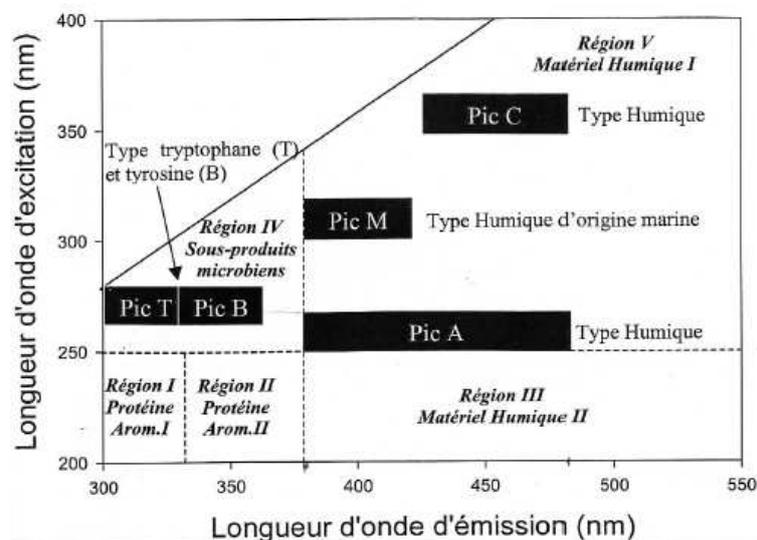


Figure 1.6: Délimitation des différentes régions de fluorescence ainsi que le caractère des matières organiques (Chen et al., 2003).

Les EEM obtenues permettent de différencier les origines des matières organiques présentes dans les eaux, notamment celles issues d'eau de rivière et d'effluent secondaire. La figure 1.7 présente un exemple d'EEM pour ces deux types d'eau. Comme pour de nombreux auteurs, Hudson et al. (2007, 2008) ont ainsi montré que la fluorescence des effluents

secondaires était principalement une fluorescence de type protéique (i.e. fluorescence du tryptophane avec les pics T1 et T2) associée à la présence des sous-produits microbiens alors que pour les eaux de rivière, la fluorescence est de type humique (pics C1, C2 et A).

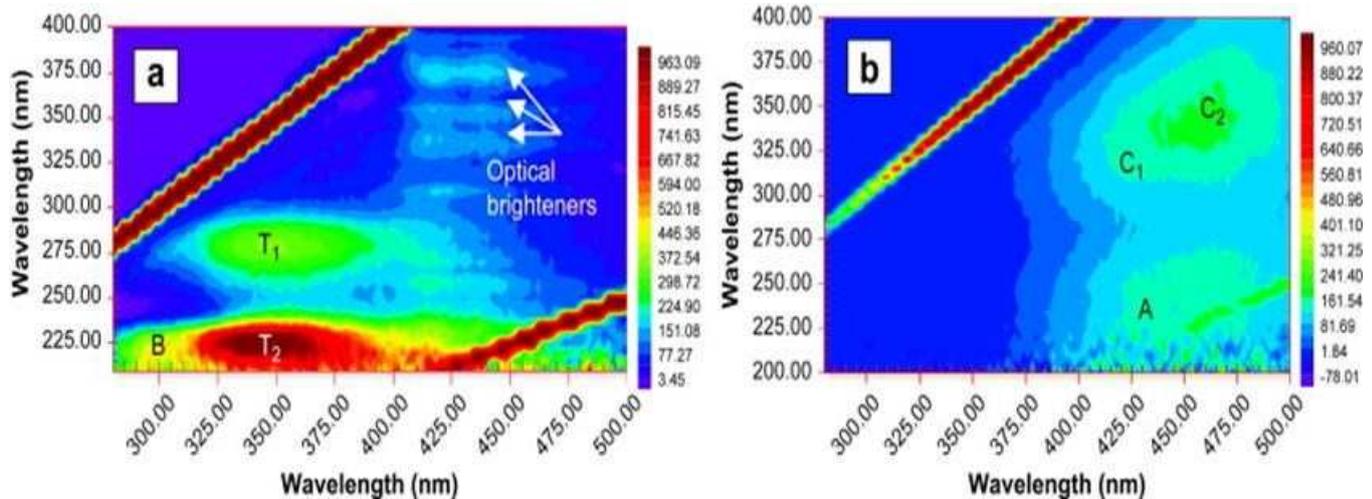


Figure 1.7: Matrice d'excitation et d'émission de fluorescence d'une eau de rivière (a) et d'un effluent secondaire (b) (Hudson et al., (2007, 2008)).

Pyrolyse

La pyrolyse consiste à réaliser une dégradation thermique des matières organiques en sous-produits de faibles masses moléculaires qui peuvent être alors séparés par chromatographie gazeuse et analysés par spectrométrie de masse. L'identification des fragments permet de remonter à l'origine des biopolymères constituant la matière organique (polysaccharides, protéines, aminosucre, composés polyhydroxyaromatiques) (Bruchet et al., 1990). Le tableau 1.2 présente les différents fragments retrouvés ainsi que leur origine.

Tableau 1.2: Origine des biopolymères et fragments retrouvés (Gadel et Bruchet, 1987 ; Bruchet et al., 1990 ; Biber et al., 1996).

Biopolymères	Origine	Fragments de pyrolyse caractéristiques
<p>Polysaccharides</p> <p><u>De réserve</u> : amidon facilement hydrolysable</p> <p><u>De structure</u> : cellulose très résistante à la biodégradation</p>	<p><u>Aquagénique</u> : algues et bactéries</p> <p><u>Pédogénique</u> : résidus de plantes</p>	<p>Unités d'hexoses et de pentoses : furanne, furfural, lévoglucosénone</p>
<p>Protéines</p>	<p><u>Aquagénique</u> : algues et phytoplanctons</p>	<p>Pyridines, pyrroles, indoles, nitriles</p> <p><u>Tyrosine</u> : phénol, p crésol (quantité égale)</p> <p><u>Phénylalanine</u> : toluène, styrène, phényl-acétonitrile</p> <p><u>Tryptophane</u> : indole</p>
<p>Aminosucre</p>	<p>Paroi des cellules bactériennes et fongiques</p>	<p>Acétamide</p>
<p>Polyhydroxyaromatiques</p>	<p><u>Plantes</u> : lignine</p> <p><u>Aquatique</u> : algues, diatomées, animaux</p>	<p>Composés phénoliques dont méthoxy-phenols (caractéristiques de la lignine)</p>

1.2.2. Les argiles

Par définition, « les argiles sont des minéraux siliceux de structure microcristalline ». Ils appartiennent à la famille des phyllites. A l'exception du groupe relativement peu important des argiles dites « fibreuses », les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie, séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espaces interfoliaires (Morel, 1996).

Parmi les différentes familles d'argile, la kaolinite et les smectites sont deux familles largement présentes dans l'environnement et qui ont des structures et propriétés très distinctes. Pour ces raisons, une kaolinite et une smectite ont été choisies comme objets d'étude.

La kaolinite fait partie de la famille des silicates, sa composition chimique est $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_2$. Elle fait partie des minéraux du groupe 7 Å avec une structure de type 1/1 comprenant une couche tétraédrique et une couche octaédrique (Figure 1.8). Une observation au microscope à balayage permet d'observer sa forme en plaquette hexagonale. La capacité d'échange cationique (CEC) est très faible, de l'ordre de 5 à 15 meq/100 g d'argile car la surface interne c'est-à-dire celle qui limite les espaces interfoliaires est nulle.

Les smectites regroupent la beidellite, la montmorillonite, la nontronite et la saponite. Contrairement aux kaolinites leur structure est du type 2/1 avec 3 couches (tétraédrique/octaédrique/tétraédrique) (Figure 1.8). Elles ont un pouvoir « d'hydratation, de gonflement, d'adsorption et d'absorption » (Morel, 1996). La CEC est très importante avec des valeurs comprises entre 80 et 150 meq/100 g. En effet, l'espace interfoliaire est plus important et est rempli de molécules d'eau ou de cations échangeables tels que Ca^{2+} ou Na^+ (Figure 1.8).

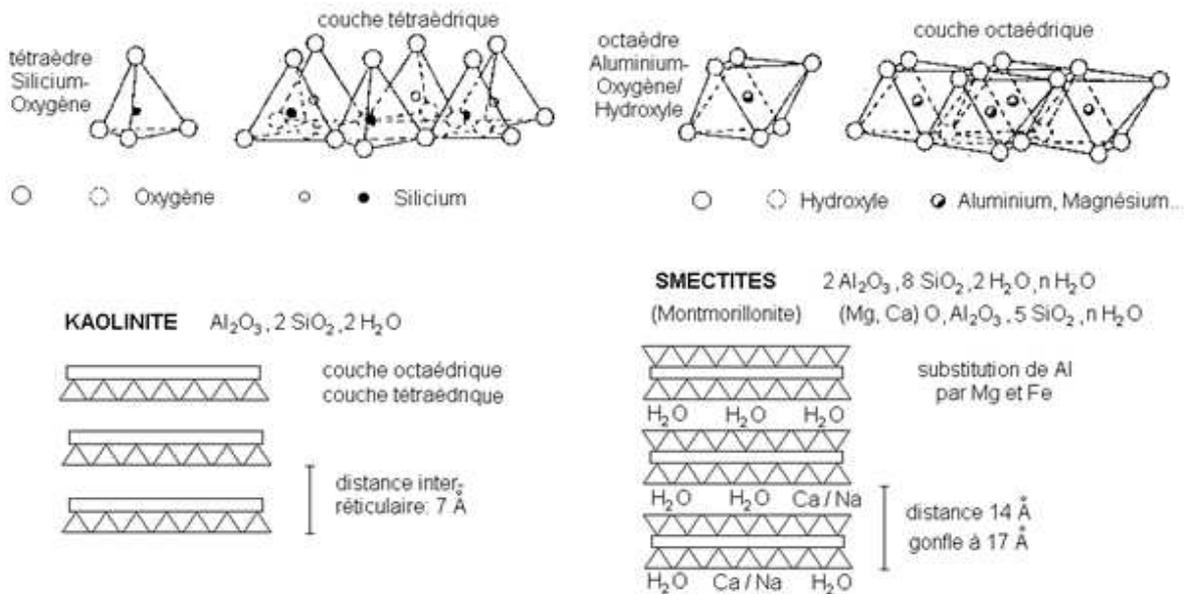


Figure 1.8: Structure de la kaolinite et des smectites (Manceau et al., 1998).

1.2.3. Réactivité entre les matières organiques et les argiles

L'adsorption des matières organiques sur les particules s'explique par différents mécanismes : l'échange de ligand, l'établissement de pont cationique, l'échange d'anion, l'échange de cation, les interactions de type van der Waals et les liaisons hydrophobes (Arnarson et Keil, 2000).

L'adsorption dépend alors de nombreux paramètres tels que le type de matières organiques et de particules ou encore les paramètres physico-chimiques de l'eau comme le pH, la force ionique ou la présence de cations métalliques.

De nombreuses études ont montré que la diminution du pH permettait une augmentation de l'adsorption des matières organiques (substances humiques) sur les argiles (Day et al., 1994 ; Hur et Schlautman, 2004). A pH acide, les interactions de type van der Waals et les liaisons hydrophobes deviennent importantes entre argile et substances humiques en raison de la neutralisation des charges négatives de surface des argiles et des groupements carboxylates des substances humiques (Gu et al., 1994 ; Schlautman et Morgan ; 1994). De plus, l'adsorption des matières organiques est favorisée par une force ionique élevée (Abate et Masini, 2003 ; Feng et al., 2005). Zhou et al. (1994) ont montré que l'augmentation de la force ionique entraînait une neutralisation des charges de surface des argiles et des acides humiques mais surtout une compression de la double couche et donc une augmentation des interactions de type van der Waals. Feng et al. (2005) ont réalisé une étude sur l'adsorption d'acides humiques issues de tourbière par de la kaolinite et de la montmorillonite et ont montré que la présence de cations Ca^{2+} favorisait l'adsorption contrairement à Na^+ . Ce résultat a été observé dans plusieurs études et s'explique par l'établissement de pont calcium entre les argiles et les substances humiques (Murphy et al., 1994 ; Arnarson et Keil, 2000). Toutes ces études ont permis de montrer que les paramètres physico-chimiques favorables à l'adsorption de matières organiques sont un faible pH, une force ionique élevée et la présence de cations.

L'adsorption des matières organiques dépend également de leur caractère hydrophobe. Les fractions hydrophobes de plus hautes masses moléculaires et à caractère aromatique sont préférentiellement adsorbées sur la goethite (variété d'oxyhydroxyde de fer(III)) (Meier et al., 1999) et la kaolinite (Namjesnik-Dejanovic et al., 2000 ; Balcke et al., 2002). Cependant, Wang et Xing (2005) concluent à partir des analyses de RMN ^{13}C que les fractions aliphatiques sont préférentiellement adsorbées par les argiles (kaolinite et montmorillonite) comparativement aux fractions aromatiques. Selon Hur et Schlautman (2004), l'analyse par chromatographie d'exclusion de taille indique que les fractions de masses moléculaires

élevées sont préférentiellement adsorbées à pH 7 et 9 et les fractions de faibles masses moléculaires à pH 4.

De plus, la capacité d'adsorption et les mécanismes dirigeant l'adsorption seront différents selon les types d'argiles puisque l'adsorption dépend des propriétés des argiles telles que la capacité d'échange cationique (CEC) et les charges de surface (Chorover et Amistadi, 2001 ; Satterberg et al., 2003 ; Feng et al., 2005). A titre d'exemple, Zhang et al. (2012) ont étudié l'adsorption d'acides humiques (AH) et fulviques (AF) par trois argiles de type kaolinite, smectite et vermiculite (structure de type 2:1, présence de cations Mg^{2+} et Ca^{2+} entre les feuillets). Les résultats montrent que les AH sont plus adsorbés par la kaolinite et la smectite et que les AF sont plus adsorbés par la vermiculite. Pour la kaolinite et la smectite, l'adsorption serait principalement due aux interactions hydrophobes alors que pour la vermiculite, elle serait dirigée par l'échange de ligand et l'établissement de pont cationique en raison de la forte proportion de cation Fe^{2+} .

1.3. Filtration et colmatage induit par les MO et/ou les argiles

1.3.1. Colmatage des membranes par les matières organiques

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 des membranes.

D'après Howe et Clark (2002), une faible proportion (5-15%) de la matière organique est responsable du colmatage des membranes de microfiltration (entre 3 et 100 kDa). Selon ces travaux, ce sont les composés ayant une taille comprise entre 3 et 20 nm qui impliqueraient le plus de colmatage, alors que la MOD comprend 85 à 95% de composés inférieurs à 3 nm.

Des études ont montré que la fraction hydrophobe, comprenant les substances humiques, impliquait un colmatage élevé (Yuan et Zydney, 1999 ; Gray et al., 2004). Cependant d'autres études montrent l'importance de la fraction hydrophile. Selon Bessiere et al. (2009) la fraction hydrophile engendre un colmatage beaucoup plus important que la fraction hydrophobe mais c'est la fraction hydrophobe associée aux acides fulviques qui engendre la plus grande part de colmatage irréversible sur une membrane d'ultrafiltration (polysulfone). Gao et al. (2012) ont également constaté le potentiel important de la fraction hydrophile sur le colmatage d'une membrane hydrophile d'ultrafiltration en filtration tangentielle.

Lin et al. (2000) ont filtré sur des membranes de microfiltration (100 kDa) différentes fractions de matières organiques. Ils ont ainsi pu classer les fractions des plus colmatantes au moins colmatantes : hydrophiles neutres > acides hydrophobes > acides transphiliques > hydrophiles chargés. Une relation a été établie entre le poids moléculaire et le colmatage. En effet, la fraction hydrophile neutre est celle qui a la proportion de la fraction > 30 kDa la plus importante.

La fraction colloïdale extraite par dialyse (> 3,5 kDa) avant le fractionnement sur résine a un rôle très important dans le colmatage des membranes de micro et d'ultrafiltration. En effet, cette fraction engendre une réduction de flux plus importante que les fractions hydrophiles ou hydrophobes (Makdissy, 2003). Afin de mettre en avant le fort pouvoir colmatant des colloïdes, d'autres études ont été réalisées sur différents types de matières organiques. Ainsi, une étude effectuée avec une matière organique produite par des algues et très riche en colloïdes (AOM pour Algae Organic Matter) est à l'origine d'un colmatage important des membranes d'ultrafiltration (Lee et al., 2006). La caractérisation des colloïdes et des AOM par fluorescence et chromatographie d'exclusion de taille a pu mettre en évidence la présence de polysaccharides et de protéines (Lee et al., 2006). Henderson et al. (2011) ont également montré par l'analyse en LC-OCD des solutions d'alimentation et du perméat que se sont essentiellement les biopolymères retenus sur les membranes d'ultrafiltration qui sont à l'origine du colmatage.

Zheng et Croué (2012) ont également montré que la fraction colloïdale issue d'effluent secondaire engendrait le plus fort colmatage aussi bien réversible qu'irréversible sur une membrane d'ultrafiltration. A l'inverse, la fraction hydrophile a été identifiée comme étant la fraction ayant le plus faible impact sur la filtration. Jarusitthirak et al. (2002) avaient déjà constaté que la fraction colloïdale était la principale fraction responsable du colmatage. La faible rétention des fractions HPO et TPI, de plus faibles masses moléculaires et riches en fonctions carboxyliques ionisées, est attribuée aux répulsions électrostatiques avec la surface de la membrane. Les composés d'origine microbienne de type biopolymères ont également été identifiés comme responsable du colmatage de membrane de micro ou ultrafiltration (Filloux et al., 2012).

En conclusion, le colmatage dépend fortement de la nature des matières organiques. La détermination des mécanismes de colmatage mis en jeu est primordiale afin de mieux comprendre les phénomènes observés. La plupart des publications se basent sur le modèle

développé par Hermia (Hermia, 1982). A titre d'exemple, Costa et al. (2006) ont modélisé leurs données expérimentales en fonction de (dt^2/dV^2) afin de déterminer le type de mécanismes mis en jeu lors de la filtration d'une suspension d'acide humique sur des membranes d'ultrafiltration (acétate de cellulose) en mode frontal. Ainsi il a été observé que dans les premiers instants, le mécanisme de blocage de pore ($\alpha = 2$) était prédominant puis le colmatage se poursuivait par la formation d'un dépôt ($\alpha = 0$). Par ailleurs, la transition entre ces deux mécanismes de colmatage n'est pas bien décrite par le modèle d'Hermia puisqu'une pente négative est communément observée.

Lee et al. (2008) ont réalisé une filtration d'une eau de surface sur une membrane d'ultrafiltration et de microfiltration. Sur la membrane d'UF, le colmatage était essentiellement dû à un seul mécanisme de filtration avec la formation d'un gâteau dès le début de la filtration alors qu'avec la membrane de microfiltration, la couche de gâteau n'intervient qu'après le blocage des pores.

Ainsi selon la fraction de matières organiques filtrée sur une membrane d'ultrafiltration, le mécanisme prédominant de colmatage sera différent. Zalurisam et al. (2007) ont ainsi déterminé le classement suivant :

HPO : polarisation de concentration > adsorption > formation d'un gâteau

HPI : adsorption > formation d'un gâteau > polarisation de concentration

TPI : formation d'un gâteau > adsorption > polarisation de concentration

Par ailleurs, ce classement n'est pas exhaustif puisque les différents mécanismes de colmatage peuvent être fortement influencés par les conditions opératoires (e.g. la filtration frontale/tangentielle, la matrice ionique de l'eau, le matériau membranaire, la configuration des membranes). De plus, les interactions entre les différentes matières organiques peuvent conduire à des mécanismes de colmatage totalement différents.

Lors de la filtration de suspensions réelles (i.e. eaux de surface, effluents secondaires) plusieurs composés peuvent arriver simultanément au voisinage des membranes pouvant modifier les mécanismes de colmatage intrinsèques à chaque composés.

Ainsi, quelques études ont été réalisées avec des mélanges de matières organiques afin de montrer l'influence des interactions entre matières organiques sur le colmatage. Par exemple, Jermann et al. (2007) montrent que les mécanismes de colmatage de chaque composant (AH et alginate) peuvent être modifiés à cause des effets stériques et des interactions chimiques entre les deux composés. L'absorption des AH dans les pores de la membrane va augmenter la rétention de l'alginate et la couche formée par l'alginate va limiter

la diffusion des AH. De plus, les AH vont s'incorporer dans le dépôt d'alginate. Cependant, Katsoufidou et al. (2010) n'ont pas observé d'augmentation du colmatage lors de la filtration d'une solution d'acide humique et d'alginate sur des membranes d'UF. Le colmatage engendré par la filtration du mélange était identique à celui de l'alginate seul. Les différentes études indiquent que les effets observés lors du mélange de plusieurs composés organiques vont varier selon les composés choisis, les caractéristiques chimiques de la solution ou encore les membranes (Mänttari et al., 2000 ; Ang et al., 2011; Xiao et al., 2013)

Selon Bessiere et al. (2009), le colmatage d'une membrane d'ultrafiltration est 30% plus faible lors de la filtration d'une solution reconstituée à partir des différentes fractions de matière organique comparativement à l'eau d'origine avant fractionnement. Les auteurs expliquent les différences par les pertes en COD lors de l'extraction et par l'influence de la physico-chimie de l'eau. La modification du pH durant le fractionnement peut également engendrer une modification des macromolécules organiques et de leurs propriétés colmatantes.

Fan et al. (2001) ont observé un colmatage plus important avec l'eau d'origine par rapport à l'eau reconstituée à partir des fractions de matières organiques extraites de cette même eau (fraction hydrophobe, transphilique, hydrophile chargé et neutre). Ces auteurs considèrent que la différence s'explique par la perte de matières organiques au cours de l'extraction.

Ainsi, cette revue bibliographique souligne que la modélisation des mécanismes de colmatage n'est pas totalement maîtrisée (transition entre blocage de pore et formation de dépôt). De plus, l'influence de la présence de multiple composé sur le colmatage est encore mal comprise et par conséquent mal appréhendée par les modèles.

1.3.1.1. Effet des paramètres physico-chimiques des solutions et des conditions opératoires

En plus de la nature des MO filtrées, le colmatage peut être fortement influencé par les conditions opératoires (e.g. pression, mode de filtration) et les paramètres physico-chimiques des matrices filtrées (e.g. pH, force ionique).

Kim et al. (2011) ont étudié l'impact du pH sur le colmatage d'une membrane d'ultrafiltration par différentes fractions de matière organique (colloïde, fraction hydrophobe et fraction transphilique) et deux acides humiques (Aldrich et Suwannee River). Pour chaque fraction, la chute de flux est plus importante à pH 4 par rapport à pH 10. Avec la diminution du pH, la surface de la membrane devient moins négative et les fonctions carboxyliques des

acides humiques sont protonées réduisant par conséquent les répulsions électrostatiques. Les répulsions électrostatiques étant plus faibles à pH acide, les interactions hydrophobes et l'adsorption des MO sur la membrane sont donc favorisées (Hong et Elimelech, 1997).

Cependant, Costa et al. (2006) n'ont pas constaté d'influence du pH entre 4,2 et 8,2 sur le colmatage de membrane par une solution d'acide humique.

Les propriétés des membranes ont un rôle non négligeable sur le colmatage (charge et hydrophobicité). En effet une surface chargée positivement favorisera l'adsorption des matières organiques ayant un groupement fonctionnel négatif (Zularisam et al., 2006, Lee et al., 2008). Une membrane modifiée, (chargée négativement) avec de l'acide sulfonique engendrera moins de colmatage et une meilleure rétention des acides humiques qu'une membrane non modifiée (charge neutre). Ceci est dû à l'augmentation des répulsions électrostatiques entre les acides humiques et la membrane (Shao et al., 2007).

Selon la charge de surface et l'hydrophobicité de la membrane, les mécanismes de colmatage mis en jeu seront donc différents. S'ajoutant aux interactions électrostatiques, les interactions hydrophobes peuvent également influencer le colmatage. Ainsi, une membrane hydrophobe va engendrer un colmatage plus important qu'une membrane hydrophile (Schaffer et al., 2000 ; Fan et al., 2001).

Le tableau 1.3 récapitule les mécanismes de rétention selon les caractéristiques de la membrane (Zularisam et al., 2007).

Tableau 1.3: Mécanisme prédominant la rétention des fractions de MON sur différentes membranes (Zularisam et al., 2007).

Caractéristiques de la membrane	Mécanisme de rétention
Membrane hydrophobe chargée négativement tel que les membranes en Polysulfone	Interaction électrostatique > Hydrophobicité > Exclusion stérique
Membrane hydrophile moins chargé négativement tel que les membranes en Acetate de cellulose	Exclusion stérique > Interaction électrostatique ; Hydrophobicité

De la même manière, de nombreuses publications ont montré que la force ionique des suspensions peut jouer un rôle important sur le colmatage induit par les MO. Par exemple, l'augmentation de la concentration en NaCl (1.10^{-3} à 1.10^{-1} mol.L⁻¹) entraîne une aggravation de la chute de flux d'une solution d'acide humique. En présence d'une force ionique élevée,

l'adsorption des acides humiques à la surface de la membrane est favorisée car les charges de la membrane ainsi que des matières humiques sont plus faibles (Hong et Elimelech, 1997). Cependant, Tian et al. (2013) ont montré que la présence de cations monovalents (Na^+) permet de réduire le colmatage. Des solutions de matières organiques (AH, BSA, dextran) ont été filtrées en présence ou en absence de Na^+ . Pour les trois composés organiques, il y a une diminution de la chute de flux avec $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de Na^+ car les ions monovalents vont neutraliser les charges négatives des MO facilitant leur passage à travers les pores. Cependant, l'augmentation de 2 g.L^{-1} à 10 g.L^{-1} en NaCl n'a pas eu d'impact sur la filtration d'une solution d'acide humique. Les résistances des dépôts formés en présence de 2 g.L^{-1} ou 10 g.L^{-1} en NaCl étaient similaires. Il a été supposé que la concentration était trop élevée (au-dessus de la concentration critique de coagulation) et que les particules étaient instables et agrégées (Mousa, 2007).

La présence de cations divalents tels que Ca^{2+} impacte considérablement la chute de flux (Jucker et Clark, 1994 ; Yoon et al., 1998). De nombreuses études ont montré une augmentation du colmatage en présence de calcium (Jarusutthirak et al., 2007 ; Tian et al., 2013). L'ajout de calcium à une concentration de $0,3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à une solution d'acide humique engendre le même colmatage que la filtration sans calcium. En revanche l'augmentation de la concentration à $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ provoque une importante chute de flux (Costa et al., 2006). Hong et Elimelech (1997) ont montré que l'aggravation du colmatage en présence de calcium est due à une « complexation » avec les matières organiques. La diminution des répulsions électrostatiques favorise l'apparition d'une couche colmatante à la surface de la membrane. La figure 1.9 récapitule les différents effets du pH, de la force ionique et des ions Ca^{2+} sur le colmatage par les matières organiques.

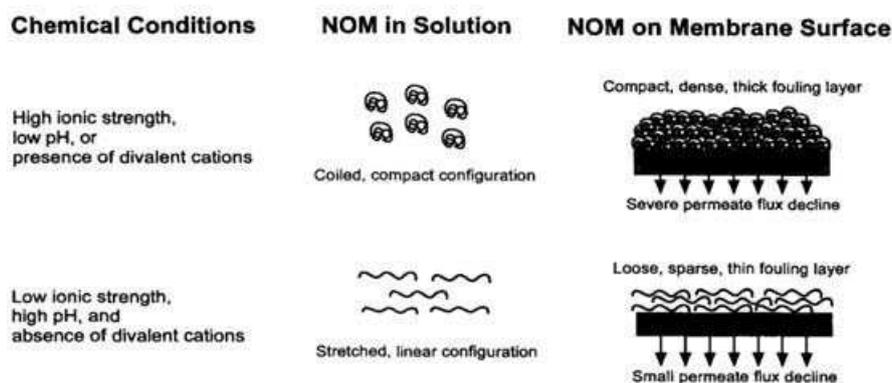


Figure 1.9: Description des effets des conditions chimiques sur les matières organiques en solutions ainsi que sur la membrane (Hong et Elimelech, 1997).

Dans les paragraphes précédents, il a été constaté que la nature des matières organiques, les conditions physico-chimiques des solutions tiennent un rôle important dans le colmatage. Cependant les conditions hydrauliques ont aussi un impact sur la chute de flux. Lorsque la pression appliquée à la membrane croît, le flux de perméat et la quantité de matière amenée à la membrane augmente. Lors d'une filtration de solution de MO, une hausse de la pression transmembranaire peut entraîner une chute de flux plus importante induite par la création de dépôt plus compact (Mousa, 2007 ; Thekkedath, 2007 ; Sentana et al., 2009). Comme indiqué par l'équation 1.5, une relation existe entre la résistance du dépôt et la pression transmembranaire. Celle-ci permet de déterminer la compressibilité du dépôt. Ainsi, Sioutopoulos et al. (2010) ont observé lors de la filtration de suspension d'acide humique et d'alginate à différentes pressions, des facteurs de compressibilité de 0,4 pour l'alginate et 0,7 pour les acides humiques. Les dépôts formés par l'alginate sont donc moins compressibles que ceux formés par les acides humiques. Kim et Dempsey (2013) ont calculé la compressibilité de matières organiques de différents origines, et ont montré que les dépôts formés par un effluent secondaire, une solution d'acide humique ou encore une solution de produits microbiens solubles avaient une compressibilité faible ($<0,3$).

1.3.2. Filtration de particules

Le colmatage des membranes n'est pas exclusivement dû aux matières organiques. La présence de particules va jouer un rôle non négligeable sur le colmatage (Guo et al., 2012). Les particules présentes dans les eaux de surface ou dans les eaux usées ont des tailles différentes et ont ainsi pu être classées en différentes catégories : les solides décantables ($>100 \mu\text{m}$), les solides supra-colloïdales ($1 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$), les solides colloïdales ($0,001 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$) et les solides dissous ($<0,001 \mu\text{m}$) (Rudolfs et Balmat, 1952). De plus, leurs origines sont très variées et peuvent aussi bien être des argiles, des sédiments, des précipités de fer ou d'aluminium (issus des traitements) ou bien avoir une provenance organique, composés de très hauts poids moléculaires (type protéines, polysaccharides) (Yiantsios et Karabelas, 1998). Les mécanismes de colmatage mis en cause par la présence de particules sont le blocage de pores et la formation d'un gâteau à la surface de la membrane (selon le diamètre des particules et des pores de la membrane).

De plus, l'impact des particules sur le colmatage va dépendre de nombreux paramètres tels que les conditions opératoires (pression, concentration) mais également de leurs caractéristiques (forme, taille, propriétés de surface).

Dans notre étude, des argiles ont été utilisées comme particule représentative des composés particuliers retrouvés dans les eaux de surface (comme expliqué dans la partie 1.2.2). Pour cette raison, l'impact des paramètres opératoires sur le colmatage discuté ci-dessous sera centré sur des suspensions d'argiles.

La formation du dépôt engendré par des particules va être influencée par la pression appliquée. En effet, des études ont montré que pour une quantité de matière déposée identique, l'épaisseur des dépôts diminue avec l'augmentation de la pression (Bourden, 1990 ; Wandelt, 1993 ; Hamachi, 1997). De plus, une relation existe entre la résistance du dépôt et la pression transmembranaire permettant de juger de la compressibilité d'un dépôt (Equation 1.5). Plus la résistance du dépôt sera impactée par la variation de pression, plus il sera compressible. Le tableau 1.4 regroupe les résultats de différentes études sur la compressibilité de particules d'argile.

Tableau 1.4: Valeurs du coefficient de compressibilité reportées dans différentes études (Mendret, 2007).

Auteurs	Particules	Concentration	Pression (kPa)	Coefficient de compressibilité
Chloe et al. (1986)	Bentonite	>20 g.m ⁻²	50-500	0,40
Murase et al. (1988)	Kaolin	0,03-3 g.L ⁻¹	981-6860	0,88
Gourgues (1991)	Bentonite	5-20 g.m ⁻²	25-150	0,83
Murase et al. (1995)	Bentonite	-	10-60	0,96
	Kaolin	-	50-400	0,46
Hamachi et Mietton-Peuchot (1999)	Bentonite	0,25-0,375 g.L ⁻¹	110-210	0,54-0,73
Le-Clech et al. (2007)	Bentonite	1 g.L ⁻¹	20-100	0,48-0,53
Mendret et al. (2009)	Bentonite	1 g.L ⁻¹	55-100	0,82

Le tableau 1.4 montre que les résultats varient selon les études réalisées. En effet, les conditions opératoires sont très différentes (concentration, gamme de pression, mode de filtration) ce qui implique une comparaison délicate des résultats.

Selon le type d'argile filtré, les colmatages observés ainsi que la structuration des dépôts seront différents. Les charges de surface, la taille ainsi que les propriétés minéralogiques ont montré leur importance (Tadros et Mayes, 1980 ; Fu et Dempsey, 1998 ; Hwang et al., 1998 ; Šmídová et al., 2004). Hamdi et Srasra (2008) ont étudié l'effet de la nature des argiles (kaolinite et smectite) sur la filtration. Les dépôts formés par la smectite présentent des pores plus petits et plus homogènes que la kaolinite à cause d'une taille de particule plus petite. De plus, la possibilité de gonflement de l'argile (smectite) engendre une épaisseur de dépôt plus importante.

Afin d'apporter des informations plus précises, des techniques d'observation des dépôts après filtration (Riesmeier et al., 1987 ; Altmann et Ripperger, 1997 ; Tarabara et al., 2004) ou au cours de la filtration ont été mises en place (Wandelt et al., 1992 ; Vyas et al., 2000). Cependant, ces observations ne sont pas forcément adaptables à tous les types de membranes, notamment les fibres creuses, et toutes les informations sur les dépôts ne peuvent pas être mesurées, comme la porosité locale (Mendret, 2007). Les travaux de la littérature montrent bien la complexité de la formation des dépôts engendrés par les particules.

Même si le colmatage engendré par les particules n'est pas forcément très important et facilement réversible (Huang et al., 2008), sa présence va pouvoir influencer la filtration de solutions de matières organiques, notamment à cause des réactivités possibles entre les deux composés (Partie 1.2.3). Cet impact sur le colmatage sera détaillé dans la partie 1.3.3.1. D'une manière générale les particules peuvent être filtrées volontairement, notamment dans le cadre d'études fondamentales où des particules dites « modèles » telles que le latex, la mélamine sont utilisées. Elles possèdent des caractéristiques bien précises, telle que la taille ou une forme parfaitement sphérique, ce qui évite des erreurs d'approximation, lors de développement de modèle. A titre d'exemple, elles ont été utilisées dans le cadre d'études sur l'étude du flux critique (Espinasse, 2003) et sur le développement d'outils de suivi du colmatage en ligne (Fievet et al., 2005 ; Mendret, 2007 ; Teychene, 2008).

De plus, les argiles (ou autres particules) peuvent également être utilisées dans certains cas pour former un dépôt à la surface de la membrane, appelée membrane dynamique, avant la filtration d'une suspension à traiter. Celui-ci jouera le rôle d'une seconde membrane

servant à piéger ou préfiltrer les molécules qui seront ainsi moins nombreuses en contact avec la première membrane (Güell et al., 1999 ; Cai et al., 2013).

1.3.3. Filtration de suspensions mixtes

Les deux parties précédentes ont abordé le colmatage des membranes par des solutions constituées d'un seul composé (matière organique ou particule). Cependant les eaux réelles sont constituées de mélange complexe de MO et de particules. Lors de la filtration de suspensions dites « réelles » le colmatage induit par les matières organiques peut être fortement impacté par la présence de particules. Différents effets sont alors observés, l'utilisation de particules peut soit limiter le colmatage soit l'aggraver. Comparativement à l'étude des mécanismes de colmatage par les matières organiques seules, très peu de publications portent sur les mécanismes de colmatage impliqués par des suspensions mixtes (composées de MO et de particules inorganiques).

1.3.3.1. Impact des suspensions mixtes sur le colmatage

La filtration d'une suspension mixte, comportant au moins deux composés différents est difficile à décrire. En effet, de nombreux paramètres vont rentrer en jeu comme les interactions entre les composés et avec la membrane. Selon la composition des suspensions, les effets observés sur la chute du flux divergent et on peut aussi bien avoir une augmentation plus ou moins importante du colmatage (Jermann et al., 2008 ; Contreras et al., 2009) qu'une diminution du colmatage (Pontié et al., 2012). De plus, différents mécanismes sont mis en cause tels que l'adsorption, la modification du dépôt ou des phénomènes de rétrodiffusion (Li et Elimelech , 2006).

Pontié et al. (2012) ont réalisé la filtration d'une suspension d'acide humique Aldrich et de bentonite modifiée par un tensio-actif (CTAB). La filtration sur une membrane d'ultrafiltration d'une suspension d'acide humique Aldrich seule a engendré un colmatage de 70%. Cependant, en présence d'argile, le colmatage a été réduit de 25%. La présence d'argile a modifié la structuration du dépôt et une diminution de la résistance spécifique du dépôt est observé ($4,4 \cdot 10^{11} \text{ m.kg}^{-1}$ en présence d'argile contre $3,6 \cdot 10^{14} \text{ m.kg}^{-1}$ avec les AH seule). Cependant, la majorité des travaux effectués avec des suspensions mixtes ont montré une aggravation du colmatage.

Jermann et al. (2007, 2008) ont étudié l'impact de la kaolinite (100 mg.L^{-1}) lors de la filtration de solution d'acide humique (2 mgC.L^{-1}) ou d'alginate ($0,2 \text{ mgC.L}^{-1}$). Comme le montre la

figure 1.10, ces suspensions ont engendré une augmentation du colmatage, supérieure à la somme du colmatage de la solution d'acide humique ou alginate seule et de kaolinite seule. Selon Jermann et al. (2008) un **effet de synergie** a été observé. **Ainsi, nous utiliserons dans la suite de ce travail cette définition pour décrire les effets de synergies entre les MO et les argiles.** Ce terme est utilisé lorsque la chute de flux ne peut pas être modélisée par le modèle des résistances en série.

L'augmentation du colmatage est d'autant plus importante, que la concentration en kaolinite augmente (Kim et al., 1994 ; Tsai et al., 2011). Ils ont attribué ce phénomène à l'adsorption des matières organiques sur les particules de kaolinite. Dans leurs conditions, ils ont déterminé que $0,18 \text{ mgC.L}^{-1}$ des acides humiques et $0,06 \text{ mgC.L}^{-1}$ d'alginate étaient adsorbés, entraînant une stabilisation des particules et ainsi une diminution de la porosité de la couche formée à la surface de la membrane. Le dépôt formé lors de la filtration sur la membrane est plus compact et entraînera une augmentation de la résistance hydraulique comparés aux dépôts obtenus par les suspensions seules. Par ailleurs, il est important de noter que les taux de MO adsorbés, observés dans cette étude, sont extrêmement faibles et qu'un analyseur classique de carbone ne présente pas une sensibilité si faible.

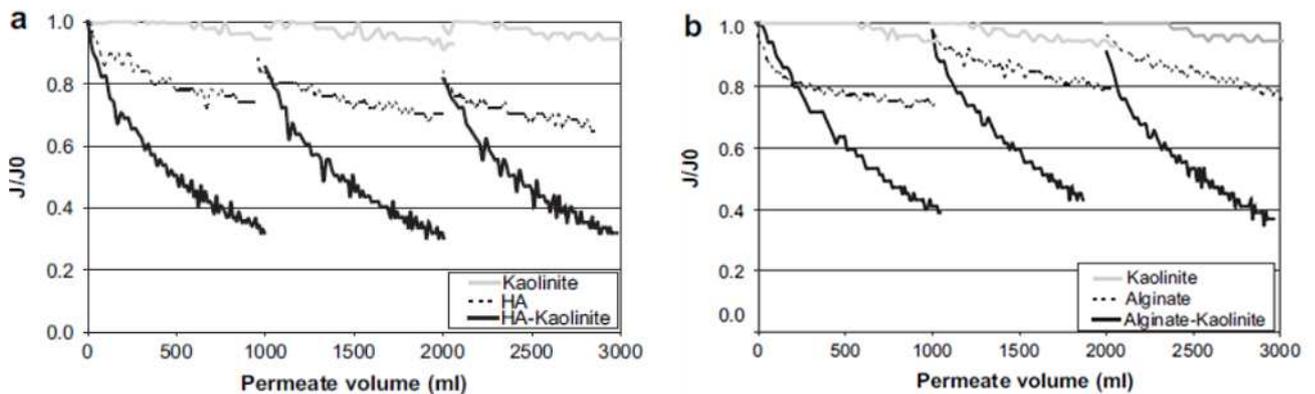


Figure 1.10: Chute de flux en fonction du volume de perméat pour (a) les solutions de kaolinite, acide humique et mélange kaolinite/acide humique (b) avec l'alginate (Jermann et al., 2007).

A l'inverse, Li et al. (2011) ont observé une légère augmentation du colmatage avec la suspension AH Aldrich et kaolinite, probablement dû à la formation d'une couche de particules à la surface de la membrane limitant ainsi l'adsorption des acides humiques sur la membrane et pouvant capturer les AH. L'augmentation de l'épaisseur du dépôt au cours de la filtration provoque l'augmentation du colmatage. Cependant, ils n'ont pas observé de réel

effet de synergie. Ils ont supposé que cet écart pouvait être dû à la configuration du pilote de filtration (membrane plane et fibre creuse), puisque les fibres creuses (externe/interne) ont une meilleure tolérance à la turbidité contrairement aux membranes planes utilisées par Jermann et al. (2008).

Cependant l'adsorption des MO sur les particules et l'augmentation de la résistance du dépôt ne sont pas les seuls mécanismes identifiés pour expliquer les effets de synergie lors de la filtration de suspensions mixtes. La limitation du flux de rétrodiffusion a également été mise en cause (Contreras et al., 2009). Au cours de la filtration, une augmentation de la concentration de matière au voisinage de la membrane se produit. Un gradient de concentration se crée engendrant un flux de rétrodiffusion allant de la surface de la membrane vers la solution afin qu'un équilibre de concentration s'installe avec le flux convectif. Lorsqu'un dépôt (issu des particules) se forme, la rétrodiffusion des matières organiques est limitée car le dépôt augmente la tortuosité du passage des matières organiques comme expliqué sur la figure 1.11. Plus le dépôt sera épais, plus le phénomène de rétrodiffusion sera limité.

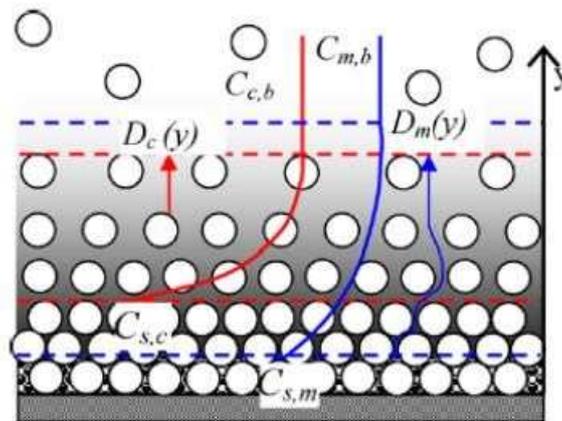


Figure 1.11: Description du dépôt et de la couche de concentration de polarisation de colloïdes et macromolécules après la formation du dépôt. C_s : concentration à la surface de la membrane, C_b : concentration dans la solution, D : coefficient de rétrodiffusion, c : colloïdes, m : macromolécules (Contreras et al., 2009).

L'étude de Contreras et al. (2009) s'intéresse à l'influence sur la chute de flux que peuvent avoir ces trois mécanismes (résistance du dépôt, rétrodiffusion et adsorption) lors de la filtration de suspensions mixtes. Pour cela, ils ont filtré des colloïdes de silice avec des acides humiques, du BSA, de l'alginate ou du dextran sur des membranes de nanofiltration. Les mécanismes mis en jeu sont différents selon les matières organiques. Ainsi pour la

suspension dextran/silice, l'effet de synergie observé en fin de filtration est dû à un changement de la structure du dépôt engendré par les molécules de dextran qui vont remplir les pores du dépôt de silice. Pour la suspension alginate/silice, le mécanisme prédominant est la limitation de la rétrodiffusion. L'augmentation du colmatage provoquée par le BSA et la silice est due à l'adsorption du BSA sur les particules de silice entraînant une diminution des répulsions électrostatiques avec la membrane. La modification du dépôt et la limitation de la rétrodiffusion des AH ont été mis en cause pour justifier les effets de synergie engendrés par la suspension AH/silice. La limitation de la rétrodiffusion pour la même suspension a été observée par Li et Elimelech (2006) qui ont également montré que plus la taille des particules était grande, plus l'effet de synergie était important (Figure 1.12).

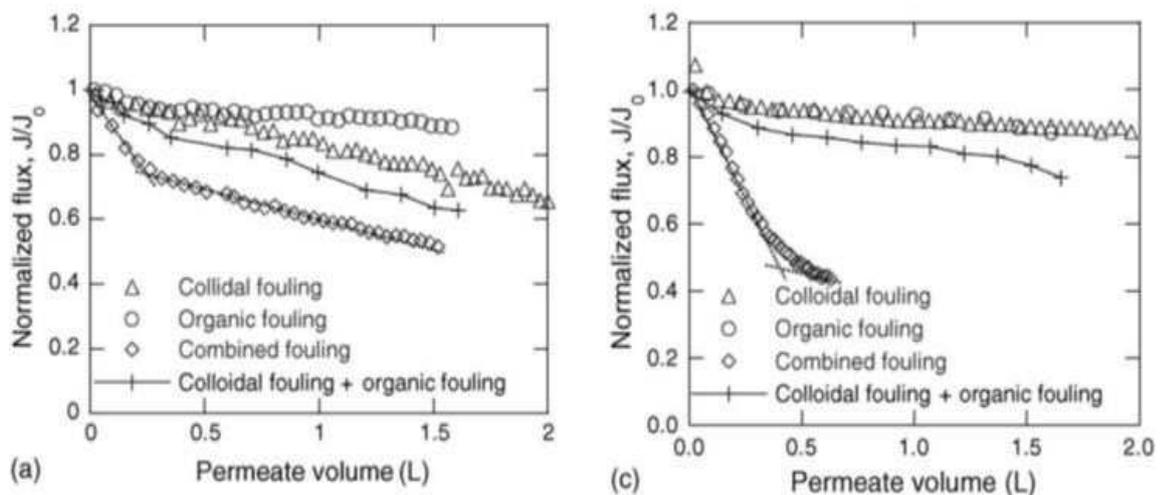


Figure 1.12: Chute de flux des solutions de silice colloïdale, matière organique et de la suspension mixte : taille de silice 30-40 nm a) et 300 nm b) (Li et Elimelech, 2006).

Cependant, pour une même suspension, des mécanismes différents peuvent être rencontrés suivant les concentrations des composés (i.e ratio entre matière organique et argile). L'étude du pouvoir colmatant d'un mélange d'acide humique et de silice colloïdale a été étudiée par Taheri et al. (2013). Pour cela, ils ont mesuré les MFI-UF des suspensions pour différentes concentrations de AH et de silice. Pour une faible concentration en AH ($<15 \text{ mg.L}^{-1}$), la valeur du MFI-UF mesurée pour la suspension mixte est inférieure à celle calculée pour la somme des MFI-UF des solutions seules (100 mg.L^{-1} en silice). Le dépôt formé à la surface de la membrane est alors plus poreux à cause des répulsions entre les AH et la silice. A l'inverse, lorsque la concentration en AH est supérieure à 15 mg.L^{-1} , le MFI-UF est supérieur à celui calculé. Dans ce cas, l'introduction de AH à l'intérieur du dépôt de silice ou bien la diminution des effets de rétrodiffusion engendre un dépôt moins poreux.

Les résultats obtenus montrent que la filtration de suspensions mixtes est très complexe et que selon les composés utilisés et les conditions de filtration les effets observés peuvent diverger (Shi et al., 2011). Les mécanismes sont essentiellement déterminés à partir des comparaisons des données des chutes de flux, des rétentions en carbone ou encore de l'adsorption, mais aucune étude ne propose de modèle pouvant prédire le colmatage impliqué par de telles suspensions. Les conclusions correspondent à la filtration réalisée mais ils ne précisent pas si elles seront valables pour d'autres mélanges et conditions.

La majorité des études décrites ci-dessus ont été réalisées à partir de composés modèles pour représenter la matière organique (alginate, BSA, acide humique) et les particules (silice colloïdale). Cependant, on peut se demander quelles seraient les conclusions lors de la filtration de matières organiques directement extraites d'une eau de surface ou encore d'un effluent secondaire, qui représenteraient vraiment ce qui se passe dans les usines de production ou de traitement des eaux. En effet, leur structure bien plus complexe, pourrait interagir de manière différente avec les particules et ainsi conduire à d'autres phénomènes.

De plus, les paramètres décrivant les dépôts (e.g. coefficient de compressibilité, MFI-UF, résistance spécifique) ont été développés pour décrire le colmatage de suspension comprenant un seul type de composés (particules seules, matière organique). Dans le cas d'une suspension mixte, matière organique + particule, les indices utilisés dans ces études (e.g. MFI, SDI, résistance spécifique) ne permettent pas une prédiction correcte. En effet, dans le cas des valeurs de SDI celles-ci sont sous-estimées par rapport à la somme des valeurs des SDI des composés seuls (Park et al., 2006). Dans une autre étude sur la filtration de suspension mixte, les valeurs étaient soit sous-estimées ou bien surestimées selon les concentrations en matières organiques et argiles (Taheri et al., 2013). L'utilisation que ce soit du SDI ou du MFI ne convient donc pas dans le cas où plusieurs composés sont filtrés. De plus, ces paramètres sont calculés à partir de la concentration de l'espèce majoritairement colmatante. Ainsi, lorsque des effets de synergie sont observés lors de la filtration de suspension mixte, la question portant sur le choix de la concentration à prendre en compte dans le calcul des résistances (c'est-à-dire celle des particules, de la MO, ou la somme des deux) se pose. Teychene et al. (2011) ont pris en compte la concentration de la matière organique alors que Taheri et al. (2013) ont pris la somme de la concentration en acide humique et en silice. Les modèles empiriques utilisés et développés depuis des années sont donc difficilement transposables à des filtrations complexes, qui reflètent pourtant la filtration d'une eau naturelle.

1.3.3.2. Modélisation de la filtration de suspensions complexes

Comme vu précédemment, la filtration de suspensions mixtes est très complexe et fait intervenir de nombreux mécanismes. Selon les études, les effets obtenus sont différents et plusieurs types de mécanismes sont présentés. La modélisation de filtration de ces suspensions apporterait des informations importantes à la compréhension des phénomènes observés. Cependant, très peu d'études ont été réalisées sur la modélisation de filtration de suspensions impliquant différents mécanismes de colmatage. Le tableau 1.5 regroupe les différents modèles et les équations associées pour ces études.

Ho et Zydney (2000) ont développé un modèle combinant le blocage de pores et la filtration sur gâteau. Au début de la filtration, la chute de flux est due au blocage de pores suivi par la formation d'une couche au-dessus des régions où les pores ont été bloqués. Ce modèle permet de prendre en compte la transition entre les deux mécanismes en une seule expression mathématique (Tableau 1.5). Trois paramètres peuvent être calculés : β , le paramètre de blocage de pores ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$); $f'R'$, le paramètre lié à la résistance spécifique du dépôt ($\text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$) et R_{p0} , la résistance du dépôt d'une seule particule (m^{-1}). L'application de ce modèle à la filtration d'une solution de protéine sur une membrane de microfiltration a permis de montrer une bonne corrélation entre les données expérimentales et prédites. Ce modèle a par la suite été utilisé dans d'autres études avec des solutions différentes (Yuan et al., 2002 ; Taniguchi, et al., 2003) avec une bonne description des données expérimentales.

L'étude de Bolton et al. (2006), a porté sur le développement de nouveaux modèles permettant de combiner les quatre types de mécanismes (blocage standard, blocage intermédiaire, blocage complet et filtration sur gâteau). Les équations ont été établies pour la filtration à pression constante ou à flux constant à partir de la loi de Darcy. Dix équations ont ainsi été développées et permettent d'obtenir deux paramètres permettant de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du colmatage (Tableaux 1.6 et 1.7). Leur modèle a été appliqué à la filtration d'une solution de BSA et de IgG humain. Ils ont trouvé une très bonne corrélation avec le modèle de blocage complet et de filtration sur gâteau.

A la même période, un autre modèle a été développé par Duclos-Orsello et al. (2006). Contrairement aux modèles précédents, celui-ci prend en compte à la fois le colmatage interne des pores et externe. Il combine la filtration sur gâteau, le rétrécissement de la taille des pores et le blocage de pores. Le rétrécissement des pores est la première étape. Au cours du temps, le pore finit par être complètement obstrué. Le blocage interne du pore n'est donc plus possible et la couche de gâteau commence à se construire sur les zones bloquées. La résistance de cette couche n'est donc pas homogène. Le modèle obtenu permet de définir trois

paramètres représentant chaque mécanisme (β : $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$, δ : kg , fR' : $\text{m}.\text{kg}^{-1}$ représentant respectivement le blocage de pore, la constriction du pore et la filtration sur gâteau) ainsi que la résistance initiale engendré par la première protéine (R_{p0}) (Tableau 1.5). La validation du modèle a été effectuée avec la filtration d'une solution de BSA (préfiltrée ou non) ou de polystyrène sur différentes membranes. Ils ont observé par exemple que le paramètre de rétrécissement de la taille des pores obtenu avec la solution de BSA non préfiltrée et préfiltrée était du même ordre de grandeur. Ceci a permis de montrer que l'étape de préfiltration enlève seulement les plus larges agrégats de protéines et non les monomères.

Les différents modèles proposés dans la littérature se basent principalement sur la combinaison du colmatage provoqué par le blocage de pores et l'apparition d'un gâteau. Cependant ces modèles s'appliquent à une suspension composée d'un composé pouvant présenter une distribution de taille. Ils restent donc difficilement applicables à une eau réelle, qui est constituée d'une matrice plus complexe comprenant plusieurs espèces pouvant jouer un rôle sur le colmatage.

Une seul modèle pertinent concernant la filtration de suspensions mixtes, a pu être trouvé dans la littérature. Ce modèle développé par Kuberkar et Davis (2000) permet de décrire et de prédire le colmatage observé lors de la filtration de suspensions mixtes (composées de levure et de BSA). Lorsqu'il y a un mélange, les particules de grosses tailles (i.e. levures) sont retenues par la membrane et forment alors un dépôt à la surface de la membrane. A l'inverse, les particules de petites tailles (i.e. BSA) vont pénétrer à l'intérieur des pores et peuvent engendrer un colmatage interne. Le modèle développé par Kuberkar et Davis (2000) est alors basé sur l'apparition d'une « seconde membrane » engendrée par les grosses particules. La figure 1.13 schématise ce phénomène. La seconde membrane va « préfiltrer » les plus petites particules, et va ainsi diminuer leur nombre arrivant sur la première membrane et donc diminuer le colmatage sur cette dernière. Leur démarche mathématique se base sur la loi des résistances en série (Equation 1.2). On voit ainsi apparaître dans l'équation 1.8 un terme lié à la capacité de la seconde membrane à capturer les petites particules (γ). **L'avantage de ce modèle est qu'il utilise seulement les données des filtrations des suspensions seules pour prédire la filtration de la suspension mixte. En revanche, ils font l'hypothèse que les petites particules n'engendrent que du blocage de pores et n'influence pas la résistance du dépôt.** La modélisation de leurs données expérimentales a donné une bonne corrélation sur les premiers instants, mais dès que tous les

pores sont complètement bloqués et que les protéines commencent à former un dépôt sur la membrane, le modèle ne permet pas une prédiction correcte.

$$\frac{J}{J_0} = \frac{(1 - (\frac{\rho \alpha C_s}{\gamma C_L})(1 - \exp(\frac{\gamma C_L V}{\rho})))}{1 + (\frac{\beta C_L V}{R_0})(1 - \frac{\rho \alpha C_s}{\gamma C_L})(1 - \exp(\frac{\gamma C_L V}{\rho}))} \quad \text{Equation 1.8}$$

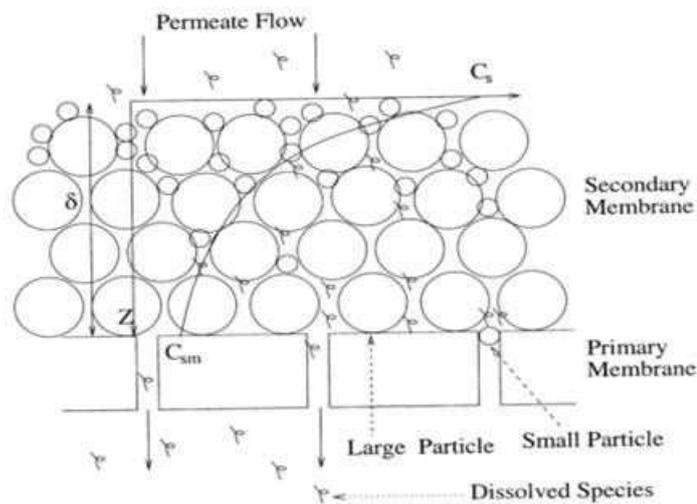


Figure 1.13: Schéma du gâteau formé par les grosses particules, limitant le colmatage de la membrane par les petites particules (Kuberkar et Davis,2000).

Tableau 1.5: Modèles de filtration combinant différents mécanismes de colmatage.

Auteurs	Mécanisme	Modèle	Paramètres
Ho et Zydney, 2000	Blocage de pore et filtration sur gâteau	$Q = Q_0 \left[\exp\left(-\frac{\beta \Delta PC}{\mu R_m} t\right) + \frac{R_m}{R_p + R_m} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{\beta \Delta PC}{\mu R_m} t\right)\right) \right]$ <p style="text-align: center;">Avec</p> $R_p = (R_m + R_{p0}) \sqrt{1 + \frac{2f'R'\Delta PC}{\mu(R_m + R_{p0})^2} t} - R_m$	R_{p0} ; β ; $f'R'$
Duclos-Orsello et al., 2006	Pore constriction, blocage de pore et formation d'un gâteau	$\frac{Q}{Q_0} = \frac{1}{(1 + \delta Q_0 C_b t)^2} \exp\left(-\frac{\beta J_0 C_b t}{1 + \delta Q_0 C_b t}\right) + \int_0^t \frac{\left(\frac{\beta J_0 C_b}{(1 + \delta Q_0 C_b t_p)^2}\right) \exp\left(-\frac{\beta J_0 C_b t_p}{1 + \delta Q_0 C_b t_p}\right)}{\sqrt{\left[\left(\frac{R_{p0}}{R_m}\right) + (1 + \delta Q_0 C_b t_p)^2\right]^2 + 2\left(\frac{f'R'\Delta PC b}{\mu R_m^2}\right)(t - t_p)}} dt_p$	R_{p0} ; β ; $f'R'$; δ
Kuberkar et Davis, 2000	Préfiltration des petites particules par une « seconde membrane » de grosses particules	$\frac{J}{J_0} = \frac{(1 - \left(\frac{\rho \alpha C_s}{\gamma C_L}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{\gamma C_L V}{\rho}\right)\right))}{1 + \left(\frac{\beta C_L V}{R_0}\right) \left(1 - \frac{\rho \alpha C_s}{\gamma C_L}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{\gamma C_L V}{\rho}\right)\right)}$	γ

Tableau 1.6: Modèles développés en filtration à pression constante (Bolton et al., 2006).

Modèle	Mécanismes	Equation	Paramètres
Gâteau-complet	Filtration sur gâteau, blocage complet	$V = \frac{J_0}{k_b} \left(1 - \exp\left(\frac{-k_b}{k_c J_0^2} (\sqrt{1 + 2k_c J_0^2 t} - 1)\right)\right)$	$k_c (s \cdot m^{-2})$, $k_b (s^{-1})$
Gâteau-intermédiaire	Filtration sur gâteau, blocage intermédiaire	$V = \frac{1}{k_i} \ln\left(1 + \frac{k_i}{k_c J_0} ((1 + k_c J_0^2 t)^{1/2} - 1)\right)$	$k_c (s \cdot m^{-2})$, $k_i (m^{-1})$
Complet-standard	Blocage complet, blocage standard	$V = \frac{J_0}{k_b} \left(1 - \exp\left(\frac{-2k_b t}{2 + k_s J_0 t}\right)\right)$	$k_b (s^{-1})$, $k_s (m^{-1})$
Intermédiaire-standard	Blocage intermédiaire, blocage standard	$V = \frac{1}{k_i} \ln\left(1 + \frac{2k_i J_0 t}{2 + k_s J_0 t}\right)$	$k_i (m^{-1})$, $k_s (m^{-1})$
Gâteau-standard	Filtration sur gâteau, blocage standard	$V = \frac{2}{k_s} \left(\beta \cos\left(\frac{2\pi}{3} - \frac{1}{3} \arccos(\alpha)\right) + \frac{1}{3}\right)$ $\alpha = \frac{8}{27\beta^3} + \frac{4k_s}{3\beta^3 k_c J_0} - \frac{4k_s^2 t}{3\beta^3 k_c}$ $\beta = \sqrt{\frac{4}{9} + \frac{4k_s}{3k_c J_0} + \frac{2k_s^2}{3k_c}}$	$k_c (s \cdot m^{-2})$, $k_s (m^{-1})$

Tableau 1.7: Modèles développés en filtration à flux constant (Bolton et al., 2006).

Modèle	Mécanismes	Equation	Paramètres
Gâteau-complet	Filtration sur gâteau, blocage complet	$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{(1-k_b t)} \left(1 - \frac{k_c J_0^2}{k_b} \ln(1-k_b t)\right)$	$k_c (\text{s.m}^{-2})$, $k_b (\text{s}^{-1})$
Gâteau-intermédiaire	Filtration sur gâteau, blocage intermédiaire	$\frac{P}{P_0} = \exp(k_i J_0 t) \left(1 + \frac{k_c J_0}{k_i} (\exp(k_i J_0 t) - 1)\right)$	$k_c (\text{s.m}^{-2})$, $k_i (\text{m}^{-1})$
Complet-standard	Blocage complet, blocage standard	$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{(1-k_b t) \left(1 + \frac{k_s J_0}{2k_b} \ln(1-k_b t)\right)^2}$	$k_b (\text{s}^{-1})$, $k_s (\text{m}^{-1})$
Intermédiaire-standard	Blocage intermédiaire, blocage standard	$\frac{P}{P_0} = \frac{\exp(k_i J_0 t)}{\left(1 - \frac{k_s}{2k_i} (\exp(k_i J_0 t) - 1)\right)^2}$	$k_i (\text{m}^{-1})$, $k_s (\text{m}^{-1})$
Gâteau-standard	Filtration sur gâteau, blocage standard	$\frac{P}{P_0} = \left(1 - \frac{k_s J_0 t}{2}\right)^{-2} + k_c J_0^2 t$	$k_c (\text{s.m}^{-2})$, $k_s (\text{m}^{-1})$

1.4. Conclusion

La synthèse bibliographique a permis de faire un état des lieux des différentes études abordant le colmatage des membranes de filtration. Le nombre important d'étude sur le colmatage des membranes par les matières organiques, ont montré qu'elles sont les principales responsables du colmatage lors de la filtration d'eau de surface ou d'eaux usées. La fraction colloïdale, constituée de composés de hautes masses moléculaires, a notamment été identifiée comme la fraction engendrant le plus de colmatage. De plus, les conditions de filtration tel que la pression, les paramètres physico-chimiques des solutions (e.g. pH, force ionique) mais également les caractéristiques des membranes ont une influence non négligeable sur la chute de flux provoqué par les matières organiques. Les mécanismes dirigeant ce colmatage sont essentiellement l'adsorption et la formation d'un gâteau à la surface de la membrane. Cependant, cette synthèse a également montré que les particules jouent un rôle sur le colmatage. Comme pour les MO, les conditions de filtration, les conditions de filtration vont influencer la chute de flux. Il est ressorti que la caractérisation des dépôts n'est pas encore totalement maîtrisée, en termes de structuration, porosité.

De nombreuses informations ont donc été trouvées dans la littérature sur le colmatage des matières organiques mais cette synthèse a également permis de montrer le manque d'études effectuées sur la filtration de suspensions mixtes. Cependant, ce type de suspensions

permet d'avoir une vision plus réelle de ce qui se passe lors de la filtration d'une eau de surface ou d'un effluent secondaire. Les quelques études effectuées ont montré en grande majorité des effets de synergie, autrement dit une augmentation du colmatage par rapport aux suspensions seules. Les mécanismes mis en cause divergent selon les études, mais il ressort que l'adsorption des matières organiques sur les particules, une modification de la structuration des dépôts ou encore une modification du flux de rétrodiffusion seraient responsables de l'augmentation du colmatage. Les suspensions utilisées sont essentiellement des composés modèles autant pour les matières organiques que pour les particules et donc pas représentative de ce qui se passe en réalité. La fin de cette bibliographie est consacrée aux modèles de prédiction existant pour les suspensions mixtes. Une fois de plus, il ressort qu'une seule étude a été consacrée à la modélisation de ces suspensions. Un travail très important est encore nécessaire pour avoir une meilleure compréhension des phénomènes engendrés lors de suspensions complexes.

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

2.1. Les matières organiques et minérales utilisées

Différentes matières organiques ont été étudiées dans le cadre de cette thèse : les acides humiques Aldrich (AHA) et des extraits de matières organiques isolées d'une eau de surface (rivière Gartempe, Saint-Savin, Vienne, France) et d'un effluent secondaire d'une station d'épuration municipale (Chasseneuil-du-Poitou, Vienne, France). La rivière Gartempe a été choisie car elle est riche en substances humiques. La station d'épuration de Chasseneuil-du-Poitou traite des eaux usées municipales par un procédé par boues activées par aération prolongée et présente une capacité nominale de 10000 équivalent-habitant (EH) et une capacité actuelle de 9500 EH. Le tableau 2.1 présente les dates et les volumes prélevés ainsi que quelques données physico-chimiques des eaux.

Tableau 2.1: Dates et volumes de prélèvements et données physico-chimiques des eaux.

	La Gartempe (rivière)	Chasseneuil-du-Poitou (eau de sortie de STEP)
Date du prélèvement	Avril 2011	Janvier 2013
Volume prélevé (L)	400	200
COT (mgC.L ⁻¹)	4,48	5,42
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	0,16	1,82
pH	7,99	8,27

Les matières organiques de la rivière Gartempe et de l'effluent de station d'épuration ont été isolées suivant le protocole de Leenher et Croué (2003) avec un fractionnement sur résines XAD-8 et XAD-4.

2.1.1. Protocole d'extraction des matières organiques

Le protocole d'extraction permet un fractionnement des matières organiques en quatre fractions : la fraction colloïdale correspondant aux matières organiques retenues par une membrane de dialyse de seuil de coupure 3500 Da, la fraction hydrophobe HPO correspondant aux matières organiques retenues sur résine XAD-8, la fraction transphilique TPI correspondant aux matières organiques retenues sur résine XAD-4 et la fraction hydrophile HPI non retenue sur résine XAD-8 et XAD-4 (Figure 2.1).

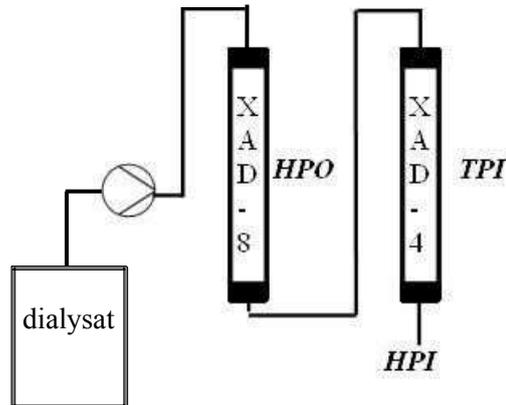


Figure 2.1: Extraction des différentes fractions sur les résines XAD.

Après prélèvement sur site, les eaux ont été préfiltrées sur des cartouches (Millipore) de 50 et 1 μm puis ont été passées sur une résine échangeuse de cations afin d'éliminer les ions calcium qui peuvent précipiter sous forme de carbonate de calcium lors de l'étape de concentration avant dialyse. Les eaux ont ensuite été concentrées par osmose inverse (module Filmtech) puis par évaporation sous vide à une température de 40°C (HeidolphLaborota 20) et une vitesse de rotation de 90 tours.min⁻¹ pour atteindre des volumes de 500 mL et 800 mL respectivement pour l'eau de Gartempe et l'effluent de sortie de station d'épuration.

Six à 8 sacs de dialyse (SpectraPor® dialysis membrane) d'un volume unitaire approximatif de 100 mL sont ensuite remplis avec le concentrât d'évaporation afin de récupérer la fraction colloïdale (masse moléculaire > 3500 Da). Les sacs sont placés dans des béciers en Nalgène de 5 litres remplis avec environ 4 litres de HCl 0,1 mol.L⁻¹. Trois dialyses successives d'une durée de 24h chacune sont réalisées en renouvelant le dialysat à chaque fois. A l'issue des trois étapes de dialyse, les volumes de dialysat sont mélangés puis stockés avant le passage sur les résines XAD. Les sacs contenant les matières colloïdales sont plongés dans un bain de HF à 0,2 mol.L⁻¹ afin d'éliminer la silice. Pour finir, trois dialyses successives avec de l'eau osmosée permettent de supprimer les traces d'acide fluosilicique et fluorhydrique. Le contenu des sacs est ensuite lyophilisé pour obtenir un extrait sec de colloïdes.

Le fractionnement sur résines utilise deux colonnes chromatographiques basse pression (Spectra/Chrom®) d'un diamètre interne de 2,5 cm et d'une longueur de 60 cm

correspondant à un volume total de 260 cm³. Elles sont remplies de résines XAD-8 ou XAD-4. Préalablement à la procédure d'extraction des matières organiques, les résines sont nettoyées par lavages successifs avec 5 L de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, 5 L d'eau distillée puis 5 L de HCl 0,1 mol.L⁻¹ jusqu'à obtenir une valeur en COD inférieure à 0,5 mgC.L⁻¹ en sortie de colonne. Le dialysat est acidifié à pH 2 avec HCl avant d'être percolé sur les résines à un débit de 2 L.h⁻¹. Les résines sont ensuite rincées avec de l'acide formique à pH 2, jusqu'à ce que la conductivité en sortie soit égale à celle en l'entrée. L'élution des matières organiques est réalisée avec un mélange acétonitrile/eau (75%/25%). Le mélange acétonitrile/eau est ensuite évaporé sous vide afin d'éliminer l'acétonitrile, puis l'eau est éliminée par lyophilisation afin d'obtenir un extrait sec de matières organiques.

L'extraction de la fraction hydrophile n'a pas été réalisée car la procédure est complexe et cette fraction correspond aux matières organiques de plus petites tailles moléculaires sans implication dans le colmatage des membranes d'ultrafiltration (Violleau, 1999).

2.1.2. Protocole de purification des acides humiques Aldrich

Les acides humiques Aldrich sont purifiés avant utilisation suivant le protocole détaillé dans Roger (2010). Un gramme d'acides humiques est dissous dans une solution contenant 0,1 mol.L⁻¹ d'hydroxyde de sodium et 0,01 mol.L⁻¹ de fluorure de sodium. La suspension est mélangée pendant 12 heures puis est ensuite centrifugée à 4000 g pendant 20 minutes pour séparer les acides humiques des silicates qui précipitent. Le surnageant est récupéré et acidifié par ajout de HCl (1 mol.L⁻¹) jusqu'à pH 1 pour précipiter les acides humiques. La solution est de nouveau centrifugée à 4000 g pendant 20 minutes et le culot est récupéré. Le culot d'acides humiques est lavé par 3 lavages successifs avec de l'eau distillée afin de réduire la concentration en sodium.

2.1.3. Les argiles

Deux argiles, une kaolinite et une smectite ont été choisies comme modèles d'étude. Ces deux familles d'argiles présentent des caractéristiques très différentes et sont très présentes dans l'environnement. La kaolinite est la kaolinite Fluka (Allemagne). Elle est composée de silicate d'aluminium hydraté et appartient au groupe des phyllosilicates. La smectite (Na-Montmorillonite, SWy-2) a été obtenue auprès de la Clay Mineral Society (USA). Les caractéristiques de ces argiles sont présentées dans le tableau 2.2. La taille des particules a été mesurée avec un Zetasizer Nano ZS (Malvern, France). Ces deux argiles présentent des tailles et des capacités d'échanges cationiques très différentes. De plus, leurs

structures sont différentes puisqu'elle ne présente pas le même type de feuillet. Une description plus détaillée est donnée dans le chapitre bibliographique (Chapitre 1, Partie 1.2.2)

Tableau 2.2: Caractéristiques de la kaolinite et de la smectite.

	Aspect	Taille (μm)	CEC (meq.mg^{-1})*	Type de Feuillet	Surface spécifique (N_2) ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Kaolinite	Poudre blanche	> 10	5-15 ¹	1/1 ¹	10-30 ¹
Smectite	Poudre grise	2	76,4 ²	2/1 ²	31,82 \pm 0,22 ²

*: Capacité d'échange Cationique, Références : Morel, (1996)¹ ; The Clay Mineral Society²

2.1.4. Préparation des solutions de matières organiques et de suspensions d'argiles

Les solutions mères de matières organiques sont réalisées par dissolution des fractions lyophilisées et des acides humiques purifiés dans de l'eau ultra pure (18 Mohm.cm, pH : 6,8). La solution mère de colloïdes (40 mgC.L^{-1}) est placée au bain à ultrasons (VWR, Ultrasoniccleaner USC 500D) à puissance 5 pendant 15 minutes pour permettre une meilleure dispersion. Elle est stockée à 4°C et est utilisée rapidement pour réaliser des solutions de différentes concentrations (1, 2 ou 4 mgC.L^{-1}).

Les suspensions d'argiles sont réalisées avec de l'eau ultra pure sans traitement particulier. Des suspensions mixtes contenant des matières organiques et des argiles sont préparées à différentes concentrations.

Toutes les solutions filles de matières organiques et les suspensions d'argile ont une même force ionique de 20 mmol.L^{-1} NaCl et sont tamponnées à pH 7,6 avec NaHCO_3 1 mmol.L^{-1} (même matrice ionique que les travaux de Jermann et al., 2008).

2.2. Présentation du pilote et protocole utilisés pour les tests d'ultra-filtration

2.2.1. Le pilote de filtration

Le pilote de filtration est composé d'une cellule Amicon d'une capacité de 50 mL, développant une surface membranaire de 13,85 cm^2 . Il est relié à un réservoir de 5 L en inox (Millipore, France), placé sous agitation et pressurisé sous azote. Il permet une alimentation en continu de la cellule de filtration et ainsi d'augmenter le temps de filtration. Le volume filtré est mesuré par acquisition automatique toutes les 10 s de la masse filtrée grâce à une balance électronique (Ohaus Corporate, France) reliée à un ordinateur (Figure 2.2). Le flux de

perméat est ensuite calculé pour chaque pas de temps de 10 secondes à partir de la variation de volume filtré.

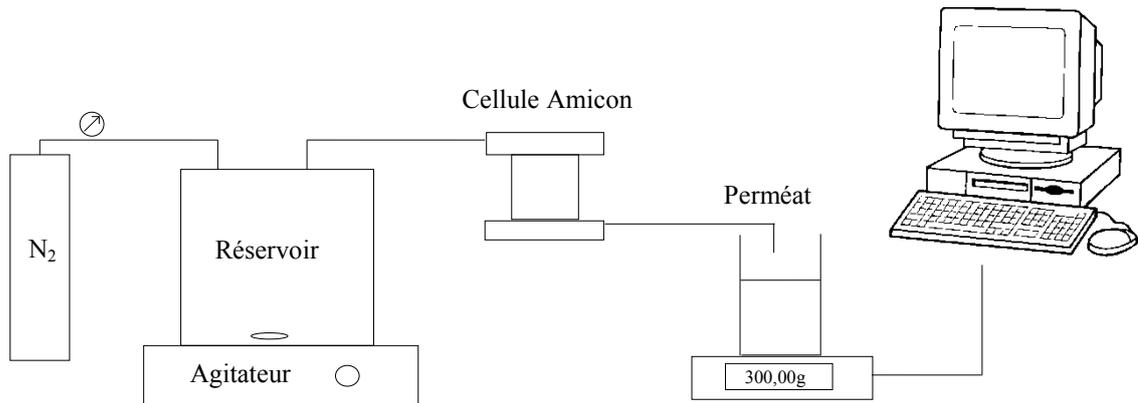


Figure 2.2: Caractéristiques de la kaolinite et de la smectite.

2.2.2. Les membranes

Les membranes d'ultrafiltration sont des membranes Pléiade (Orelis, France) en polyethersulfone (PES) de taille de pore 10 nm. La perméabilité moyenne est de $65 \pm 13 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ à 20°C .

2.2.3. Le protocole de filtration

Une membrane neuve est utilisée pour chaque test d'ultrafiltration. La membrane est découpée et préalablement hydratée dans de l'eau distillée régulièrement renouvelée pendant un minimum de 24 h. La membrane est ensuite déconditionnée par filtration d'un volume de 150 mL d'eau distillée à 1,5 bar. La perméabilité de chaque membrane est déterminée par une mesure de flux à différentes pressions (de 0,2 à 1 bar) pendant une durée de 10 minutes. Les membranes dont la perméabilité présente un écart de plus de 20% avec la perméabilité moyenne sont rejetées.

Une fois la perméabilité déterminée, le réservoir est rempli avec la solution à filtrer puis mis à la pression voulue (0,5, 1 ou 1,5 bars). La filtration est arrêtée lorsque le volume de perméat atteint $0,24 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}$ soit environ 300 mL. Les expériences sont réalisées à température ambiante sans agitation. La température est contrôlée pour normaliser le flux de perméat à 20°C .

Les solutions et suspensions d'alimentation et le perméat sont récupérés afin de réaliser différentes analyses et les membranes sont séchées à température ambiante pour la réalisation d'image MEB ou AFM.

2.3. Exploitation des données de filtration

Comme indiqué dans la synthèse bibliographique, le flux d'un solvant à travers une membrane à une température donnée est décrit par la loi de Darcy (Equation 2.1), où le flux est proportionnel à la pression transmembranaire ΔP et inversement proportionnel à la viscosité μ et à la résistance membranaire R_m :

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \times R_m} \quad \text{Equation 2.1}$$

J : flux du perméat ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) ; ΔP : pression transmembranaire (Pa) ; μ : viscosité de l'eau ($\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$) ; R_m : résistance de la membrane (m^{-1})

Pour prendre en compte les variations de température ambiante dans le laboratoire tous les flux ont été normalisés à 20°C selon l'équation 2.2:

$$J(20^\circ\text{C}) = \frac{J(T) \times \mu(T)}{\mu(20^\circ\text{C})} \quad \text{Equation 2.2}$$

$J(20^\circ\text{C})$ et $J(T)$ sont respectivement les flux du perméat à 20°C et à température ambiante en $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; $\mu(20^\circ\text{C})$ et $\mu(T)$ sont respectivement les viscosités de l'eau à 20°C et à température ambiante ($\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$)

La viscosité à la température T est exprimée selon l'équation 2.3

$$\mu(20^\circ\text{C}) = 1,002 \times \exp\left[3,056 \times \frac{(20 - T(t))}{(T(t) + 105)}\right] \quad \text{Equation 2.3}$$

Pour chaque filtration, les résultats sont représentés en traçant le flux normalisé (J/J_0) en fonction du volume filtré spécifique (en $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$) comme illustré à la figure 2.3. Avec, J et J_0 représentant respectivement le flux de perméat pour un volume filtré donné et initial.

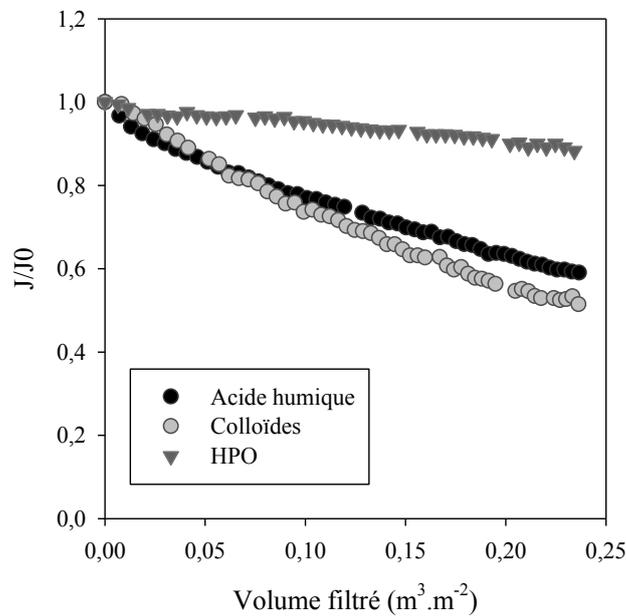
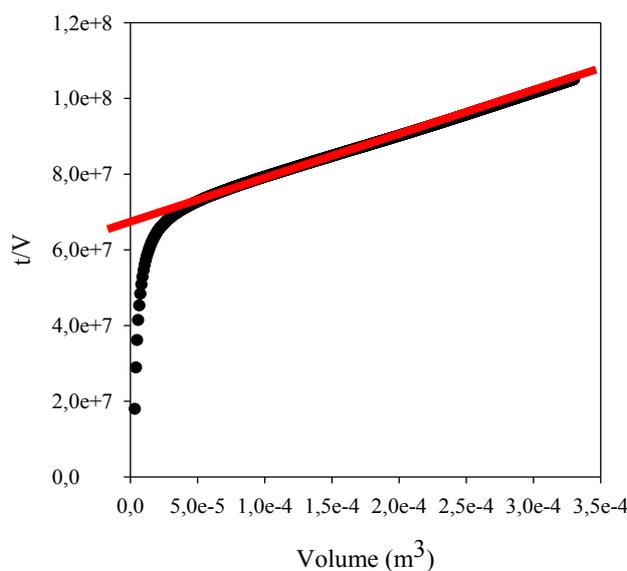


Figure 2.3: Exemple de chute de flux pour différentes matières organiques.

Pour une différence de pression appliquée constante, le phénomène de colmatage se traduit par une diminution du flux en fonction du temps. La synthèse bibliographique a montré que cette chute de flux s’explique par une augmentation de la résistance du média filtrant liée à des phénomènes de blocage de pores et/ou à la formation d’un dépôt à la surface de la membrane. Différents modèles et paramètres ont ainsi été proposés pour interpréter les courbes de flux en fonction du temps.

La résistance spécifique du dépôt (α) a été calculée à partir de la pente de la droite d’équation t/V en fonction de V (Equation 2.4 et Figure 2.4) :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu}{S \times \Delta P} \times \left(\alpha \frac{C \times V}{2 \times S} + R_m \right) \quad \text{Equation 2.4}$$



$$\frac{t}{V} = a \times V + b \rightarrow a = \frac{\mu \times \alpha \times C}{2 \times S^2 \times \Delta P}$$

Figure 2.4: Exemple de courbe ratio temps/volume en fonction du volume filtré.

En utilisant l'équation sur la partie linéaire, on obtient la valeur de α .

La valeur de la résistance du dépôt est alors obtenue pour une pression donnée et le facteur de compressibilité du dépôt est calculé selon l'équation 2.5 à partir de filtrations réalisées à différentes pressions

$$\alpha = \alpha_0 \times P^n \quad \text{Equation 2.5}$$

α_0 : constante ; n : facteur de compressibilité ; P : pression transmembranaire (Pa)

Un facteur de compressibilité égal à 0 indique que le dépôt est incompressible. A l'inverse le dépôt est fortement compressible lorsque n est supérieur à 1.

Le blocage de pores intervient en début de filtration avant la formation du gâteau à la surface de la membrane. Ce paramètre β est donc calculé sur les premiers volumes de perméat, c'est-à-dire sur le volume situé avant la partie linéaire servant à mesurer la résistance spécifique du dépôt.

Ce phénomène est décrit par le modèle de blocage de pores (Hermans et Bredee, 1936) où la fraction de pores bloqués est proportionnelle au volume filtré (Equation 2.6).

$$f_b = \beta \times C \times V_f \quad \text{Equation 2.6}$$

f_b : fraction de pores bloqués; C : concentration de particules dans la suspension (kg.m^{-3}) ;

V_f : volume filtré ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}$)

Le flux est alors exprimé selon l'équation 2.7 :

$$J = \frac{dV_f}{dt} = (1 - f_b) \times J_0 \quad \text{Equation 2.7}$$

La combinaison des équations 2.6 et 2.7 permet de déterminer la constante de blocage de pores β selon l'équation 2.8.

$$J = J_0 \exp(-\beta \times C \times J_0 \times t) \quad \text{Equation 2.8}$$

Calcul de la rétention en carbone

A partir des valeurs obtenues dans les eaux d'alimentation et de perméat, la rétention en carbone, c'est-à-dire la quantité retenue par la membrane a été calculée à partir de l'équation 2.9.

$$\text{Rétention (\%)} = \frac{\text{COD}(\text{alimentation}) - \text{COD}(\text{perméat})}{\text{COD}(\text{alimentation})} \times 100 \quad \text{Equation 2.9}$$

COD : concentration en carbone dissous en mgC.L⁻¹

2.4. Méthodes d'analyse

Des analyses sont effectuées sur les solutions d'alimentation et sur le perméat afin de déterminer ce qui a été retenu sur la membrane et donc susceptible d'être à l'origine du colmatage. Les suspensions contenant de l'argile sont préfiltrées sur une membrane en PVDF de 0,45 µm préalablement rincée quatre fois à l'eau ultra-pure. Des essais préliminaires n'ont montré aucune rétention significative des matières organiques étudiées sur ces membranes.

De plus, les surfaces des membranes colmatées et neuves ont été analysées par des observations microscopiques.

2.4.1. Mesure du carbone organique

Le carbone organique a été mesuré à l'aide d'un appareil Shimadzu TOC V_{CSH}. L'échantillon est acidifié à pH 2 avec de l'acide chlorhydrique et dégazé avec de l'oxygène pendant 3 minutes pour éliminer le carbone minéral sous forme de CO_{2(g)}. L'échantillon est ensuite calciné dans un four à 720°C en présence d'un catalyseur métallique à base de platine. Le dioxyde de carbone généré lors de l'oxydation des matières organiques est analysé par détection infra-rouge. Les concentrations en carbone organique sont calculées à partir d'une gamme étalon constituée de solutions de phtalate de potassium de 0 à 10 mgC.L⁻¹. La limite de détection est de 0,1 mgC.L⁻¹. Chaque échantillon est analysé trois fois et le coefficient de variation est inférieur à 3%.

2.4.2. Mesure de l'absorbance UV à 254 nm

L'absorbance des solutions de matière organique est mesurée à 254 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Scan 50 avec une cuve en quartz de trajet optique 1 cm. L'absorbance UV à 254 nm permet de déterminer le paramètre SUVA (pour Specific UV

Absorbance) correspondant à l'absorbance UV à 254 nm normalisée pour un mgC.L^{-1} et pour un trajet optique de 1 mètre. Ce paramètre caractérise l'aromaticité des matières organiques. Des valeurs de SUVA élevées sont généralement associées à des matières organiques de type humique.

2.4.3. Chromatographie d'exclusion de taille couplée à une détection spectrophotométrique UV/visible

La chromatographie d'exclusion de taille ou d'exclusion stérique est utilisée pour déterminer la distribution des masses moléculaires des matières organiques naturelles. Le système chromatographique est constitué d'un passeur d'échantillon Waters 717 Plus Autosampler, d'une pompe Waters 1525 et d'un détecteur UV/visible Waters 2487. La colonne utilisée est une colonne Reprosil 200 Sec (AIT, France, 300 mm x 8 mm, taille des particules 5 μm). L'élution est réalisée avec une solution de NaH_2PO_4 20 mmol.L^{-1} ajustée par ajout de soude (1 mol.L^{-1}) à pH 6,8. Le débit d'élution est fixé à 1 mL.min^{-1} . Le volume d'injection est de 150 μL et le temps d'analyse de 20 minutes. La détection est effectuée à la longueur d'onde de 254 nm.

Pour chaque série d'analyse, des solutions étalons de polystyrène sulfonate de sodium (Sigma-Aldrich) de masses moléculaires 4300, 6800, 10000, 13000 et 150000 Daltons sont injectées pour établir la relation entre le temps de rétention et la masse moléculaire (Figure 2.5).

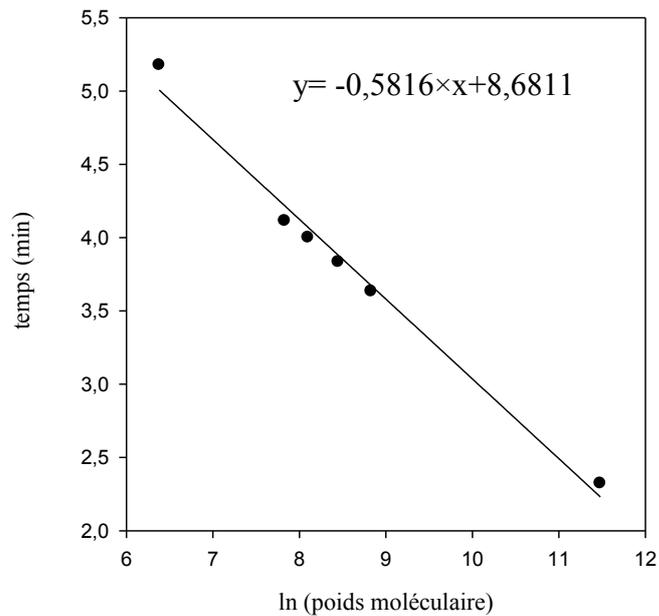


Figure 2.5: Relation entre le temps de rétention et la masse moléculaire d'étalons de polystyrène sulfonate de sodium.

Les masses moléculaires pondérées par rapport aux nombres de molécules M_n (Da) et par rapport aux masses moléculaires M_w (Da) ont été calculées suivant les équations :

$$M_n = \frac{\sum h_i}{\sum h_i / M_i} \quad \text{Equation 2.10}$$

$$M_w = \frac{\sum h_i \times M_i}{\sum h_i} \quad \text{Equation 2.11}$$

Avec h_i : intensité du signal; M_i : masse moléculaire correspondante (Da).

2.4.4. Matrice d'excitation et d'émission de fluorescence

La fluorescence des échantillons est mesurée à l'aide d'un spectrofluorimètre (HORIBA Scientific Fluoromax-4). Les mesures sont effectuées avec une cuve en quartz de 1 cm. Le balayage est réalisé pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 200 et 450 nm et des longueurs d'ondes d'émission comprises entre 300 et 550 nm avec un pas de 5 nm. Pour chaque matrice d'excitation et d'émission de fluorescence obtenue, un blanc réalisé avec de l'eau ultra-pure est soustrait afin de supprimer les diffusions Rayleigh et Raman.

2.4.5. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire (C, H, N et O) a été réalisée sur les différentes fractions extraites à l'aide d'un appareil FLASH EA 1112 (ThermoFisherScientific).

Pour l'analyse des éléments C, H et N, environ 1 mg d'échantillon est placé dans une nacelle en étain. La nacelle est introduite dans un tube en quartz à l'aide d'un passeur MAS 200R. Le tube est rempli de cuivre à l'extrémité inférieure et d'oxyde cuivrique à l'extrémité supérieure puis il est placé sous un flux d'hélium. L'échantillon subit alors une combustion éclair à 970°C avec un apport ponctuel d'oxygène. Les gaz N₂, CO₂ et H₂O formés respectivement, à partir de l'azote, du carbone et de l'hydrogène sont séparés en chromatographie gaz sur une colonne remplie en acier d'une longueur de 2 m et pour une température constante de 70°C. Les composés sont quantifiés par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à conductivité thermique. Un étalonnage est préalablement réalisé avec de l'acide aspartique et le nicotinamide.

Pour l'oxygène, l'échantillon est placé dans une nacelle en argent. Le tube est rempli de grains de quartz à l'extrémité inférieure et de carbone recouvert de nickel à l'extrémité supérieure. Une pyrolyse est réalisée en absence d'oxygène à une température de 1000°C. L'oxygène est déterminé à partir de la formation de monoxyde de carbone CO. Le CO est quantifié par chromatographie gaz (colonne remplie en acier d'une longueur d'1 m, température constante de 70°C) avec un détecteur à conductivité thermique. Un étalonnage est préalablement réalisé avec de l'acide aspartique et de l'acide benzoïque.

2.4.6. Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse

La pyrolyse CG/SM consiste en une dégradation thermique des matières organiques en sous-produits de plus faibles masses moléculaires séparés par chromatographie gazeuse et analysés par spectrométrie de masse. L'identification des fragments permet de remonter à l'origine des biopolymères constituant la matière organique : polysaccharides, protéines, aminosucres, composés polyhydroxyaromatiques (Bruchet et al., 1990) comme détaillé dans la synthèse bibliographique. Une masse d'environ 1 mg d'échantillon est placée dans un tube en quartz et introduit dans le four du pyrolyseur préchauffé à 200°C. Il est pyrolysé avec un Pyroprobe2000 (Chemical Data Systems, Oxford, Pa) à une température de 610°C pendant 20 secondes. La montée en température est de 20°C.ms⁻¹. La séparation des produits est effectuée avec une colonne DB-Wax (J&W Scientific ; longueur : 30 m) sur un chromatographe

G1800A (Hewlett-Packard) avec un programme de température allant de 50 à 220°C (pas de 3°C.min⁻¹). L'identification des produits est réalisée par spectrométrie de masse.

2.4.7. Thermochimioolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse

La thermochimioolyse a été réalisée par méthylation des groupements carboxyles avec une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH). Environ 0,5 mg de l'échantillon sec a été placé dans une nacelle en étain puis mélangé à une solution de TMAH puis chauffé à 70°C. La nacelle a été placée dans le passeur puis l'échantillon a été pyrolysé à 600°C. La séparation puis l'analyse des fragments ont été effectuées par CG/SM (FrontierLabpyrolyzer, GC/MS, Shimadzu).

2.4.8. Mesure de la taille et du potentiel zêta des particules d'argile

Les mesures de taille et de potentiel zêta ont été réalisées au sein de l'équipe SAMCAT (du Site Actif au Matériau Catalytique) de l'IC2M Poitiers. Elles ont été effectuées avec un Zetasizer Nano ZS (Malvern, France). La distribution de taille des particules est déterminée par mesure de la diffusion dynamique de la lumière. La gamme de mesure des tailles est comprise entre 0,3 nm et 10 µm de diamètre. Le potentiel zêta est mesuré à partir de la mobilité électrophorétique suivant l'équation de Smoluchowski (Equation 2.12).

$$\zeta = \frac{4 \pi \mu U}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad \text{Equation 2.12}$$

ζ : potentiel zêta (mV) ; U : mobilité électrophorétique (m.mV⁻¹.s⁻¹) ; μ : viscosité de la solution (Pa.s⁻¹) ; ϵ_r et ϵ_0 : permittivité de la solution et de l'espace libre (s.m⁻¹)

2.4.9. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les membranes séchées après filtration ont été analysées avec un microscope à balayage électronique MEB 840A JEOL afin d'observer la structure des dépôts formés. Pour l'analyse, une couche de carbone a été fixée sur l'échantillon. Les images MEB ont été réalisées au sein de la plateforme Image UP de l'Université de Poitiers.

2.4.10. Microscopie à force atomique (AFM pour atomic force microscopy)

Les analyses AFM ont été effectuées avec un appareil Agilent 5500 Picotrec (Scientec). Des morceaux de membranes séchées à l'air ambiant ont été collés sur une plaque de verre pour analyse. Les images ont été effectuées en mode contact avec une pointe Shocon (AppNano, USA). La pointe est en silicium avec une forme pyramidale. Elle possède une force constante de l'ordre de $0,14 \text{ N.m}^{-1}$, une fréquence de résonance de 21 kHz et la longueur du bras de levier est de $225 \mu\text{m}$. La taille de fenêtre pour les images sont de 10 ou $50 \mu\text{m}$ avec une résolution de 512 pixel par ligne.

Plusieurs types d'image ont été analysés et traités avec le logiciel Picoview.

Les images de déflexion sont obtenues par la mesure du signal de déviation du cantilever. Elles permettent un contraste plus important et une meilleure résolution que la topographie.

Les images de friction correspondent aux forces de frictions, correspondant à la torsion du bras de levier, qui s'exercent entre la pointe et la surface de l'échantillon. Elles permettent de caractériser les hétérogénéités de surfaces ainsi que les variations de propriétés physico-chimiques de la surface (Tromas, 2007).

De plus, la rugosité de la surface de la membrane (R_a) neuve et colmatée a été calculée avec le logiciel Picoview à partir de l'équation 2.13. Elle est calculée comme étant l'écart-type de la valeur de pixel à partir du plan moyen \bar{Z} .

$$R_a = \sqrt{\frac{\sum_{x=1,N} \sum_{y=1,M} (Z_{x,y} - \bar{Z}_{x,y})^2}{(N-1)(M-1)}} \quad \text{Equation 2.13}$$

Chapitre 3

**Extraction, caractérisation et filtration
de fractions extraites de matières
organiques**

Chapitre 3 : Extraction, caractérisation et filtration de fractions extraites de matières organiques

3.1. Extraction et caractérisation de la matière organique naturelle

La première partie de l'étude a consisté à extraire et caractériser des matières organiques pour les essais de filtration sur membrane d'ultrafiltration. L'extraction des matières organiques a été réalisée dans un premier temps sur l'eau de la rivière Gartempe prélevée en avril 2011 au niveau de la ville de Saint-Savin (Vienne - 86). Une seconde extraction a été effectuée sur l'effluent secondaire de la station d'épuration de Saint Julien l'Ars (Vienne) prélevé au mois janvier 2013. Le protocole d'extraction a été présenté en détail dans le chapitre 2. Brièvement, les eaux ont été préfiltrées puis concentrées par osmose inverse pour être ensuite dialysées sur des membranes de dialyse de 3500 daltons afin de récupérer une première fraction dite colloïde. Les matières organiques contenues dans le dialysat ont ensuite été extraites sur résine XAD-8 et résine XAD-4 correspondant, respectivement aux fractions dites hydrophobe (HPO) et transphilique (TPI). La fraction non retenue sur résine XAD dite fraction hydrophile (HPI) n'a pas été extraite lors de cette étude car la procédure de purification reste longue et complexe et cette fraction ne génère pas de colmatage sur membrane d'ultrafiltration lorsque la fraction colloïdale a été préalablement extraite.

Les extraits de matières organiques ont ensuite été caractérisés par différentes techniques disponibles au laboratoire comme la chromatographie d'exclusion de taille et la pyrolyse couplée à la chromatographie gaz avec détection en spectrométrie de masse.

3.1.1. Bilan global des extractions

Le tableau 3.1 présente pour l'eau de la rivière Gartempe et l'effluent secondaire de la STEP de Chasseneuil-du-Poitou les masses d'extraits secs de chaque fraction ainsi que les rendements d'extraction en carbone organique pour chaque fraction calculée à partir des résultats de l'analyse élémentaire et du carbone organique dissous de l'échantillon d'eau prélevée. Les résultats montrent que les masses de matières organiques extraites varient de 460 à 980 mg pour la rivière Gartempe et de 280 à 684 mg pour l'effluent de la station d'épuration. Les rendements totaux d'extraction sont de 61% et 67%, pour, respectivement, la rivière Gartempe et l'effluent de STEP. Les matières organiques non extraites correspondent à la fraction hydrophile et aux matières organiques adsorbées sur la membrane d'osmose lors de

l'étape de concentration. Ces dernières matières organiques n'ont pas été extraites mais elles sont éliminées par lavage à la soude avant toute nouvelle utilisation du module d'osmose.

La fraction HPO est la fraction la plus importante de la matière organique extraite de la rivière Gartempe. Violleau (1999) a obtenu, pour la même rivière, 53% pour la fraction HPO et 16% pour la fraction TPH, les fractions HPI et colloïdes n'ayant pas été extraites. Ces résultats confirment le caractère humique des matières organiques de la rivière Gartempe. A l'inverse, la fraction colloïdale représente la fraction la plus importante de la matière organique de l'effluent secondaire avec 37% du carbone organique extrait, les fractions HPO et TPI ne représentant chacune que 15%.

Tableau 3.1: Bilan global de l'extraction des matières organiques.

Origine	Fractions	Masse extraite en mg	Rendement d'extraction (%)
Rivière Gartempe (400 L à 4,48 mgC/L)	HPO	980	31
	TPI	630	19
	Colloïde	460	12
	Fraction non extraite	-	39
Effluent secondaire Saint Julien (200 L à 5,42 mgC/L)	HPO	284	15
	TPI	310	15
	Colloïde	680	37
	Fraction non extraite	-	33

3.1.2. Analyse élémentaire

Le tableau 3.2 présente les résultats des analyses élémentaires des fractions utilisées lors de cette étude. Les résultats de l'analyse élémentaire montrent que le taux de carbone varie de 45,7% pour les colloïdes de la rivière Gartempe à 58,5% pour les colloïdes de l'effluent de STEP. Les matières organiques les plus riches en oxygène sont globalement les fractions extraites de la rivière Gartempe (de 38,2 à 42,3%) et les acides humiques Aldrich (38,9%). Ce résultat s'explique par la présence des résidus ligno-cellulosiques, riches en oxygène, qui caractérisent ces fractions. La fraction la plus riche en carbone et en hydrogène et la plus pauvre en oxygène est la fraction colloïde de l'effluent de STEP. Par ailleurs, la fraction transphilique a des teneurs en oxygène plus élevée que la fraction HPO correspondante pour une même origine. La fraction transphilique est constituée de molécules

plus polaires donc globalement plus riche en composés oxygénés que la fraction hydrophobe. Les fractions extraites de l'effluent secondaire présentent les taux en azote et en soufre les plus élevés, soient des valeurs de 3,99 à 5,45% pour l'azote et de 0,48 à 2,93% pour le soufre. Ces teneurs s'expliquent par la présence de matériel protéique issu directement de la biomasse bactérienne de la boue activée.

Tableau 3.2: Analyse élémentaire des différentes fractions extraites.

Origine	Fraction	%C	%H	%N	%O	%S	C/N	C/H
Rivière Gartempe	HPO	56,33	5,35	2,01	38,17	0,98	28,02	10,53
	TPI	53,04	5,03	3,46	42,26	0,83	15,33	10,54
	Colloïde	45,69	5,18	3,86	39,69	0,33	11,84	8,82
Effluent secondaire	HPO	57,39	6,00	4,45	29,13	2,93	12,90	9,57
	TPHI	53,13	6,04	5,45	35,41	2,82	9,75	8,80
	Colloïde	58,46	9,02	3,99	22,93	0,48	14,65	6,48
AH Aldrich purifiée*		55,50	4,60	0,60	38,90	NA	92,50	12,07

*Veerman et al., 1998

3.1.3. Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres UV-visible des matières organiques naturelles présentent généralement une large bande d'absorption entre 200 et 300 nm. L'absorption dans ce domaine est principalement attribuée aux chromophores de type aromatique contenus dans la matière organique et qui s'explique par la bande d'absorption du benzène centrée sur 254 nm. Les valeurs de SUVA (absorbance UV à 254 nm par unité de carbone) ont été déterminées à partir des COD et des spectres UV-visible des solutions de matières organiques préparées à partir de chaque fraction. La valeur du SUVA permet de caractériser le caractère aromatique des matières organiques. La figure 3.1 donne les valeurs de SUVA pour les différentes fractions étudiées. Comme attendu, la plus forte valeur de SUVA est celle des acides humiques Aldrich, très riches en carbone aromatique. Pour une même origine, le SUVA des fractions diminue dans l'ordre suivant :

$$\text{HPO} > \text{TPI} > \text{Colloïde}$$

Ces résultats sont similaires à ceux observés dans la littérature pour des MO extraites d'effluent secondaire (Jarusutthirak et al., 2002) et d'eaux de surface (Croué et al., 1997). Les valeurs de SUVA obtenues pour les fractions HPO et TPI de la rivière Gartempe,

respectivement 4,3 et 3,0 L.m⁻¹.mg⁻¹ C, sont également similaires aux valeurs de SUVA des fractions HPOA (4,0 L.m⁻¹.mg⁻¹ C) et TPHA (2,9 L.m⁻¹.mg⁻¹ C) de cette même rivière et obtenus par Violleau (1999). Les fractions HPOA et TPHA correspondent aux fractions de MO retenues, respectivement, sur les résines XAD-8 et XAD-4 et éluées avec de la soude 0,1 mol.L⁻¹.

Par ailleurs, les valeurs de SUVA sont plus importantes pour les fractions de la rivière Gartempe que pour celles de l'effluent secondaire. Les fractions de la rivière Gartempe présentent toutes un caractère plus aromatique que leur homologue de l'effluent de secondaire en accord avec le caractère plus humique des fractions de la rivière Gartempe. La valeur du SUVA de la fraction colloïde est ainsi de 2,5 L.m⁻¹.mgC⁻¹ pour la rivière Gartempe contre seulement 0,5 pour les colloïdes de l'effluent secondaire.

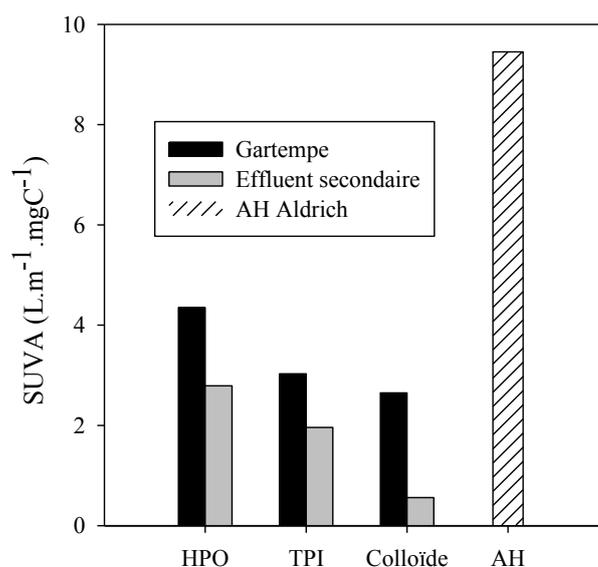


Figure 3.1: Valeurs de SUVA des fractions de MO extraites.

3.1.4. Chromatographie d'exclusion de taille avec détection UV à 254 nm

Les figures 3.2, 3.3 et 3.4 présentent respectivement les chromatogrammes d'exclusion de tailles des fractions extraites de l'effluent secondaire, de la rivière Gartempe et des acides humiques Aldrich après purification. Les analyses ont été effectuées pour une concentration en carbone de l'ordre de 2 mgC.L⁻¹. Les réponses UV à 254 nm ont été normalisées par rapport à la réponse maximale afin de neutraliser les différences de réponse entre les différentes fractions.

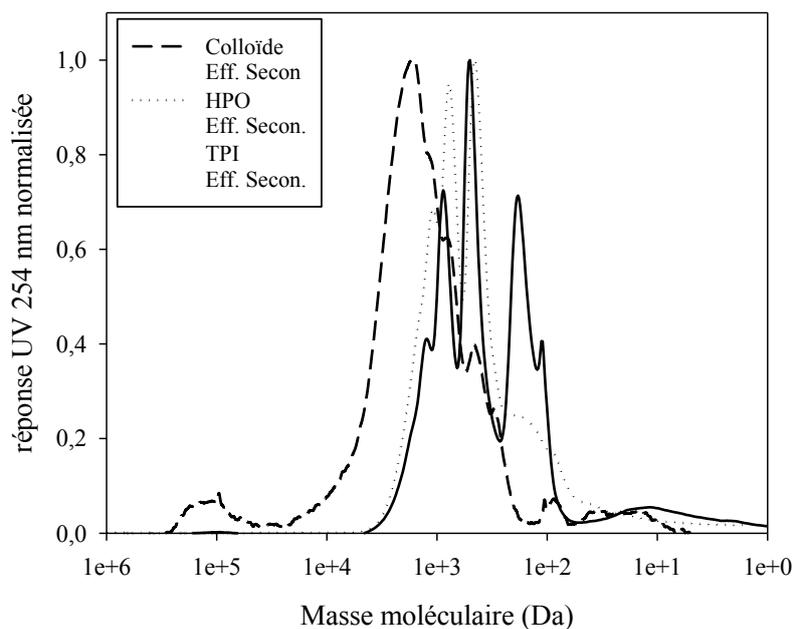


Figure 3.2: Chromatogrammes HPSEC/UV à 254 nm des fractions colloïde, HPO TPI de l'effluent secondaire.

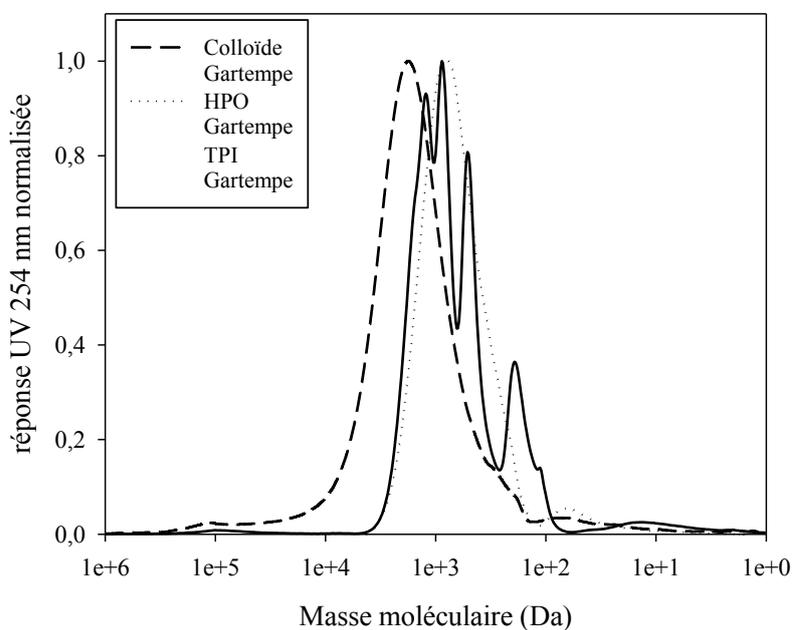


Figure 3.3: Chromatogrammes HPSEC/UV à 254 nm des fractions colloïde, HPO TPI de la rivière Gartempe.

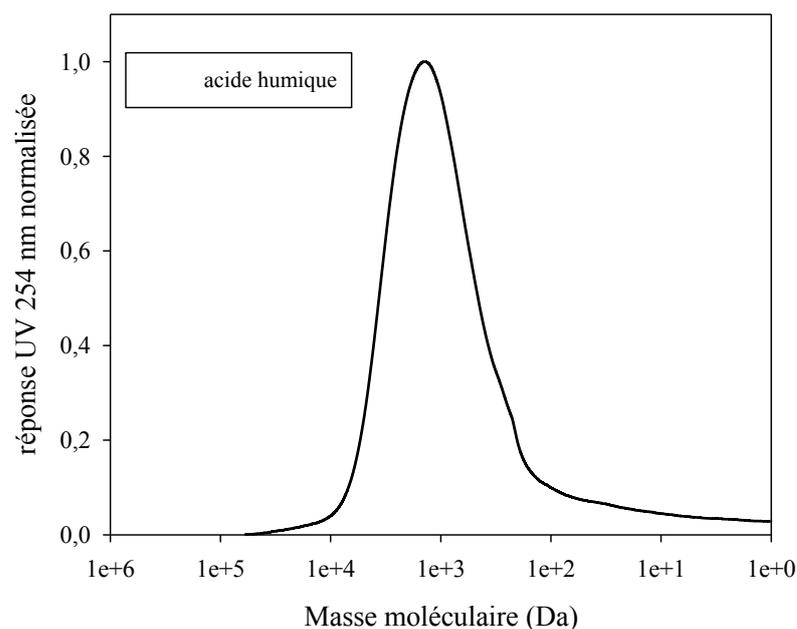


Figure 3.4: Chromatogramme HPSEC/UV à 254 nm des acides humiques Aldrich.

Les masses moléculaires pondérées par rapport aux nombres de molécules M_n et par rapport aux masses moléculaires M_w ont été calculées pour chaque fraction et sont reportées dans le tableau 3.3. Les fractions colloïdales sont logiquement les fractions présentant les plus fortes masses moléculaires avec des M_w supérieurs à 2000 Da. La fraction colloïde de STEP présente également une fraction de masses moléculaires très élevées centrées sur 10^5 Da et de faible intensité. La matière organique de plus fortes masses moléculaires est ensuite les acides humiques Aldrich purifiés avec un M_w de 1750 Da. Les fractions HPO et TPI ont des masses moléculaires plus faibles avec des M_w compris entre 600 et 900 Da ; les fractions de l'effluent de secondaire ayant des masses moléculaires plus faibles que la rivière Gartempe.

Tableau 3.3: Valeurs des Mn et Mw ainsi que du rapport Mw/Mn pour chaque fraction de MO.

		Mn	Mw	Mw/Mn
Rivière Gartempe	HPO	435	824	1,9
	TPI	469	906	2,3
	Colloïde	1190	2390	2,0
Effluent secondaire	HPO	350	727	2,1
	TPI	260	600	2,3
	Colloïde	1000	2130	15,4
Acide humique Aldrich purifiée		554	1750	3,2

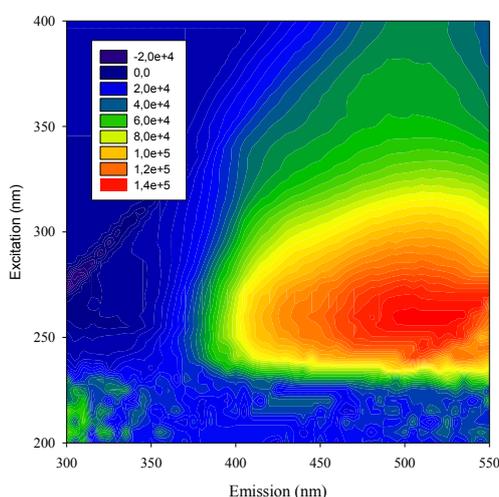
3.1.5. Matrices d'excitation et d'émission de fluorescence

La figure 3.5 présente les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence des différentes fractions issues de la Gartempe et de l'effluent secondaire. Les matrices de fluorescence ont été obtenues pour des concentrations de 2 mgC/L. Les fractions HPO et TPI (Figures 3.5c et d) extraites de la Rivière Gartempe présentent des fluorescences typiques des matières organiques naturelles extraites d'eau de rivière. La fraction HPO a un maximum de fluorescence centré sur des longueurs d'onde d'excitation et d'émission respectives de 250 et 450 nm, correspondant à la fluorescence associée aux acides humiques selon Coble (1996) et Chen et al. (2003). La fraction TPI présente un fluorophore centré également sur une longueur d'émission de 450 nm mais pour des longueurs d'ondes d'excitation plus élevées comprises entre 320 et 330 nm environ. Ce fluorophore est caractéristique des acides fulviques. À l'inverse, la fraction colloïde de la rivière Gartempe ne présente pas ou peu de fluorescence de type humique ou fulvique mais une fluorescence diffuse et de faible intensité pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 200 et 240 nm et des longueurs d'onde d'émission comprises entre 300 et 380 nm. Cette fluorescence est associée dans la littérature à du matériel protéique d'origine microbien. Elle s'explique par la fluorescence de certains acides aminés tels que la tyrosine et le tryptophane. Cette fluorescence est généralement faible dans les rivières en absence de matières organiques d'origine allochtone.

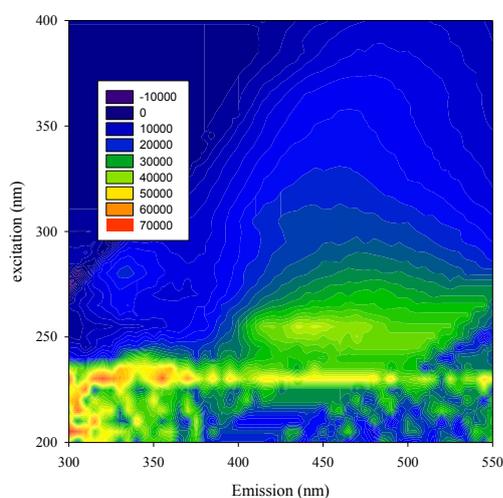
Les acides humiques Aldrich (Figure 3.5a) présentent un fluorophore unique centré sur des longueurs d'onde d'excitation de 260 nm environ et des longueurs d'onde d'émission élevées supérieures à 500 nm. Ce déplacement du fluorophore vers des longueurs d'ondes d'émission

plus élevées est caractéristique des acides humiques de hautes masses moléculaires comme les AHA, en accord avec les résultats de la chromatographie d'exclusion de taille.

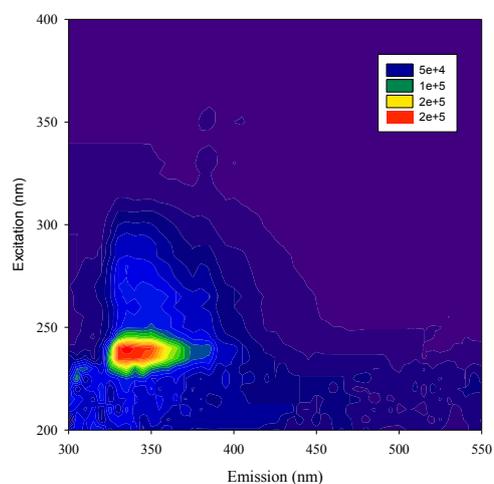
Les colloïdes extraits de l'effluent secondaire se caractérisent par un fluorophore unique et très intense centré sur une longueur d'onde d'excitation de 240 nm et une longueur d'onde d'émission de 335 nm, caractéristique de la fluorescence de la tryptophane. Cette fluorescence est en accord avec l'origine microbienne des matières organiques. Ce fluorophore se retrouve également dans la fraction HPO de l'effluent secondaire. Dans cette fraction, ce fluorophore est également associé à un fluorophore de type humique pour des longueurs d'ondes d'émission allant jusqu'à 450 nm. La fraction TPI se caractérise comme pour la rivière Gartempe par la présence des deux fluorophores de type humique et fulvique.



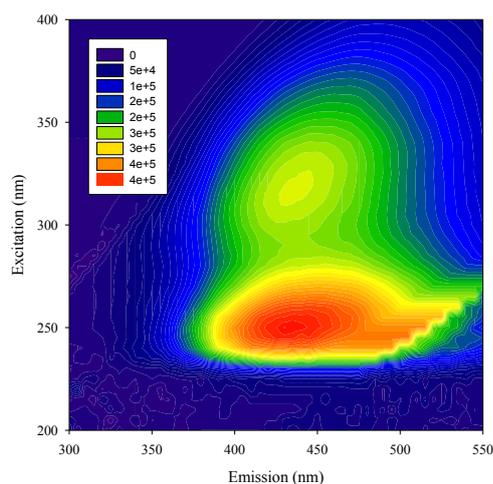
a. Acide Humique Aldrich



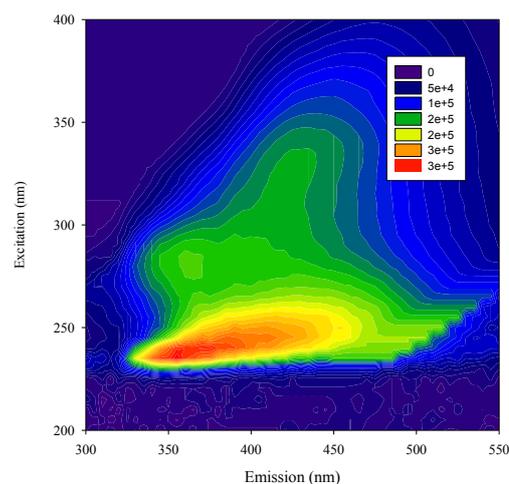
b. Colloïde Gartempe



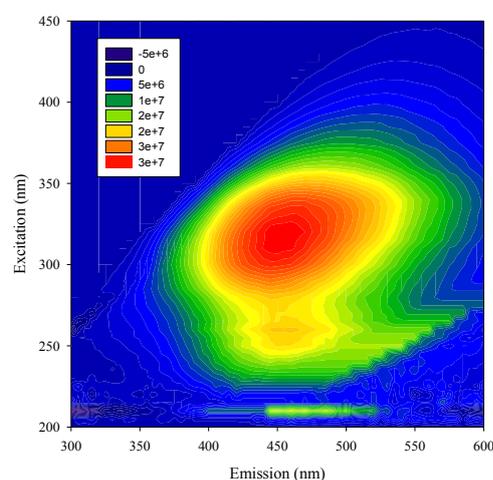
e. Colloïde effluent secondaire



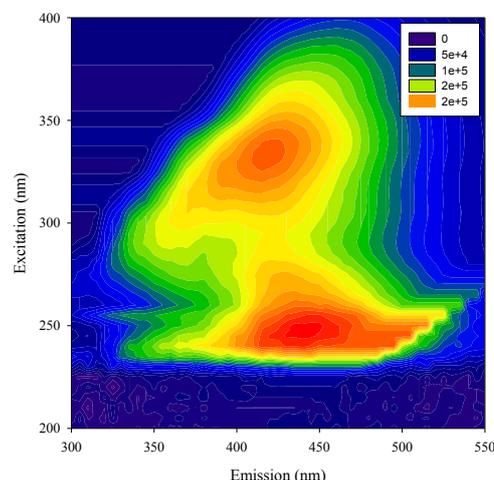
c. HPO Gartempe



f. HPO effluent secondaire



d. TPI Gartempe



g. TPI effluent Secondaire

Figure 3.5: Matrices d'excitation et d'émission de fluorescence des fractions de matières organiques.

3.1.6. Pyrolyse

Les fractions extraites de la Gartempe et de l'effluent secondaire ainsi que les acides humiques Aldrich ont été analysés par pyrolyse GC-MS.

La pyrolyse flash à 650°C permet une dégradation des biopolymères en sous-produits de plus faibles masses moléculaires qui peuvent être chromatographiés et détectés en GC-MS. L'identification complète de ces fragments n'est pas possible en raison de la richesse des pyrochromatogrammes. Cependant différents travaux ont permis d'identifier des fragments caractéristiques de la matière organique et de les classer en différentes familles par rapport à leur origine probable (Bruchet et al., 1990). Ces familles sont : les protéines (PR), les

polysaccharides (PS), les aminosucre (AS), les polyhydroxyaromatiques (PHA) et les alkylbenzènes (ABZ).

Les tableaux 3.4 à 3.6 présentent les différents fragments retrouvés pour, respectivement, les matières colloïdales de la rivière Gartempe et de l'effluent de STEP et les acides humiques Aldrich. Les résultats obtenus pour les fractions HPO et TPI sont donnés en annexes A3.1 à A3.4. Une étude semi-quantitative a été effectuée en calculant pour chaque fraction les distributions relatives de chaque famille en ne tenant compte que des fragments caractéristiques répertoriés dans les tableaux. Cette méthode permet de comparer les différentes fractions. Les distributions relatives sont présentées dans la figure 3.6.

Les résultats de pyrolyse des acides humiques Aldrich présentés dans le tableau 3.6 montrent la présence de nombreux composés polyhydroxyaromatiques tels que des méthyl et méthoxyphénols et des composés de type alkyl-benzènes (e.g. méthyl et éthyl benzènes). La figure 3.6 montre que ces composés sont majoritaires dans le pyrochromatogramme de cette fraction. Les polyhydroxyaromatiques sont généralement associés aux dérivés de la lignine et des tannins et caractérisent les matières organiques d'origine allochtone. Les alkyl-benzènes sont également largement retrouvés lors de la pyrolyse des matières organiques naturelles car ils constituent le squelette des substances humiques. La présence de composés carbonés aliphatiques peuvent provenir de la dégradation des acides gras (Saiz-Jimenez, 1994 ; Joly et al., 2000). Une composition similaire, i.e. riche en polyhydroxyaromatiques et alkylbenzènes a été obtenue pour la fraction HPO de la rivière Gartempe (Annexe Tableau A3.3). La fraction TPI de la rivière Gartempe (Annexe Tableau A3.1) est plus riche en composés de type furanone, penténone et furfural associés à la présence de résidus cellulosiques, composés plus polaires que les composés aromatiques vus précédemment pour la fraction HPO. Ces résultats sont en accord avec des résultats de la littérature obtenus sur des matières organiques extraites de la rivière Gartempe (Templier et al., 2005). La fraction colloïde de la Gartempe a une proportion beaucoup plus faible d'alkylbenzènes et de polyhydroxyaromatiques. Cette fraction a donc un caractère moins humique que les fractions HPO et TPI. Elle est en revanche très riche en composés de type furfural, furane et penténone ayant pour origine des biopolymères de type polysaccharides (Tableau 3.4 et Figure 3.6). Les polysaccharides peuvent provenir de dérivés cellulosiques issus des végétaux supérieurs et d'exopolysaccharides bactériens. La présence importante d'acétamide et de molécules azotés en général suggère que l'origine microbienne (i.e. phytoplancton) ne peut pas être exclue. Les résultats de la figure 3.6 montrent que les fractions HPO et TPI de l'effluent secondaire sont moins riches en composés polyhydroxyaromatiques et alkylbenzènes que les fractions

HPO et TPI de la rivière Gartempe. En revanche, ces fractions sont plus riches en composés azotés comme pour la fraction colloïde de même origine. Les fractions HPO et TPI de l'effluent secondaire se caractérisent également par la présence de nombreux dérivés du naphtalène (i.e. hydroxy- et méthyl-). Le naphtalène a été associé dans la littérature à la présence de résidus cellulosiques (Templier et al., 2005). L'abondance de ces dérivés pour les matières organiques de station d'épuration suggère qu'ils sont issus des exopolysaccharides bactériens. Le tableau 3.5 présente les molécules identifiées à partir du pyrochromatogramme de la fraction colloïde de l'effluent secondaire de la station d'épuration de Chasseneuil-du-Poitou. Ce pyrochromatogramme se caractérise par la présence de nombreux composés carbonés aliphatiques (e.g. décane, hexadécène, dodécène) provenant de la dégradation thermique des acides gras (Saiz-Jimenez, 1994 ; Joly et al., 2000) constitutifs des membranes plasmiques des bactéries. Cette fraction est également riche en composés azotés comme les pyridines et les pyrroles provenant de matériels protéiques ainsi qu'en acétamide généralement associé aux amino-sucres du peptidoglycan des parois bactériennes.

Tableau 3.4: Molécules identifiées et origine des biopolymères pour les colloïdes de la Gartempe.

Molécules identifiées	Origine	Molécules identifiées	Origine
furane 2 méthyl	Ps	Pyrrole	Pr
2-propenitrile	Pr	méthyl cyclopentenone	Ps
propanenitrile	Pr	acide propanoïque	
toluene	Pr	Methylpyrrole	Pr
ethylbenzene	Abz	méthyl furanecarboxaldehyde	Ps
benzene 1,3 dimethyl	Abz	acide propenoïque	
phenol, 3 méthyl	Pha	furane methanol	Bact
pyridine	Pr	acetamide N-N dimethyl	As
méthylpyridine	Pr	Acetamide	As
styrene	Pr	phenol, 2-méthoxy	Pha
benzene 1,2,3/4 triméthyl	Abz	furane methanol/furane/cyclopentenone	Ps
2-cyclopenten-1-one	Ps	Phenol	Pha
2-cyclopenten-1-one, 2 méthyl	Ps	pyrrolocarboxaldehyde	Ps
2(3H) furanone, 5 méthyl	PS	4 méthylphenol	Pha
acide acétique		3 méthylphenol	Pha
furfural	Ps	3-pyridinol, 6-méthyl	Pr

Tableau 3.5: Molécules identifiées et origine des biopolymères pour les colloïdes de l'effluent secondaire.

Molécules identifiées	Origine	Molécules identifiées	Origine
furan,2,5-dimethyl	Ps	2-furancarboxaldehyde-5-méthyl	Ps
decane	AG	pyridine, 3-methoxy	Pr
2-propenic acid, 2-méthyl méthylester		benzenamine, 3-méthoxy	
1-decene	AG	1-hexadecene	AG
Toluene	Pr	2-propanone, oxime	PS
Undecane	AG	2-furanmethanol	
phenol, 3-methyl	Pha	hydroquinone	
Pyridine	Pr	acetamide	As
2-dodecene	AG	borneol	
1-dodecene	AG	E-15-heptadecenal	
Styrene	Pr	tert-butylpropanedial	
tridecane	AG	oxazoedine	
4-nonene, 5-butyl	AG	butanoicacid, 3-méthyl-2-méthylène	
1-tridecene	AG	3-éicosène (E)	
pyridine, 2,5-dimethyl	Pr	cyclododecane	AG
tetradecene	AG	1-tridecene	AG
2-tetradecene	AG	ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)	
acide acétique		phenol	Pha
furfural	Ps	2-propenoïque acid, 2 méthyl	
1-hexanal, 2-éthyl		phenol, 4-méthyl	Pha
pyrrole	Pr	2-propenoïque acid, 2 méthyl	
heptadecene	AG	2-propenoïque acid, 2 méthyl	
acide propanoïque		1-pentadecene	AG
cyclopentene, 3-propyl	Ps	1-dodecene	AG
1H-pyrrole, 3-méthyl	Pr	2-pyridinamine	
hexadecane	AG		

Tableau 3.6: Molécules identifiées et origine des biopolymères pour les acides humiques Aldrich.

Molécules identifiées	origine	Molécules identifiées	origine
benzene	Abz	heptadecane, 8-méthyl-	AG
decane	AG	trichloroacetic acide, tetradecyl ester	
1-decene	AG	naphtalène, 1-méthyl	
toluène	Abz	nonadecane	AG
undecane	Ag	naphtalène, 2-méthyl	
ethylbenzene	Abz	phenol, 2,6-dimethyl	Pha
benzene, 1,3-dimethyl	Abz	1-nonadecene	AG
p-xylène	Abz	phenol	Pha
o-xylène	Abz	naphtalène, 2,6-dimethyl	
dodecane	AG	acide acétique, phenyl ester	
p-xylène	Abz	naphtalène, 2,6-dimethyl	
benzene, 1-ethyl-3-methyl-	Abz	phenol, 2-ethyl	Pha
styrène	Pr	phenol, 4-ethyl	Pha
tridecane	AG	phenol, 3-methyl	Pha
benzene, 1,3,5-trimethyl-	Abz	naphtalène, 1,6,7-trimethyl	
1-tridecene	AG	phenol, 2,3-dimethyl	Pha
benzene, 1,3,4-trimethyl-	Abz	phenol, 2-ethyl-4-methyl	Pha
tetradecene	AG	phenol, 3-ethyl	Pha
pentadecane	AG	phenol, 2,4-diméthyl	Pha
indene		cyclotridecane	AG
hexadecane	AG	naphtalène, 1,4,6-trimethyl	
1H-indene, 1-methyl-		tetradecane	AG
1H-indene, 1-methyl-		di-t-butylacetylene	
1-heptadecene	AG	tetradecane	AG
heptadecene	AG	indole	Pr
1H-indene, 1,1-dimethyl-		tetradecane	AG
cyclopropane, 1-methyl-2-pentyl	AG	heptadecane	AG
naphtalène			

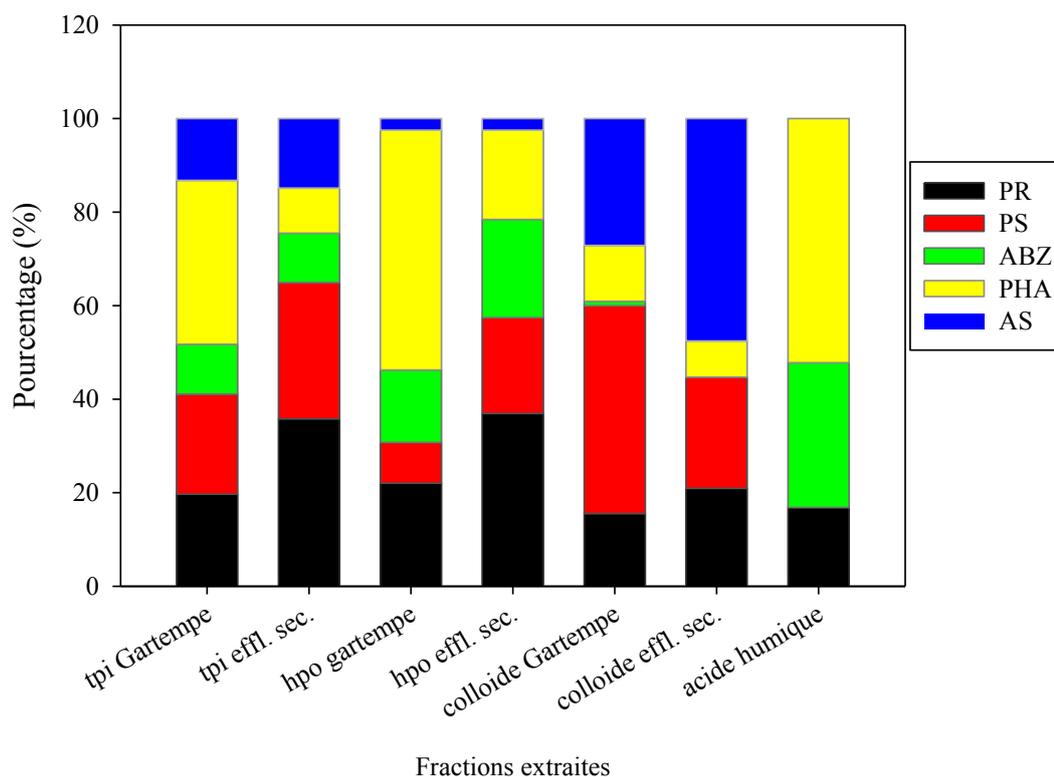


Figure 3.6: Distribution relative des différents biopolymères présents dans chaque fraction extraite.

3.1.7. TMAH

Les fractions colloïdales de la rivière Gartempe et de l'effluent secondaire ont été caractérisées par thermochimie au TMAH. Cette technique permet de préserver les acides gras sous forme de méthyl ester plus stable lors de la pyrolyse. Les esters d'acides gras ont été détectés par extraction de l'ion m/z 74⁺ [$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$] (Tableau 3.7). Les valeurs d'aires ont été normalisées par rapport à la teneur en carbone en utilisant la masse d'extrait sec pesée pour l'analyse et la teneur en carbone de chaque fraction.

Les figures 3.7 et 3.8 présentent les aires normalisées par rapport au carbone organique des acides gras pour les colloïdes de la rivière Gartempe et pour l'effluent secondaire de Chasseneuil-du-Poitou. Les acides gras les plus abondants dans les deux fractions sont les acides gras en C16 (Figure 3.7) et en C18 (Figure 3.8) ; ces acides gras sont aussi les plus abondants dans les cellules animales et végétales. Les acides gras les plus abondants pour les 2 fractions sont ensuite les acides gras à chaînes courtes comme les C10 et C12 qui sont des indicateurs d'une origine microbienne (e.g. bactérie, phytoplancton). Par ailleurs, la présence d'acide gras ramifié, C15 iso/antéiso ainsi que C17 iso/antéiso est associée à une origine

bactérienne (Schmitter et al., 1978 ; Perry et al., 1979). Ces acides gras sont logiquement plus importants pour la fraction colloïde de l'effluent de STEP mais les teneurs de la fraction colloïde de la rivière Gartempe sont, en proportion, relativement élevés. Cette forte contribution pour la fraction colloïde de la rivière Gartempe permet d'indiquer que les différentes biomolécules (e.g. polysaccharides, matériel protéique) identifiées par pyrolyse GC/MS auraient une origine phytoplanctonique, qui peut s'expliquer par la période d'échantillonnage du mois d'avril.

A l'inverse, les faibles teneurs en acides gras à longues et très longues chaînes (de C20 à C28) indiquent une faible contribution des végétaux supérieurs (Clifford et al., 1995).

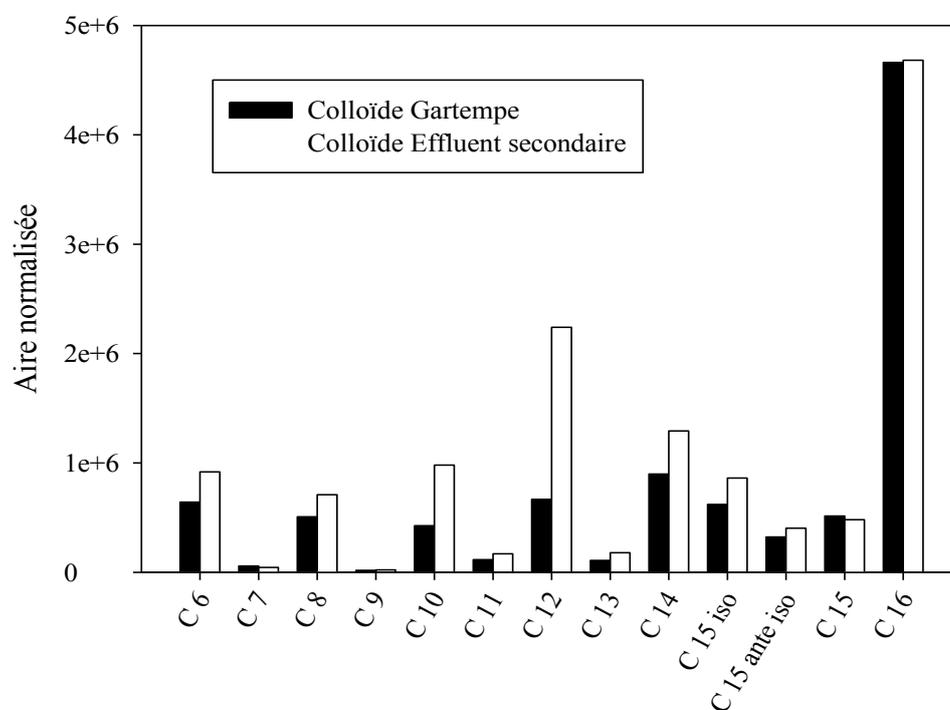


Figure 3.7 : Aire normalisée par mg de carbone des acides gras de C6 à C16 pour les fractions colloïdes de la rivière Gartempe et l'effluent secondaire de Chasseneuil-du-Poitou.

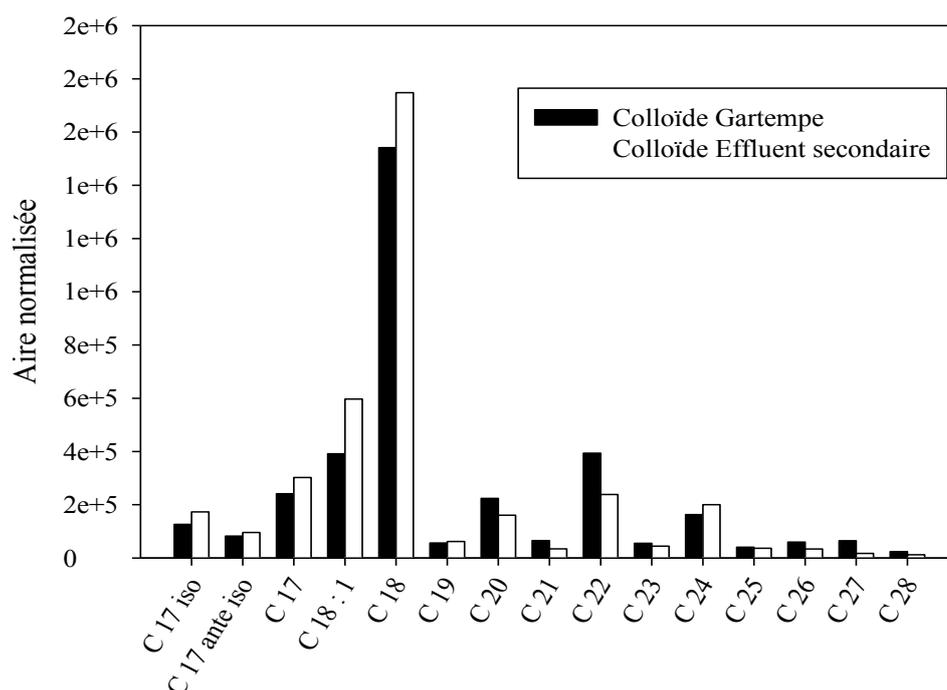


Figure 3.8 : Aire normalisée par mg de carbone des acides gras de C17 iso à C28 pour les fractions colloïdes de la rivière Gartempe et l'effluent secondaire de Chasseneuil-du-Poitou.

Tableau 3.7: Réponses acide gras ($m/z=74$) retrouvés pour les fractions colloïdes.

	Aire colloïde Gartempe	Aire colloïde effluent secondaire		Aire colloïde Gartempe	Aire colloïde effluent secondaire
C 6	222529	298284	C 17 ante iso	28623	31071
C 7	19685	14665	C 17	83844	98173
C 8	176083	230435	C 18 : 1	135896	193808
C 9	6258	7140	C 18	535422	567675
C 10	147949	318409	C 19	19506	20000
C 11	39852	54758	C 20	77835	52217
C 12	231493	727645	C 21	22603	11051
C 13	37691	58178	C 22	136724	77421
C 14	311903	419447	C 23	19188	14452
C 15 iso	215235	279647	C 24	56518	65008
C 15 ante iso	111850	130865	C 25	13932	11888
C 15	178440	156168	C 26	20669	10923
C 16	1619069	1520608	C 27	22394	5679
C 17 iso	43900	56180	C 28	8423	3941

3.1.8. Conclusion

L'extraction des matières organiques de la rivière et de l'effluent secondaire ont montré que l'eau de rivière contenait plus de fraction hydrophobe alors que l'effluent secondaire est essentiellement riche en fraction colloïdale. La caractérisation des fractions extraites ainsi que des acides humiques purifiées Aldrich ont été réalisées et ont montré des différences selon la provenance de l'eau. Les extraits de la Gartempe et les acides humiques sont riches en oxygène dû à de nombreux résidus ligno-cellulose alors que celles de la Gartempe est plus riche en azote puisque composée de matériel protéique issue de la biomasse bactérienne. Le calcul du SUVA a montré que les fractions de l'effluent secondaire étaient moins riches en carbone aromatique que celles de la rivière, elle-même moins riche que les acides humiques. La chromatographie d'exclusion stérique a permis de calculer le Mw de chaque fraction. Ainsi, il a été observé que les fractions de l'effluent secondaire ont des Mw plus faible que la Gartempe. De plus, ce sont les colloïdes (des deux origines) qui ont les Mw les plus grands. La fluorescence montre que les fractions colloïdales contiennent du matériel protéique notamment pour l'effluent secondaire où le pic est plus intense est caractérise la fluorescence de la tryptophane. La comparaison des fractions hydrophobes a indiqué un caractère à la fois fulvique et aromatique pour l'effluent secondaire contrairement à la Gartempe. La pyrolyse a indiqué que les acides humiques sont riches en PHA et ABZ, que la fraction colloïdale de la Gartempe est riche en PS et que les colloïdes de l'effluent secondaire sont constitués de matériel protéique et de nombreux composés aliphatiques pouvant provenir de la dégradation des acides gras. Les acides gras présents dans les fractions colloïdales ont été analysées par thermochimiolyse montrant la présence majoritaire des composés C16 et C18, également présents dans les cellules animales et végétales. De plus une origine bactérienne a été identifiée dans les deux fractions.

3.2. Filtration et étude du colmatage des différentes fractions issues d'une eau de rivière et d'un effluent secondaire

Cette seconde partie est consacrée à la filtration des différentes matières organiques sur des membranes d'ultrafiltration en PES de taille de pores de 10 nm. Dans un premier temps, les comportements de filtration des différentes matières organiques extraites et commerciales seront comparés. Pour cela, le pouvoir colmatant de chaque suspension est comparé à la même pression et concentration en carbone. Cette première partie permet d'identifier de manière objective quelle fraction de MO est la plus problématique pour la séparation membranaire. Le point original réside dans la comparaison des pouvoirs colmatants, avec strictement les mêmes conditions opératoires (pression, concentration, membrane) des fractions de MO commerciales ou issues de fractionnement d'effluent secondaire et d'eau de surface.

Dans un second temps, le comportement en filtration des fractions les plus colmatantes sera étudié en fonction des différents paramètres opératoires telles que la concentration et la pression transmembranaire.

3.2.1. Influence de la nature des fractions de matières organiques

Les différentes fractions extraites de la Gartempe et de l'effluent secondaire ainsi que les acides humiques commerciaux ont été filtrés à une concentration de 2 mgC.L^{-1} et à une pression de 0,5 bar. Les figures 3.9a et b représentent la chute de flux de perméat normalisée en fonction du volume spécifique filtré. Le tableau 3.8 reporte le détail des conditions de filtration et des résultats obtenus. Comme on peut le voir sur le tableau 3.8, les concentrations en carbone diffèrent d'une suspension à l'autre mais sont proches de la valeur cible de 2 mgC.L^{-1} . Il est important de noter que la préparation de solutions de MO à 2 mg.C.L^{-1} est délicate du fait, en particulier, de problèmes de redissolution des fractions colloïdes. Afin d'éviter de grandes variations de concentration, les solutions préparées dans ces travaux ont été réalisées par dilution d'une solution mère préparée entre 40 et 50 mgC.L^{-1} selon les fractions.

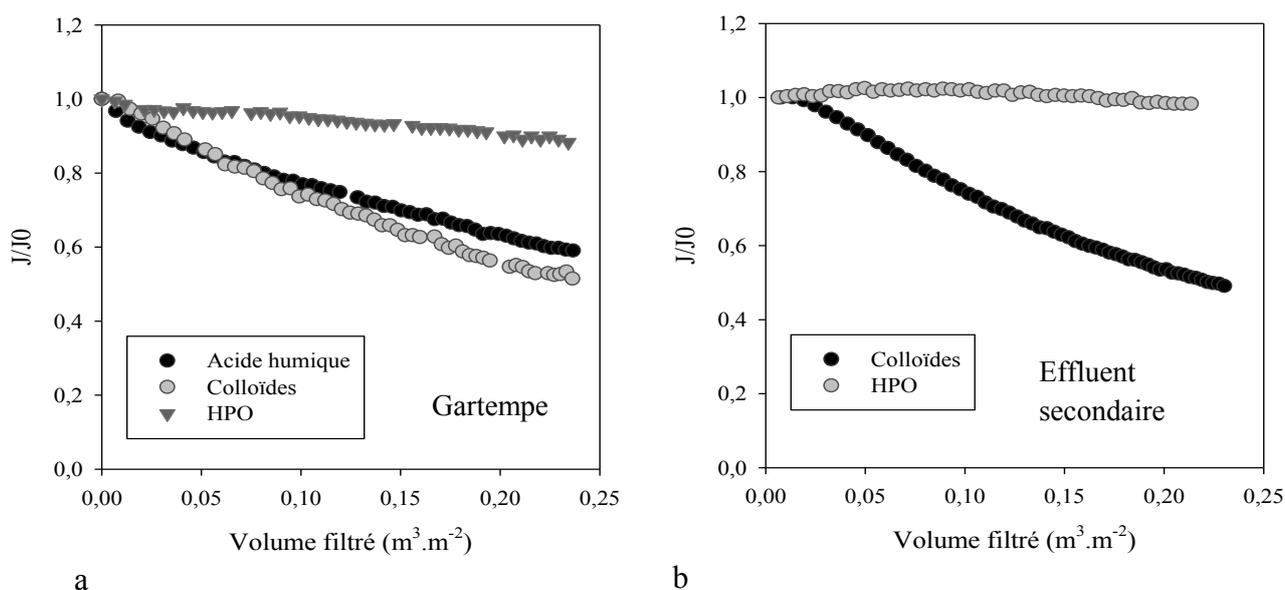


Figure 3.9 : Chute de flux normalisée des MO extraites de la Gartempe et acide humique Aldrich (a) et des MO extraites de l'effluent secondaire (b) en fonction du volume filtré (0,5 bar et $2 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$).

Les résultats indiqués sur la figure 3.9a et dans le tableau 3.8 montrent que les acides humiques, les colloïdes et la fraction HPO extraits de la Gartempe engendrent des chutes de flux différentes, respectivement de 40, 48 et 12 % (pour un volume filtré de $0,24 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$). De la même manière, la figure 3.9b et le tableau 3.8 montrent que les colloïdes et les HPO extraits de l'effluent secondaire engendrent respectivement une chute de flux égale à 50 et 2 %. Ces résultats suggèrent en premier lieu que pour une même PTM et une même concentration en carbone les colloïdes d'eau de surface entraînent la plus grande chute de flux suivi par les colloïdes d'effluent secondaire et les acides humiques commerciaux. De plus, les fractions HPO quelle que soit leur origine impliquent une chute de flux négligeable comparée aux autres fractions (et inférieure à 15 %).

Par ailleurs, les valeurs présentées sur les figures 3.9a et b et le tableau 3.8 sont très proches les unes des autres confirmant que les acides humiques commerciaux purifiés sont de bons modèles de matières organiques en termes de comportement de filtration.

Les résultats de carbone organique dissous des perméats montrent que les composés les plus retenus par la membrane sont les colloïdes d'effluent secondaire suivis par les acides humiques commerciaux et finalement les colloïdes d'eau de surface. Les rétentions en carbone sont respectivement égales à 74 %, 66 % et 46 %. En revanche, aucune rétention des

fractions HPO d'eau de surface et seulement 12 % de la fraction HPO d'effluent secondaire a été retenue par la membrane d'ultrafiltration.

Par conséquent, les résistances spécifiques calculées à l'aide de l'Equation 2.4 indiquent que les dépôts les plus résistants sont obtenus pour les colloïdes de Gartempe ($2,17.10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$) suivis par les colloïdes d'effluent secondaire ($2,04.10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$) puis par les acides humiques commerciaux ($1,15.10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$). Ces résistances spécifiques sont très proches les unes des autres et sont du même ordre de grandeur que les résistances spécifiques de la littérature pour des effluents biologiques ($10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$) (Teychene et al., 2008 ; Kim et Dempsey, 2013) mais plus élevées que pour des acides humiques ($10^{14} \text{ m.kg}^{-1}$) (Pontié et al., 2012 ; Taheri et al., 2013) ou des eaux de surface ($10^{15} \text{ m.kg}^{-1}$) (Kim et Dempsey, 2013).

Tableau 3.8: Performances de filtration des solutions de matières organiques (0,5 bar et concentration ciblée 2 mgC.L^{-1}).

	C (mgC.L^{-1}) +/- 0,1	Rétention (%)	J/J0 final*	Résistance spécifique du dépôt (m kg^{-1})	Paramètre blocage de pores ($\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$)
Acide humique	1,9	66	0,60	$1,15.10^{16}$	1258 +/- 23
Colloïde Gartempe	2,3	46	0,52	$2,17.10^{16}$	1188 +/- 41
HPO Gartempe	1,6	/	0,88	/	/
Colloïdes effluent secondaire	1,8	74	0,50	$2,04.10^{16}$	1251 +/- 68
HPO effluent secondaire	2,1	12	0,98	/	/

*Valeurs obtenues pour un volume filtré égal à $0,24 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}$

Les résultats de la partie 1 du chapitre 3 ont montré que les étapes de séparation par dialyse et d'extraction sur résines XAD permettent d'extraire des fractions de MO présentant différentes distributions en termes de poids moléculaires.

L'analyse des perméats par HPSEC/UV permet d'obtenir une description plus fine des composés responsables du colmatage des membranes d'ultrafiltration utilisées (10 nm, PES). La figure 3.10 présente les chromatogrammes d'exclusion de taille avec détection par absorption UV_{254} des MO contenues dans les différents perméats analysés. Pour plus de clarté, ces profils chromatographiques sont superposés à ceux des alimentations. Comme

représenté par les figures 3.10b et d et discuté précédemment (Partie 3.1.4.), les fractions HPO de l'eau de surface ou de l'effluent secondaire présentent des composés de plus faibles poids moléculaires (centrés autour de 800 Da). La fraction HPO de l'eau de surface ne présente pas de rétention du signal UV alors qu'une faible rétention (10%) est observée pour les HPO de l'effluent secondaire, ce qui est en accord avec la rétention en carbone. Pour chaque filtration, les valeurs des Mw ont été mesurées pour les solutions d'alimentation et de perméat. Pour les acides humiques, le poids moléculaire Mw passe de 1750 Da à 940 Da dans le perméat (Figure 3.10a). Pour les fractions colloïdales, les molécules ayant une masse moléculaire élevée (120 kDa) sont totalement retenues par la membrane. Le pic de forte intensité, ayant un Mw de 2390 et 2130 Da pour les alimentations de Gartempe et de l'effluent secondaire, tend après la filtration vers des Mw plus faibles, respectivement de 1480 et 1510 Da. Les composés de hautes masses moléculaires sont donc fortement retenus alors que les MO ayant une masse moléculaire inférieure à 1500 Da passent à travers la membrane d'ultrafiltration. En effet, comparé au profil chromatographique de l'alimentation le profil du perméat ne comporte que des pics inférieurs à 1500 Da.

Ces résultats indiquent que la fraction colloïdale des eaux de surface et d'effluent secondaire est la fraction responsable du colmatage des membranes d'UF. Plus précisément, les composés de hauts poids moléculaires >2 kDa sont les composés les plus retenus. Ces résultats sont en adéquation avec différents travaux qui ont également considérés la fraction colloïdale comme étant principalement responsable du colmatage (Makdissy, 2003 ; Lee et al., 2006 ; Kim et Dempsey, 2012 ; Zheng et Croué, 2012). Il est important de rappeler que les définitions des colloïdes peuvent différer d'une étude à l'autre. A titre d'exemple, certaines études considèrent les colloïdes comme étant les matières retenues dans des sacs de dialyse de seuil de coupure de 3,5 kDa (Makdissy, 2003 ; Zheng et Croué, 2012) alors que Kim et Dempsey (2012) considèrent qu'il s'agit de matières dont les dimensions sont supérieures à 20 nm, soit 81 kDa.

De plus, les fractions issues de l'effluent secondaire (HPO et colloïdes) sont mieux retenues par la membrane que celles issues de la Gartempe. Cette différence peut s'expliquer par des natures différentes entre les matières organiques et/ou tout simplement par la présence de matières organiques de très hautes masses moléculaires (i.e. centrée sur 120 kDa) pour les colloïdes de l'effluent secondaire. Par ailleurs, il faut souligner que la chromatographie d'exclusion de taille couplée à une détection UV permet seulement de caractériser les matières organiques aromatiques. Des matières organiques de masses moléculaires élevées et

n'absorbant pas dans l'UV comme les polysaccharides peuvent aussi expliquer la forte rétention en carbone observée lors de la filtration des colloïdes de l'effluent secondaire.

Malgré la nature très différente des MO testées (Partie 3.1.6.) les pouvoirs colmatant des acides humiques et des colloïdes d'eau de surface et d'effluent secondaire sont semblables. Cette observation suggère que seule la taille des MO influence la chute de flux de perméat. Cependant, il est couramment admis que les fractions colloïdales riches en polysaccharides, amino-sucres et matériel protéique d'origine microbienne sont à l'origine du colmatage des effluents secondaires et des eaux de surface (Jarusutthirak et al., 2002 ; Rosenberger et al., 2006).

Par ailleurs, en termes de pouvoir colmatant (résistance spécifique, rétention), les résultats présentés ici confirment que les acides humiques commerciaux (Aldrich, matières extraites de sols) sont de bon substituts aux fractions de matières organiques aquatiques (issues d'eau de surface ou d'effluent secondaire) même si ces acides humiques commerciaux extraits de tourbières ne peuvent expliquer le colmatage observé lors de la filtration d'eau de surface.

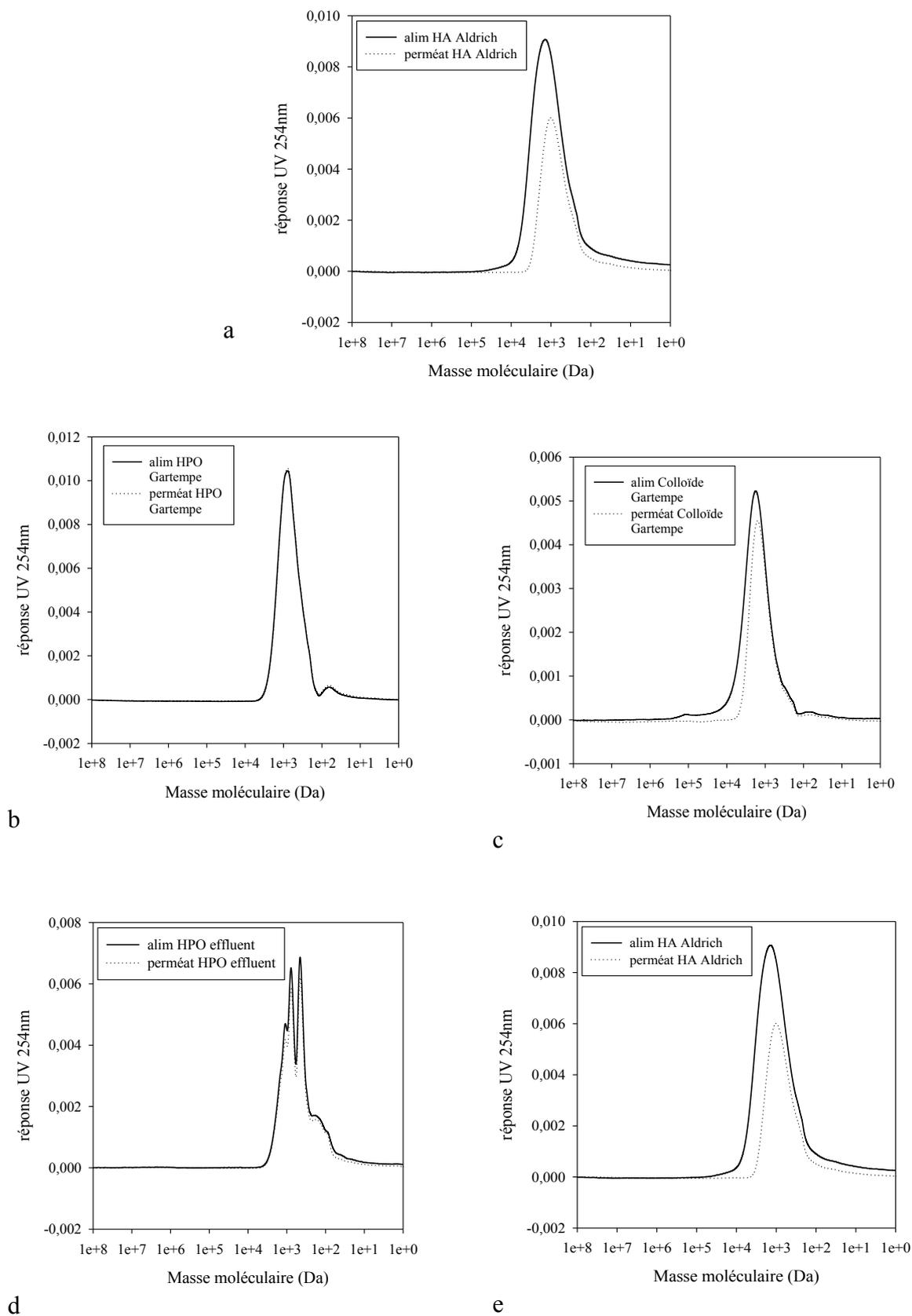


Figure 3.10 : Chromatogrammes HPSEC/UV à 254 nm des solutions d'alimentation et de perméat des différentes matières organiques ($[MO] \approx 2 \text{ mgC.L}^{-1}$ et 0,5 bar).

La synthèse bibliographique du chapitre 1 a montré que les matières organiques peuvent induire différents mécanismes de colmatage (i.e. constriction et blocage de pores, formation de dépôts). Usuellement, l'analyse du pouvoir colmatant est effectuée comme précédemment, en utilisant la résistance spécifique des dépôts et la rétention. L'objectif des travaux présentés dans cette thèse est d'obtenir de nombreuses informations sur les mécanismes de colmatage des MO afin de mieux appréhender leur comportement lors de la filtration en présence de particules (Chapitre 4).

D'après les chromatogrammes présentés sur la figure 3.10, les poids moléculaires des composés retenus sont supérieurs à 4-5 kDa. En utilisant l'équation 3.1 (Crittenden et al., 2006), ces poids moléculaires correspondent à des diamètres hydrauliques (i.e : rayon de Stokes) supérieurs à 5 nm.

$$d_h = 0,11 \times (Mw)^{0,46} \quad \text{Equation 3.1}$$

Avec d_h le diamètre hydraulique (nm) et Mw la masse moléculaire des MO (Da)

Comparé à la taille des pores des membranes utilisées (10 nm), on peut conclure que ces MO sont susceptibles de bloquer totalement ou en partie les pores de la membrane. Comme on peut le voir sur les figures 3.9a et b, les chutes de flux des matières organiques sont, sur l'ensemble du volume filtré, linéaire au cours de la filtration. La figure 3.11, présentant le ratio t/V (temps divisé par le volume filtré) en fonction du volume filtré, montre une allure classique avec deux phases différentes. La 1^{ère} phase correspond au blocage/constriction des pores : le rapport t/V augmente rapidement jusqu'à un volume filtré de $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ ($0,03 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$). La deuxième phase correspond à la formation d'un dépôt pour lequel le rapport t/V augmente plus modérément. Comme expliqué dans le Chapitre 2 (Partie 2.2.4), la pente de cette deuxième phase est utilisée pour calculer la résistance spécifique des dépôts. La transition entre les deux phases correspond au changement de mécanismes de colmatage comme le suggère l'équation 1.3 (Partie 1.1.2). Ainsi, on peut voir à l'aide des figures 3.11 que le blocage de pores n'intervient que dans les premiers instant de la filtration (volume filtré spécifique $< 0,03 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$) et n'est responsable que d'environ 10 % de la chute de flux pour les acides humiques, colloïdes d'eau de surface ou d'effluent secondaire (Figures 3.9a et b).

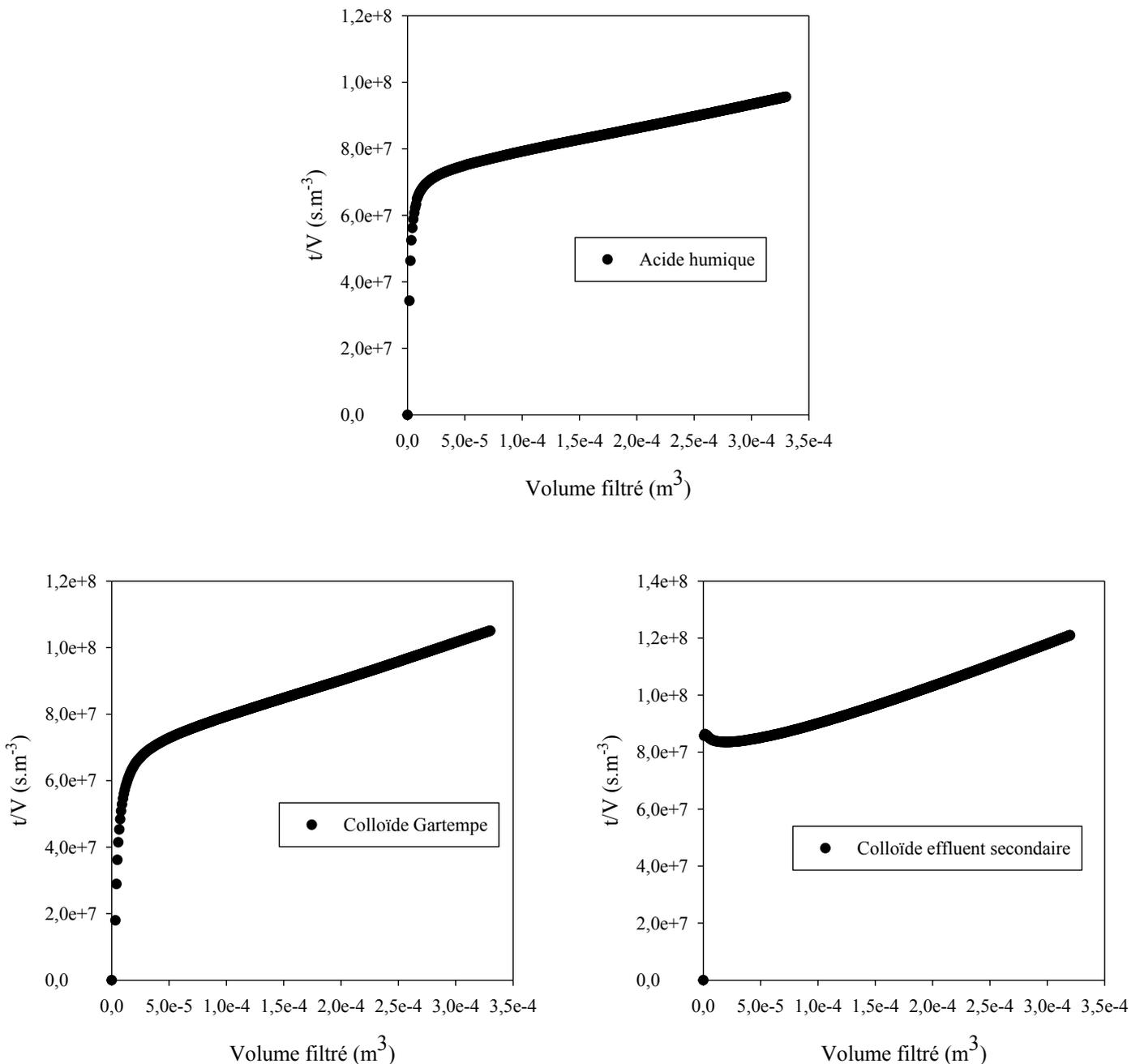


Figure 3.11: Ratio t/V en fonction du volume filtré pour les solutions d'acide humique, colloïde de Gartempe et colloïde d'effluent secondaire.

Afin de mieux appréhender ce mécanisme de blocage de pores, un paramètre de blocage de pores (β) a été estimé sur cette variation de volume (de 0 à $0,03 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$) pour chaque suspension en utilisant l'équation 2.7 et l'algorithme de Levenberg-Marquardt (Partie 2.2.4.). Les résultats sont reportés dans le tableau 3.8. Les paramètres de blocage de pores obtenus sont semblables quelle que soit la nature des MO filtrées. Une valeur moyenne de

1231 m².kg⁻¹ a été calculée pour le paramètre de blocage de pores. Comparativement aux données de la littérature, ces résultats sont environ 1000 fois plus importants. En effet, les données retrouvées dans les travaux publiés sont usuellement compris entre 1 et 10 m².kg⁻¹ (Ho et Zydney, 2000 ; Kuberkar et Davis, 2000 ; Nguyen et al., 2012). Les résultats reportés dans la littérature concernent des filtrations réalisées sur des membranes de microfiltration pour des tailles de pores de 0,1 à 0,45 µm et avec des concentrations en MO 1000 fois plus élevées. Comme le définit Ho et Zydney (2000), le paramètre de blocage de pores peut être relié à la fraction de MO responsable du blocage et au rapport entre la surface d'un pore de la membrane et la masse des agrégats (Equation 3.2)

$$\beta = f \frac{A_{pore}}{M_{ag}} \quad \text{Equation 3.2}$$

Avec f : la fraction de MO responsable du blocage des pores, A_{pore} : la surface d'un pore (m²), M_{ag} : la masse d'un agrégat (kg).

Ainsi, les fortes valeurs observées ici suggèrent que la masse des agrégats responsable du blocage des pores est petite par rapport à la surface des pores de la membrane. En estimant la masse d'un agrégat de MO (en utilisant un modèle de sphère rigide) d'environ 5 kDa (Figure 3.10) équivalente à 8.10⁻²⁴ kg (Ho et Zydney, 2000), il vient que seulement 1,2 % de ces composés sont responsables du blocage des pores. Pour apporter un élément de comparaison, Ho et Zydney (2000) ont estimé également que seulement 1 % des agrégats d'acide humique commerciaux (Aldrich) était responsable du blocage des pores d'une membrane de diamètre de pore de 0,16 µm.

Afin d'apporter de plus amples informations sur le colmatage induit par ces matières organiques, des analyses par AFM ont été réalisées sur les membranes neuves et colmatées par les AH commerciaux et les colloïdes de Gartempe. Les images, obtenues en mode contact, de la topographie et de la friction du cantilever sont représentées sur les figures 3.12 à 3.14. Comme expliqué précédemment (Partie 2.3.10) les images de friction représentent les interactions (majoritairement de répulsion) entre le cantilever et l'échantillon analysé. Ces interactions peuvent être corrélées au caractère hydrophobe/hydrophile de l'échantillon analysé (Johnson et al., 2012). De plus, les images de déflexion (présentées en annexes A3.1 et A3.2) permettent d'obtenir un contraste plus important et ainsi une meilleure résolution que celle obtenue en topographie.

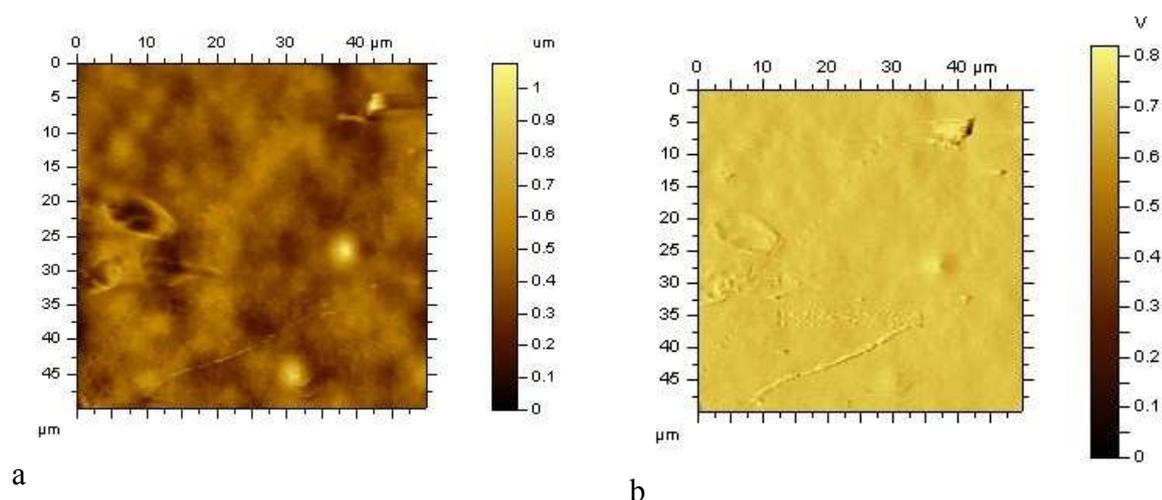


Figure 3.12 : Topographie (a) et friction (b) obtenue sur une membrane neuve. Analyse en mode contact (échelle 50 x 50 µm), cantilever Shocon.

Comme on peut le voir sur la figure 3.12a, la membrane neuve présente une surface relativement plane avec une rugosité moyenne de 90,1 µm. Par ailleurs, du fait de l'échelle choisie (50 µm²), les pores de la membrane ne peuvent être observés.

De plus, l'image de friction (figure 3.12b) montre que la membrane présente une structure homogène sur la surface analysée (50 µm²). En effet, la torsion de la pointe AFM est constante et d'environ 0,7 V.

L'analyse effectuée avec le même cantilever, sur les membranes colmatées par les AH commerciaux et les colloïdes est représentée sur les figures 3.13 et 3.14.

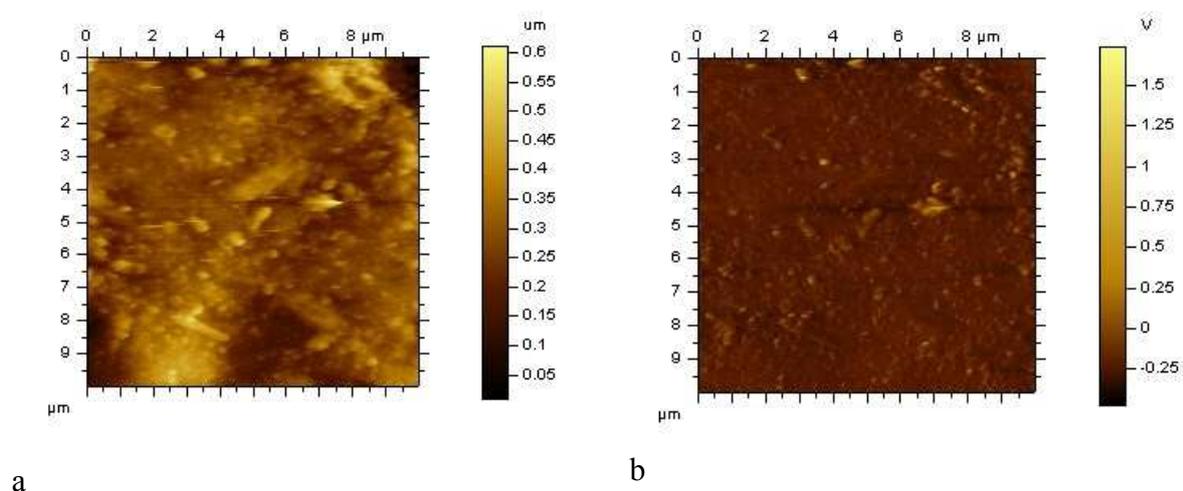


Figure 3.13: Topographie (a) et friction (b) obtenue sur une membrane colmatée par les AH commerciaux (0,5 bar ; C= 2 mgC.L⁻¹). Analyse en mode contact (échelle 10 x 10 µm), cantilever Shocon.

La figure 3.13a montre la présence de particules d'acide humique à la surface de la membrane. La rugosité moyenne de l'échantillon est égale à $45,8 \mu\text{m}$. L'analyse de la torsion de l'échantillon (Figure 3.13b) montre également une torsion du cantilever homogène sur l'ensemble de l'échantillon (égale en moyenne à $-0,25 \text{ V}$).

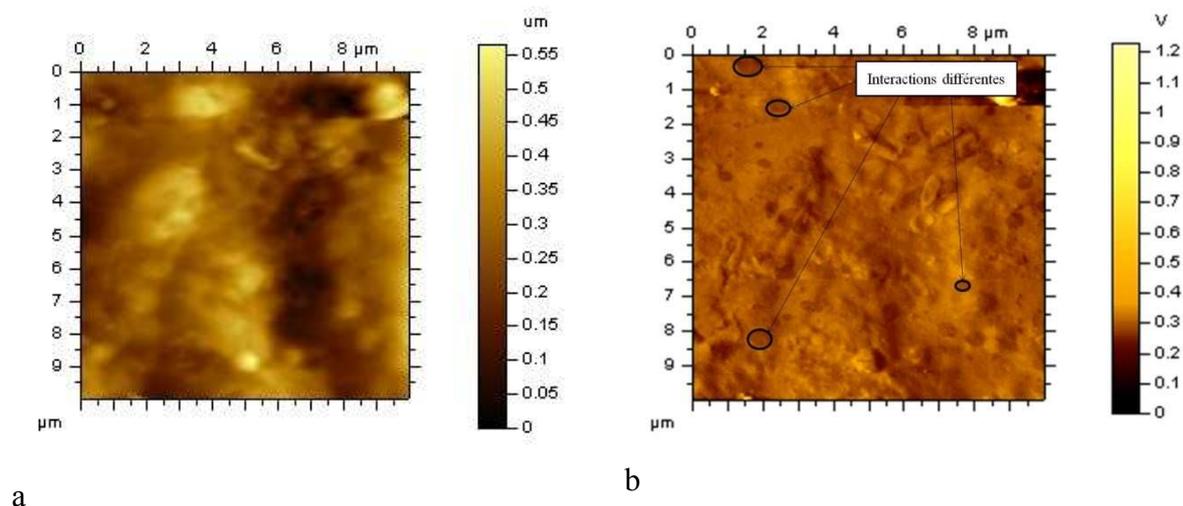


Figure 3.14: Topographie (a) et friction (b) obtenue sur une membrane colmatée par les colloïdes de Gartempe ($0,5 \text{ bar}$; $C= 2 \text{ mgC L}^{-1}$). Analyse en mode contact (échelle $10 \times 10 \mu\text{m}$), cantilever Shocon.

L'analyse AFM d'une membrane colmatée par les colloïdes de Gartempe est présentée sur la figure 3.14. On observe, sur la figure 3.14a, un grand taux de recouvrement de la surface de la membrane avec des particules plus grosses que sur la membrane colmatée par les AH commerciaux (Figure 3.13a). La rugosité moyenne est de $70,4 \mu\text{m}$. L'image de friction (Figure 3.14b) conduit aux mêmes conclusions que celles faites à partir de la figure 3.13b. La torsion est homogène sur l'ensemble de l'échantillon et égale à $0,3 \text{ V}$. Par ailleurs, des « tâches », indiquant une interaction différente à certains endroits de la membrane (identifiées par les cercles noirs sur la Figure 3.14b), sont observées. Ce phénomène peut être effectivement dû à des interactions différentes ou un artefact de mesure et nécessite de plus amples analyses afin d'être exploité.

Les analyses AFM offrent la possibilité d'obtenir une information précise sur la taille des MO constituant le dépôt. En effet, comparativement aux analyses MEB, l'AFM permet une meilleure résolution des images microscopiques et permet plus facilement de différencier les MO de la surface de la membrane.

Pour cela, l'analyse de la taille des MO, a été réalisée à l'aide du logiciel Image J (National Institute of Health, version 1.45) en utilisant la méthode développée par Gribble et al. (2011) et utilisée par Ajmani et al. (2012).

Afin de faciliter la procédure, cette analyse a été réalisée sur les images de déflexion (Annexes A3.1 et A3.2). Comme expliqué précédemment (Partie 2.3.10), les images de déflexion représentent la pente (de la variation en hauteur) de la variation du cantilever lors de l'analyse d'une surface. Elles permettent notamment d'obtenir des images possédant une plus grande définition de la surface mais ne représentent pas une image réelle de l'échantillon. Les résultats obtenus montrent que le diamètre moyen des AH commerciaux déposés sur la surface de la membrane est estimé à 156 nm (soit 7.10^6 Da). La même analyse pour les colloïdes de Gartempe conduit à une taille estimée de 290 nm (soit 27.10^6 Da).

En résumé, ces analyses indiquent qu'une faible proportion de matières organiques (1,2%) est responsable du blocage de pore des membranes durant les premiers instants de la filtration. Par la suite, les MO forment un dépôt à la surface de la membrane responsable de plus de 90% de la chute de flux du perméat. Les analyses AFM ont permis de montrer que des particules de taille beaucoup plus importantes que celles observées en HPSEC/UV ou que la taille des pores de la membrane sont retrouvées dans les dépôts de filtration.

Cette partie a permis d'étudier et de mieux comprendre les colmatages engendrés par différents types de matières organiques. La filtration des différentes fractions issues d'une eau de rivière ou d'un effluent secondaire ont permis de montrer que la fraction hydrophobe n'engendre pas de colmatage contrairement aux colloïdes. La combinaison des résultats de filtration et de caractérisation des MO (Partie 3.1) montre que la taille des matières organiques est le paramètre prépondérant pour expliquer le colmatage devant la nature des matières organiques. Les colloïdes de l'effluent secondaire sont plus fortement retenus (74%) que les acides humiques ou les colloïdes extraits d'eaux de surface. L'étude des mécanismes mis en jeu a montré que les MO engendrent dans un premier temps un blocage des pores puis rapidement forment un gâteau à la surface de la membrane. La résistance spécifique du dépôt est du même ordre de grandeur pour les différentes MO, avec toutefois des résistances plus importantes pour les colloïdes que les acides humiques.

Cette partie a permis d'introduire la démarche employée dans cette thèse pour exploiter et comprendre les mécanismes de colmatage induits par les MO. Cette démarche a été employée dans les sections suivantes pour comprendre comment les pouvoirs colmatants des MO évoluent en fonction des conditions opératoires (pression et concentration).

Les fractions HPO n'impliquant aucun colmatage quel que soit les conditions opératoires, seules les colloïdes extraits et les acides humiques commerciaux ont été étudiés dans la suite de l'étude.

3.2.2. Effet de la concentration sur le pouvoir colmatant des MO

L'impact de la concentration des MO sur les performances de filtration a été étudié pour les acides humiques commerciaux (1, 2 et 4 mgC.L⁻¹) et pour les fractions colloïdales de Gartempe et de l'effluent secondaire (1 et 2 mgC.L⁻¹). A titre d'exemple, la figure 3.15 représente les chutes de flux normalisées des acides humiques à 1, 2 et 4 mgC.L⁻¹.

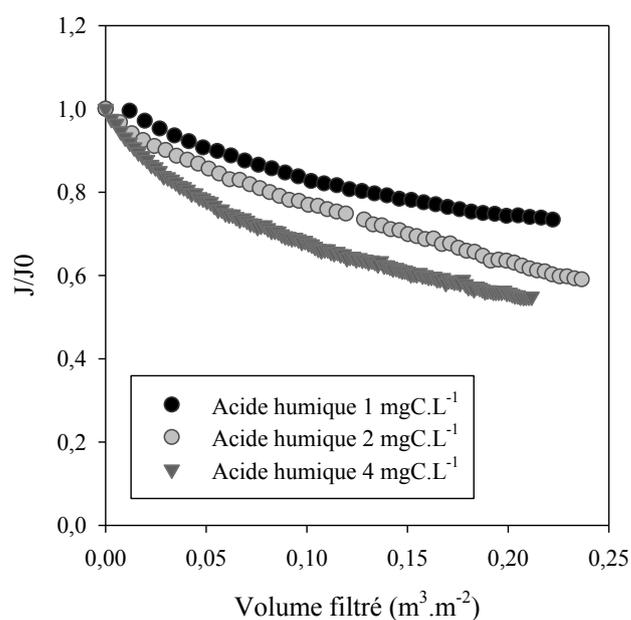


Figure 3.15: Chute de flux normalisée de la solution d'acide humique à différentes concentrations (0,5 bar).

Le tableau 3.9 présente les différents résultats obtenus lors de la filtration des solutions de MO à différentes concentrations.

Tableau 3.9 : Performances de filtration des différentes MO en fonction de la concentration en carbone (PTM = 0,5 bar).

	C (mgC.L ⁻¹) +/- 0,1	Rétention (%)	J/Jo final*	Résistance spécifique du dépôt (m.kg ⁻¹)	Paramètres de blocage de pores (m ² .kg ⁻¹)
Acide humique	0,9	59	0,73	1,87.10 ¹⁶	1095 +/- 106
	1,9	66	0,60	1,15.10 ¹⁶	1258 +/- 23
	4,3	56	0,55	1,03.10 ¹⁶	1182 +/- 28
Colloïdes Gartempe	1,1	7	0,60	-	1009 +/- 106
	2,3	46	0,50	2,17.10 ¹⁶	1188 +/- 41
Colloïdes Effluent secondaire	1,0	51	0,73	1,67.10 ¹⁶	1034 +/- 63
	1,8	74	0,50	2,03.10 ¹⁶	1251 +/- 68

*Valeurs obtenues pour un volume filtré égal à 0,24 m³.m⁻²

Le tableau 3.9 montre que l'augmentation de la concentration en AH entraîne une augmentation des vitesses de colmatage avec des valeurs de J/Jo à 0,24 m³.m⁻² égales à 27 et 45% pour des concentrations passant respectivement de 0,9 à 4,3 mgC.L⁻¹. Cependant, la chute du flux de perméat est seulement de 5% environ lorsque la concentration en MO passe de 1,9 à 4,3 mgC/L, indiquant une stabilisation du flux malgré des concentrations plus fortes en MO. Une diminution de 10% et de 23% est observée respectivement pour les colloïdes de Gartempe et de l'effluent secondaire en passant d'une concentration de 1 à 2 mgC.L⁻¹. L'augmentation de concentration a donc un effet plus important pour les colloïdes de l'effluent secondaire que pour les colloïdes d'eau de surface ou les AH commerciaux.

La rétention en carbone des AH commerciaux fluctue ainsi entre 56 et 66%. Une augmentation de la rétention est observée pour les colloïdes de l'effluent secondaire allant de 51% à 1 mgC.L⁻¹ jusqu'à 74% à 2 mgC.L⁻¹. La rétention en carbone pour la filtration des colloïdes de Gartempe à 1 mgC.L⁻¹ est très basse, 7%. Cependant les résultats obtenus pour les autres filtrations sur ces colloïdes n'ont pas engendré de résultats si faibles. Cette valeur n'est donc pas cohérente et laisse penser à un problème analytique lors de la mesure du carbone organique (répétée deux fois) dans la solution de perméat.

Par ailleurs, les résistances spécifiques de chaque dépôt, reportées dans le tableau 3.9, présentent des valeurs similaires quelle que soit la MO considérée. Pour les AH, la résistance tend à diminuer légèrement lorsque la concentration augmente. Elle passe de 1,87.10¹⁶ à

$1,03 \cdot 10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$ pour une concentration de 0,9 et 4,3 mgC.L^{-1} . Plus précisément, la résistance spécifique diminue lorsque la quantité de AH déposée augmente respectivement de 0,13 à 0,6 mgC.m^{-2} (valeur calculée à l'aide d'un bilan matière et des valeurs reportées dans le tableau 3.9).

Une tendance similaire a été récemment observée par Taheri et al. (2013) pour des concentrations d'acide humique (Aldrich) allant de 1 à 10 mg.L^{-1} (équivalent à 0,5 et 5 mgC.L^{-1}). De plus, ils observent l'effet inverse pour des concentrations supérieures comprises entre 10 et 50 mg.L^{-1} (5 à 25 mgC.L^{-1}).

A l'inverse, la résistance spécifique des dépôts formés par les colloïdes de l'effluent secondaire augmente de $1,67 \cdot 10^{16}$ à $2,03 \cdot 10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$ lorsque la concentration passe de 1,0 à 1,8 mgC.L^{-1} (masse déposée égale respectivement à 0,13 et 0,32 mgC.m^{-2}).

L'analyse du blocage de pores effectuée à l'aide de la méthodologie présentée précédemment (Partie 3.2.1) montre que la concentration en MO influence très peu ce mécanisme. En effet, les valeurs du paramètre de blocage de pore sont similaires quelle que soit la MO filtrée ou la concentration testée. Ces valeurs sont en moyenne égales à $1145 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ signifiant d'après l'analyse faite précédemment que la proportion d'agrégats responsable du blocage de pores (1,2 %) ne varie pas avec la concentration de MO (dans les gammes de concentration considérées dans cette étude). Il serait donc intéressant de tester des concentrations très élevées (par exemple supérieures à la concentration critique de coagulation (ccc) des colloïdes dans cette matrice ionique) pour confirmer ou infirmer ces observations.

En conclusion l'augmentation de la concentration des MO en suspension (de 1 à 4 mgC.L^{-1}) n'a pas une forte influence sur le pouvoir colmatant des MO. Ainsi, la structure des dépôts de MO n'est pas influencée par la concentration en MO dans la gamme de concentration étudiée. Des analyses complémentaires à l'aide de la microscopie à force atomique permettraient de confirmer ou non cette observation.

3.2.3. Effet de la pression sur le pouvoir colmatant des MO

Les résultats présentés dans la section précédente ont montré que la concentration en MO n'avait qu'un faible impact sur le pouvoir colmatant des MO. Cette section a pour but d'étudier l'évolution du pouvoir colmatant des différentes MO en fonction de la PTM. La fraction HPO Gartempe ne montre pas de variations importantes de la chute de flux avec la pression. Pour cette raison, les filtrations à différentes pressions de la fraction HPO de l'effluent secondaire n'ont pas été réalisées et l'effet de la pression sera uniquement discuté pour les acides humiques commerciaux et les deux extraits de colloïdes.

Afin d'étudier l'impact de la pression sur les dépôts formés au voisinage des membranes, les filtrations ont été réalisées à différentes pressions entre 0,5 et 1,5 bars. Les performances de filtration sont présentées dans le tableau 3.10.

Tableau 3.10: Performances de filtration des différentes MO en fonction de la pression.

	Pression (bar)	C (mgC.L ⁻¹) +/- 0,1	Rétention (%)	J/J ₀ final*	Paramètre blocage de pores (m ² .kg ¹)	Résistance spécifique du dépôt (m.kg ⁻¹)	Facteur de compressibilité
Acide humique	0,5	1,9	66	0,60	1258 +/- 23	1,15.10 ¹⁶	0,22
	1	2,2	71	0,68	1927 +/- 98	1,13.10 ¹⁶	
	1,5	2,7	57	0,56	2309 +/- 34	1,52.10 ¹⁶	
Colloïde Gartempe	0,5	2,3	46	0,50	1188 +/- 41	2,17.10 ¹⁶	0,56
	1	2,4	47	0,38	2521 +/- 60	3,93.10 ¹⁶	
	1,5	2,6	42	0,33	3032 +/- 60	3,84.10 ¹⁶	
Colloïde effluent secondaire	0,5	1,8	74	0,50	1251 +/- 68	2,03.10 ¹⁶	0,37
	1	1,8	69	0,42	2246 +/- 53	2,30.10 ¹⁶	
	1,5	1,8	70	0,36	2566 +/- 132	3,14.10 ¹⁶	

*Valeurs obtenues pour un volume filtré égal à 0,24 m³.m⁻²

Les valeurs du tableau 3.10 montrent que la pression transmembranaire n'a qu'une faible influence sur la chute de flux de perméat induite par les AH commerciaux. Les valeurs J/J₀ obtenues à 0,24 m³.m⁻² oscillent autour de 0,60 (J/J₀ final égal à 0,60 ; 0,68 et 0,56 à une pression respective de 0,5 ; 1 et 1,5 bars). Les valeurs de rétention en carbone fluctuent également entre 56 et 71% pour ces trois pressions.

Le colmatage engendré par les colloïdes de la Gartempe augmente significativement entre 0,5 et 1 bar en passant respectivement de 50% à 62% pour un volume filtré de 0,24 m³.m⁻² (Tableau 3.10 et Figure 3.16). Une hausse de pression supplémentaire à 1,5 bars n'entraîne pas de hausse significative de la chute de flux (J/J₀ = 0,68 % à 1,5 bars). La rétention est de l'ordre de 45% quelle que soit la PTM. L'augmentation du colmatage n'est donc pas due à une augmentation de la quantité de matière retenue par la membrane.

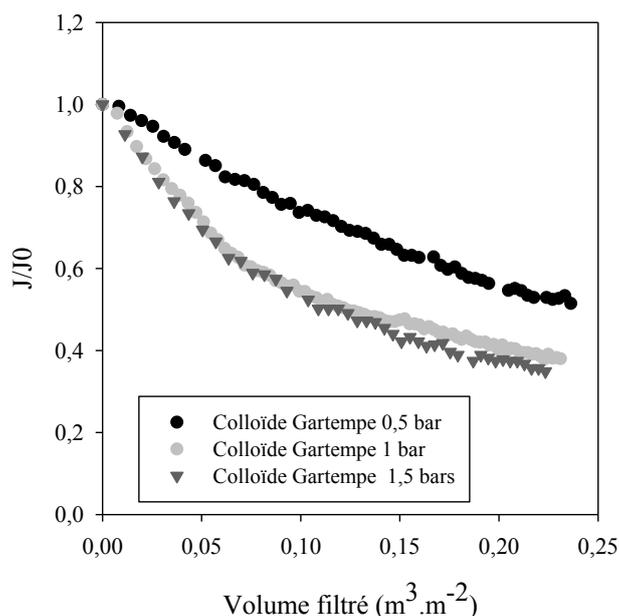


Figure 3.16 : Chute de flux normalisée des colloïdes de Gartempe à différentes pression.

De la même manière, la filtration des colloïdes de l'effluent secondaire est également impactée par une modification de la pression. La diminution du flux normalisé de perméat est constante et égale à 8 % lorsque la pression augmente de 0,5 bar. La rétention est de l'ordre de 70% quelle que soit la PTM étudiée. Comme pour les colloïdes de la Gartempe, ces résultats suggèrent que cette augmentation du colmatage n'est pas due à une augmentation de la quantité de matière retenue par la membrane.

La comparaison entre les fractions colloïdales ne montre pas de réelle différence en terme de chute de flux. En effet, à la pression maximale de 1,5 bars, le colmatage est de l'ordre de 70% dans les deux cas et les résultats semblent indiquer qu'un seuil commence à être atteint. Ce phénomène peut être dû à la configuration du système, filtration frontale ou encore aux membranes utilisées (compression du matériau membranaire). En revanche, en ce qui concerne la rétention en carbone, les colloïdes de l'effluent secondaire sont toujours beaucoup mieux retenus que ceux de la Gartempe (70% contre 45%).

Pour chaque filtration les résistances spécifiques du dépôt ont été calculées. Comme reporté dans le tableau 3.10, les dépôts les plus résistants sont obtenus à 1,5 bars pour les colloïdes de Gartempe et d'effluent secondaire, respectivement $3,84 \cdot 10^{16} \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $3,14 \cdot 10^{16} \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ et finalement par les AH commerciaux ($1,52 \cdot 10^{16} \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Le facteur de compressibilité du dépôt a été calculé en utilisant l'équation 2.5 (Partie 2.2.4.) à partir des données de variation des résistances spécifiques en fonction de la PTM.

Plus le facteur de compressibilité est important plus le dépôt est compressible, sachant qu'un dépôt est considéré comme extrêmement compressible pour une valeur supérieure à 1 et incompressible pour une valeur de 0.

La filtration des acides humiques n'ayant pas été impactée par la pression que ce soit au niveau du flux et de la rétention, la résistance spécifique est constante à $1,15-1,52 \cdot 10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$. Le facteur de compressibilité est donc faible et égal à 0,22. Les acides humiques forment donc un dépôt faiblement compressible. Cette valeur est plus basse que les valeurs de 0,73 obtenue par Mousa (2007) pour une concentration en AH de 10 mg.L^{-1} (soit 5 mgC.L^{-1}) et 0,53 pour une concentration de 20 mg.L^{-1} (10 mgC.L^{-1}) et pour des pressions comprises entre 0,21 et 0,35 bar sur des membranes d'ultrafiltration (polyacrylonitrile, 20 kDa). Plus récemment, Kim et Dempsey (2013) ont reporté des coefficients de compressibilités de 0,22 similaires à ceux obtenus dans notre étude sur des membranes en PES de 100 kDa (MWCO). Contrairement à Moussa (2007), Kim et Dempsey (2013) ont préalablement filtré la solution de AH (Aldrich) sur une membrane de $1 \mu\text{m}$. L'étape de purification réalisée pour notre étude comme la préfiltration réalisée par Kim et Dempsey (2013) peuvent influencer la nature des dépôts obtenus.

Les dépôts formés par les colloïdes de Gartempe ont une résistance comprise entre $2,17 \cdot 10^{16}$ et $3,84 \cdot 10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$ ce qui est légèrement supérieure à celle des colloïdes de l'effluent secondaire $2,03 \cdot 10^{16}$ et $3,14 \cdot 10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$. Les facteurs de compressibilité sont respectivement de 0,56 et 0,37 pour les dépôts des colloïdes de la Gartempe et de l'effluent secondaire. Les colloïdes de Gartempe engendrent donc des dépôts plus compressibles que ceux de l'effluent secondaire. De la même manière, Kim et Dempsey (2013) ont obtenu des compressibilités du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les colloïdes d'effluent secondaire (i.e : 0,37) lors de la filtration de suspension d'alginate et de MO d'effluent secondaire (surnageant d'un effluent secondaire obtenu après 1 h de décantation).

Inversement, Teychene et al. (2011) ont obtenu un coefficient de compressibilité égal à 1,5 lors de la filtration d'un surnageant de bioréacteurs à membranes (centrifugé à 4000 g) pour des conditions opératoires similaires (i.e. filtration frontale, gamme de PTM) mais pour une membrane PES de taille de pores $0,1 \mu\text{m}$. Cette différence peut provenir des différentes propriétés des membranes employées et des fluides utilisés et qui peut impliquer des mécanismes de colmatage différents.

En employant la méthodologie mise en place dans cette thèse afin de décrire plus en détails les mécanismes de colmatage, le paramètre de blocage de pores a été calculé aux différentes PTM étudiées pour chaque MO.

Les résultats sont reportés dans le tableau 3.10. Comme pour la partie 3.2.1, ce paramètre a été calculé sur les premiers instants de la filtration (de 0 à $0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$). Comme montré dans le tableau 3.10, le paramètre de blocage de pores augmente en fonction de la PTM quelle que soit la MO filtrée. Plus précisément, les AH commerciaux présentent des valeurs allant de 1258 ± 23 à $2309 \pm 34 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ respectivement pour des PTM de 0,5 à 1,5 bars. De la même manière les colloïdes extraits de la Gartempe ou de l'effluent secondaire présentent des valeurs allant de 1188 ± 41 et $1251 \pm 68 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ à 3032 ± 60 et $2566 \pm 132 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Les variations du paramètre de blocage de pores sont donc plus importantes pour les colloïdes de Gartempe que pour ceux de l'effluent secondaire et les AH commerciaux. Ces résultats indiquent que les MO impliquent un blocage de pores plus important lorsque la PTM augmente. De plus, en utilisant l'équation 3.2, il vient en employant les mêmes considérations que précédemment (M_{ag} et A_{pore} identiques) que la proportion de MO responsable du blocage de pore augmente en fonction de la PTM.

Ainsi, ce calcul montre qu'à 1,5 bars la proportion de MO (de poids moléculaire égal à 4/5 kDa) responsable du blocage de pore est de 2,5% pour les colloïdes d'effluent secondaire et les AH commerciaux et de 3% pour les colloïdes de Gartempe.

Ces résultats semblent démontrer que les MO pénètrent de manière plus importante les pores de la membrane lorsque la PTM augmente impliquant un blocage plus conséquent.

Ces filtrations ont permis de donner de nombreuses informations sur le colmatage impliqué par des AH commerciaux et des colloïdes extraits. Nous avons pu voir que la pression avait peu d'impact sur le colmatage des AH alors qu'elle engendre une augmentation de la chute de flux pour les deux extraits de colloïdes. Il a été montré que l'augmentation de la chute de flux n'est pas provoquée par une augmentation de la quantité de matière déposée sur la membrane puisque les rétentions varient que faiblement en fonction de la PTM.

Cependant, ces résultats montrent que l'augmentation de pression engendre des dépôts plus résistants et un blocage de pores plus important. Une analyse plus fine des résultats permet de montrer que les dépôts de MO sont modérément compressibles de 0,5 à 1,5 bars avec des coefficients de compressibilité inférieurs à 0,6. De plus, le paramètre de blocage de pores a permis de mettre en évidence une légère augmentation de la proportion de MO responsable du blocage de pores passant de 1,2% à 0,5 bar à 2,5-3 % à 1,5 bars.

3.2.4. Conclusion

Les filtrations réalisées à 0,5 bar ont montré que se sont le colmatage est plus important avec les colloïdes puis avec els acides humiques. Cependant, les fractions hydrophobes ne provoquent pas de colmatage. Ainsi, la masse moléculaire est très importante, puisque ce sont les MO ayant une masse moléculaire supérieure à 2 kDa qui sont retenues. De plus, les MO vont engendrer dans un premier temps un blocage de pores puis rapidement un dépôt à la surface de la membrane. Les résistances spécifiques des dépôts des MO calculées sont du même ordre de grandeur.

La variation de la concentration n'a pas montré d'influence significative sur le colmatage. Les résistances spécifiques et les paramètres de blocage de pores sont similaires quelles que soient la concentration.

Enfin, l'augmentation de la pression engendre une augmentation du colmatage pour les fractions colloïdales mais n'est pas due à une augmentation de la quantité de matières déposée. Les résistances spécifiques et les paramètres de blocage de pores augmentent significativement avec la pression. Les dépôts formés par les colloïdes et les acides humiques sont modérément compressibles.

Chapitre 4

Filtration et étude du colmatage de suspensions de matières organiques et de particules minérales

Chapitre 4 : Filtration et étude de colmatage de suspensions de matières organiques et de particules minérales

Ce quatrième chapitre est consacré dans un premier temps à la filtration de particules d'argiles seules sur des membranes d'ultrafiltration. Par la suite, l'étude portera sur la filtration de suspensions mixtes, composées des matières organiques étudiées dans le chapitre 3 et des argiles présentées en première partie. Le but de ce chapitre est de comprendre l'impact de la présence de particule minérale sur la filtration de suspensions de matières organiques. Pour permettre une comparaison entre le colmatage induit par les suspensions seules et mixtes, les filtrations seront réalisées dans les mêmes conditions opératoires (membrane, pression, concentration) et les mêmes performances de filtration seront déterminées (e.g. chute de flux, rétention, résistance des dépôt). Un modèle phénoménologique sera développé en fin de chapitre afin de comprendre les phénomènes observés lors de la filtration de suspensions mixtes.

4.1. Filtration des particules seules : kaolinite et smectite

Les deux argiles sélectionnées, la kaolinite et la smectite, ont été filtrés à une concentration de 100 mg.L^{-1} et une pression de 0,5 bar. La figure 4.1 présente les chutes de flux normalisés en fonction du volume filtré pour les deux suspensions. On constate deux comportements différents. La kaolinite n'engendre pas de colmatage significatif (inférieur à 5%) alors que la suspension de smectite provoque une chute de flux de 45% pour un volume filtré final de $0,25 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}$. La mesure de turbidité réalisée sur la suspension d'alimentation et de perméat a montré une rétention totale des particules d'argile dans les deux cas.

Les figures 4.2a et b représentent les images MEB des dépôts de la kaolinite et de la smectite, respectivement. On peut constater que le dépôt formé par la kaolinite est composé de particules discrètes sous forme de plaques de tailles très variables et empilées sans arrangement particulier. Le dépôt formé par la smectite est très différent et peut visuellement être associé à un « gel ». En effet, aucune particule discrète n'est visible sur la figure 4.2b. La différence de formation des dépôts peut s'expliquer par les propriétés des argiles. D'une part la taille des particules est différente ; la smectite présente une taille moyenne de $2 \mu\text{m}$ (mesurée avec le Nanosizer) alors que les particules de kaolinite présentent des tailles très variables allant de moins de $1 \mu\text{m}$ à plusieurs dizaines de μm . Une taille moyenne de $4 \mu\text{m}$ a été mesurées pour la kaolinite à partir de l'image MEB figure 4.2a en utilisant le logiciel

image J. De plus, la smectite est une argile gonflante, c'est-à-dire que son énergie d'hydratation est élevée ce qui permet à l'eau de pénétrer dans les espaces interfoliaires (Coussot et Ancey, 1999). La structuration des dépôts d'argile n'a pas permis de réaliser d'image AFM. En effet, des difficultés ont été rencontrées en particulier avec la kaolinite du fait probablement de dépôts trop rugueux

Pour chaque filtration, la résistance spécifique du dépôt a été mesurée à partir de l'équation 2.4. La résistance spécifique de la smectite est plus importante que celle de la kaolinite, respectivement de $1,31.10^{14}$ et $4,26.10^{13} \text{ m.kg}^{-1}$.

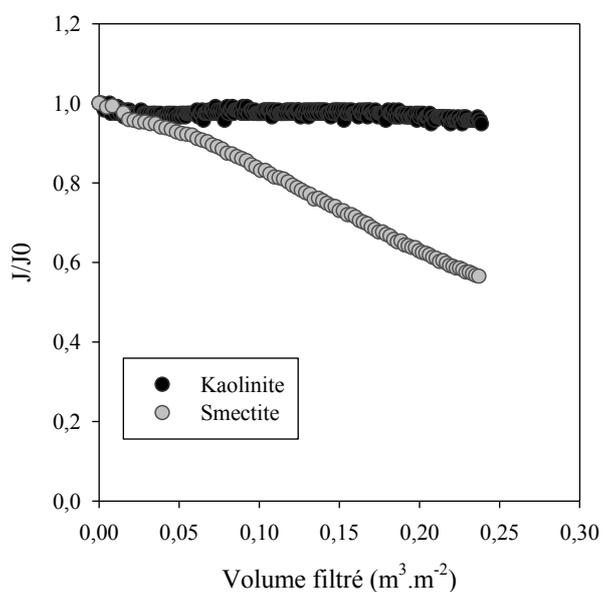
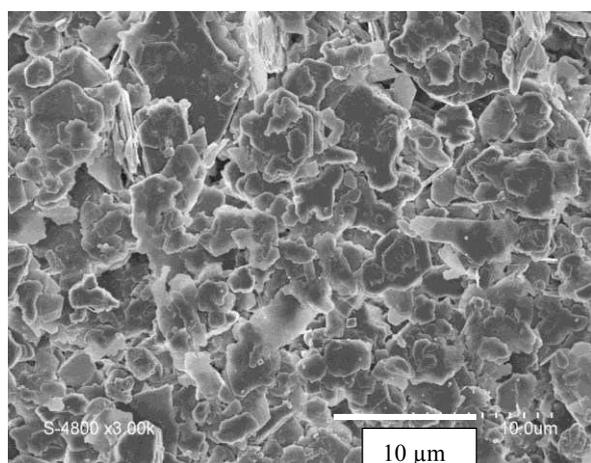
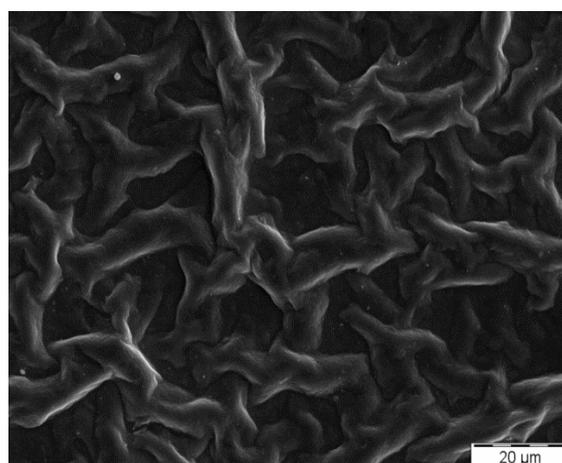


Figure 4.1: Filtrations des suspensions de kaolinite et de smectite ($C= 100 \text{ mg.L}^{-1}$ et pression 0,5 bar).



a



b

Figure 4.2: Images MEB des dépôts après filtration de la kaolinite (a) et de la smectite (b).

L'impact de la pression transmembranaire a été étudié sur la filtration des deux suspensions afin de déterminer le facteur de compressibilité des dépôts de kaolinite et de smectite. Comme pour les solutions de matières organiques, les pressions sélectionnées sont 0,5, 1 et 1,5 bar. En suivant la même méthodologie, les résistances spécifiques des dépôts ont été calculées ainsi que les facteurs de compressibilité en utilisant les équations 2.4 et 2.5.

La suspension de kaolinite n'engendre pas de colmatage à 0,5 et 1 bar alors qu'à 1,5 bars, un colmatage de près de 20% est observé comme indiqué sur la figure A4.1 (Annexe). Le tableau 4.1 montre que les résistances spécifiques des dépôts varient entre $4,26.10^{13}$ m.kg⁻¹ à 0,5 bar et $7,29.10^{13}$ m.kg⁻¹ à 1,5 bars. Le facteur de compressibilité calculé à partir de ces trois valeurs est égal à 0,27. Cependant, le coefficient de régression est très faible $r^2 = 0,033$ à cause de la plus faible résistance spécifique à 1 bar comparée à 0,5 bar. En ne prenant en compte que les filtrations à 0,5 et 1,5 bar, le facteur de compressibilité est de 0,49, valeur proche de 0,46 obtenue par (Murase et al., 1995) pour une gamme de pression de 0,5 à 4 bars.

L'augmentation de la pression provoque une augmentation de la chute de flux lors de la filtration de la suspension de smectite (Figure A4.1, annexe). Le colmatage est respectivement de 45%, 55% et 70% pour 0,5, 1 et 1,5 bars. Les résistances spécifiques de ces dépôts augmentent de $1,31.10^{14}$ m.kg⁻¹ à 0,5 bar et $6,20.10^{14}$ m.kg⁻¹ à 1,5 bars. Le facteur de compressibilité calculé est de 1,43. La valeur obtenue est plus élevée que celle observée dans la littérature (0,53 Le-Clech et al., (2007) et 0,82 Mendret et al., (2007)) pour des gammes de pressions similaires mais des concentrations de 1 g.L⁻¹.

Le dépôt de smectite est donc extrêmement compressible (>1) contrairement à celui de la kaolinite.

Tableau 4.1: Performances de filtration des suspensions d'argiles en fonction de la pression.

	Pression (bar)	J/J0 final	Résistance spécifique du dépôt (m.kg ⁻¹)	Facteur de compressibilité
Kaolinite	0,5	1	$4,26.10^{13}$	0,27
	1	1	$1,46.10^{13}$	
	1,5	0,80	$7,29.10^{13}$	
Smectite	0,5	0,55	$1,31.10^{14}$	1,43
	1	0,45	$3,76.10^{14}$	
	1,5	0,30	$6,20.10^{14}$	

Afin de caractériser plus en détails les dépôts formés, la porosité de chaque dépôt a été calculée. Pour cela l'équation de Kozeny-Carman a été utilisée puisqu'elle permet de relier la résistance spécifique à la porosité moyenne d'un dépôt formé de particules sphériques (Equation 4.1).

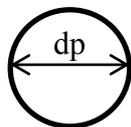
$$\alpha = \frac{180}{\rho_p \times d_p^2} \times \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad \text{Equation 4.1}$$

avec ρ_p : masse volumique des particules (kg.m^{-3}) (kaolinite : 2600 kg.m^{-3} et smectite: 2470 kg.m^{-3}) ; d_p : diamètre des particules (m) ; ε : la porosité du dépôt

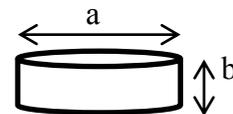
Cependant, les argiles étudiées ne sont pas des sphères. Il est nécessaire de calculer le diamètre hydraulique assimilé à une sphère présentant la même surface spécifique que l'objet étudié.

D'après les travaux de Wakeman (2007), la résistance spécifique d'un dépôt constitué de sphère de diamètre d_p peut être assimilé à celle d'un dépôt constitué de disque de diamètre a et de hauteur b et de même surface spécifique que la sphère.

sphère



disque



$$\text{Surface spécifique sphère} = \frac{6}{d_p}$$

Equation 4.2

Avec d_p : diamètre d'une sphère (m)

$$\text{Surface spécifique cylindre} = \frac{1}{b} + \frac{4}{a} \quad \text{avec } b = 0,01a \quad \text{Equation 4.3}$$

Avec a : diamètre du disque (2.10^{-6} pour la smectite et 4.10^{-6} pour la kaolinite) (m) et b : hauteur du disque (m)

Pour une même surface spécifique il vient :

$$d_p = 6 / \left(\frac{1}{b} + \frac{4}{a} \right) \quad \text{Equation 4.4}$$

De plus, à partir de la porosité du dépôt, la masse volumique du dépôt sec est calculé selon l'équation 4.5

$$\rho_{\text{sec}} = \rho_p \times (1 - \varepsilon) \quad \text{Equation 4.5}$$

Avec ρ_{sec} : masse volumique du dépôt sec (kg.m^{-3})

Le tableau 4.2 regroupe les différentes valeurs de la porosité ainsi que la masse volumique des dépôts de la kaolinite et de la smectite calculées à partir des équations 4.1 et 4.5 en fonction des différentes pressions transmembranaires. Dans les deux cas, la porosité des dépôts a tendance à diminuer avec l'augmentation de la pression, notamment pour la smectite. De plus, les dépôts de smectite sont plus poreux que ceux de la kaolinite. Cette différence est notamment due à la taille des particules de smectite plus petite que celle de la kaolinite.

Tableau 4.2: Valeur de la porosité et de la masse volumique des dépôts de kaolinite et smectite.

	Pression (bar)	Résistance spécifique du dépôt (m.kg^{-1})	dp (m)	Porosité	Masse volumique dépôt sec (kg.m^{-3})
Kaolinite	0,5	$4,26.10^{13}$	$2,31.10^{-7}$	0,26	1933
	1	$1,46.10^{13}$		0,34	1719
	1,5	$7,29.10^{13}$		0,22	2025
Smectite	0,5	$1,31.10^{14}$	$1,15.10^{-7}$	0,28	1781
	1	$3,76.10^{14}$		0,21	1954
	1,5	$6,20.10^{14}$		0,18	2023

Conclusion intermédiaire

Cette première partie dédiée à l'étude de la filtration des suspensions d'argile seule, a permis de montrer les différences de comportement en filtration entre la kaolinite et la smectite. Tout d'abord la kaolinite n'engendre pas de colmatage significatif. Les dépôts formés par la kaolinite sont constitués de plaques d'argile bien visible en microscopie alors que la smectite va engendrer un dépôt plutôt sous forme de « gel ». L'influence de la pression de filtration a permis de montrer la forte compressibilité des dépôts de smectite contrairement à la kaolinite. Un calcul théorique de la porosité des dépôts a montré que malgré les différences morphologiques des particules d'argiles (i.e : taille), les dépôts présentés des porosités similaires. Les différences observées lors de la filtration sont donc assimilées aux

différentes caractéristiques des argiles : argile de type « gonflante » formant un dépôt similaire à un « gel ».

4.2. Réactivité entre les matières organiques et les argiles

Préalablement à l'étude des performances de filtration des suspensions mixtes, des analyses ont été effectuées afin de contrôler si des phénomènes d'adsorption entre les matières organiques et les argiles existaient dans nos conditions. Des suspensions de kaolinite ou de smectite à 100 mg.L^{-1} ont été préparées en présence de matières organiques (2 mgC.L^{-1}) dans les mêmes conditions que précédemment c'est-à-dire milieu carbonate (1 mmol.L^{-1} – pH 7,6) et $20 \text{ mmol.L}^{-1} \text{NaCl}$.

Le tableau 4.3 présente les valeurs de potentiel zêta des suspensions seules de matières organiques et d'argile ainsi que des suspensions mixtes.

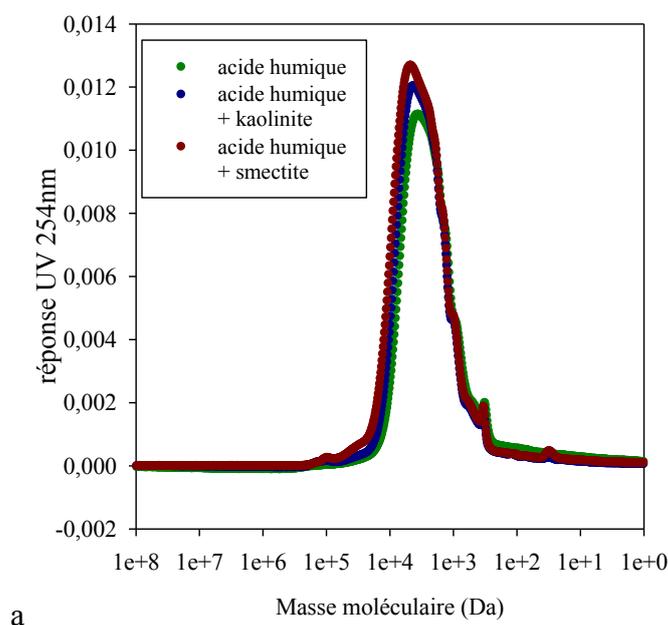
La kaolinite et la smectite ont des potentiels de surface négatifs, respectivement de $-63,6$ et $-2,9 \text{ mV}$. Les acides humiques possèdent un potentiel zeta également négatif de l'ordre de $-37,6 \text{ mV}$ alors que les colloïdes ont une valeur moins négative de $-12,3 \text{ mV}$.

Le tableau 4.3 montre que les charges de surface sont du même ordre de grandeur pour les suspensions mixtes (HPO ou acide humique/kaolinite) que pour la kaolinite seule. Cependant, on observe une augmentation du potentiel zêta de $-63,6$ à $-30,7 \text{ mV}$ pour les suspensions mixtes colloïdes/kaolinite. Les valeurs obtenues pour les suspensions de smectite en présence ou en absence de MON sont semblables.

Tableau 4.3: Valeurs des potentiels zêtas pour les suspensions de matières organiques et d'argiles.

Potentiel zêta (mV)	Solutions seules	Suspensions mixtes avec kaolinite	Suspensions mixtes avec smectite
Kaolinite 100 mg.L^{-1}	$-63,6 \pm 16,5$		
Smectite 100 mg.L^{-1}	$-42,9 \pm 6,0$		
HPO Gartempe 2 mg.L^{-1}	$-10,7 \pm 2,0$	$-60,4 \pm 11,3$	$-42,6 \pm 6,2$
Colloïdes Gartempe 2 mg.L^{-1}	$-12,3 \pm 6,7$	$-30,7 \pm 7$	$-37,9 \pm 4,8$
Acide humique 2 mg.L^{-1}	$-37,6 \pm 17,9$	$-70,3 \pm 13,6$	$-43,3 \pm 6,2$

La figure 4.3 montre les profils chromatographiques HPSEC/UV des suspensions d'alimentation des acides humiques et des fractions extraites de la Gartempe en absence et en présence de kaolinite ou de smectite après 48 heures de temps de contact. Les différences observées entre les suspensions seules et les suspensions mixtes sont très faibles et ne permettent pas d'identifier une réelle adsorption de la matière organique sur les particules de kaolinite ou de smectite. Par ailleurs, le COD est resté constant quelles que soient l'argile et les matières organiques. Les conditions utilisées dans cette étude ne permettent pas l'adsorption des matières organiques car les suspensions sont préparées en milieu sodique à pH neutre. La revue bibliographique (Partie 1.2.3.) a montré que les conditions favorisant l'adsorption de matières organiques sur les particules sont un pH acide de 4, une force ionique élevée de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et/ou la présence de cations Ca^{2+} (Feng et al, 2005). **Pour la suite de ce chapitre, l'hypothèse d'une adsorption de matière organique sur les argiles sera donc écartée pour expliquer les phénomènes de filtrations observées.**



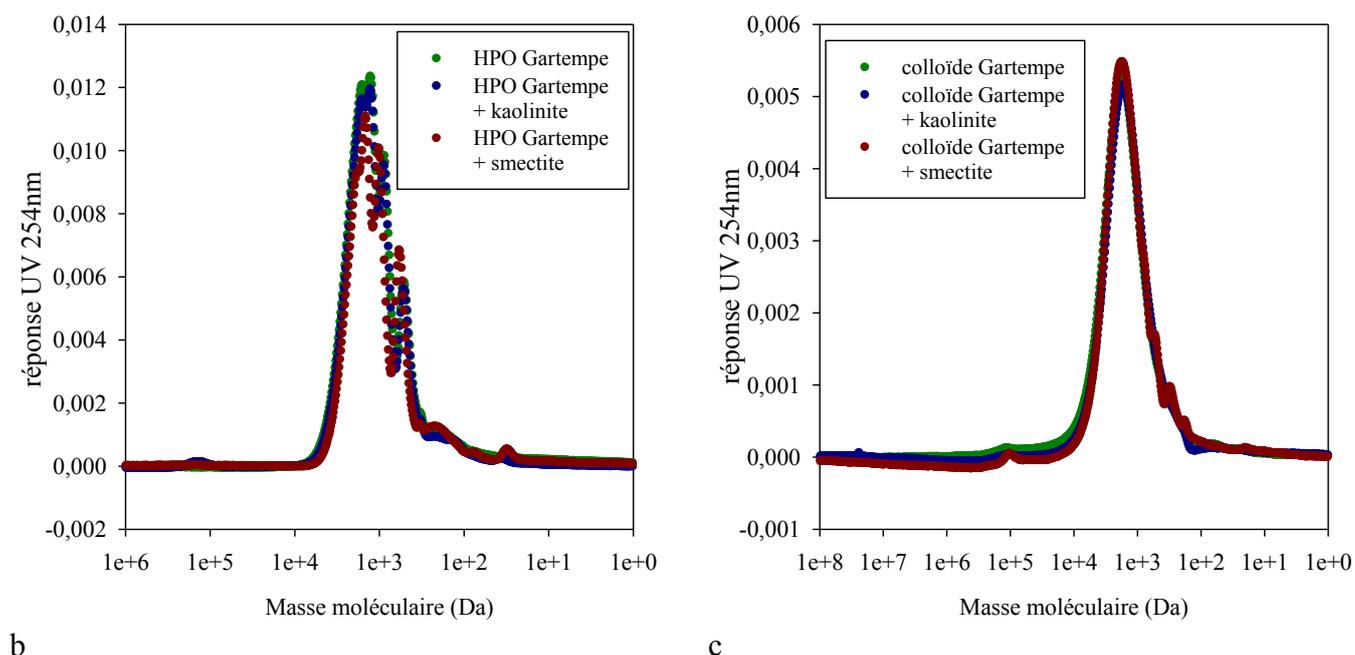


Figure 4.3: Comparaison des chromatogrammes HPSEC/UV des suspensions d'alimentation des matières organiques en présence (100 mg.L^{-1}) ou en absence d'argile.

4.3. Etude de la filtration de suspensions mixtes de matières organiques et d'argiles

Cette troisième partie est consacrée à l'étude de la filtration de suspensions mixtes composées de matières organiques (commerciales ou extraites) étudiées dans le chapitre 3 et d'argile (kaolinite ou smectite). Les filtrations ont été réalisées dans les mêmes conditions que les filtrations des suspensions seules. Dans une première partie, l'impact de la présence de la kaolinite sur la filtration de matière organique ainsi que l'effet de la variation de la pression transmembranaire seront présentés puis dans une deuxième partie, l'influence de la smectite sera étudiée.

4.3.1. Influence de la de kaolinite sur le pouvoir colmatant des matières organiques

4.3.1.1. Comparaison des pouvoirs colmatants

Les différentes fractions extraites (colloïdes, HPO) de la Gartempe et de l'effluent secondaire ainsi que les acides humiques commerciaux ont été filtrés à une concentration de 2 mgC.L^{-1} et une pression de 0,5 bar en présence de kaolinite à une concentration de 100 mg.L^{-1} . Les chutes de flux sont présentées sur la figure 4.4. Les performances de filtrations sont indiquées dans le tableau 4.4.

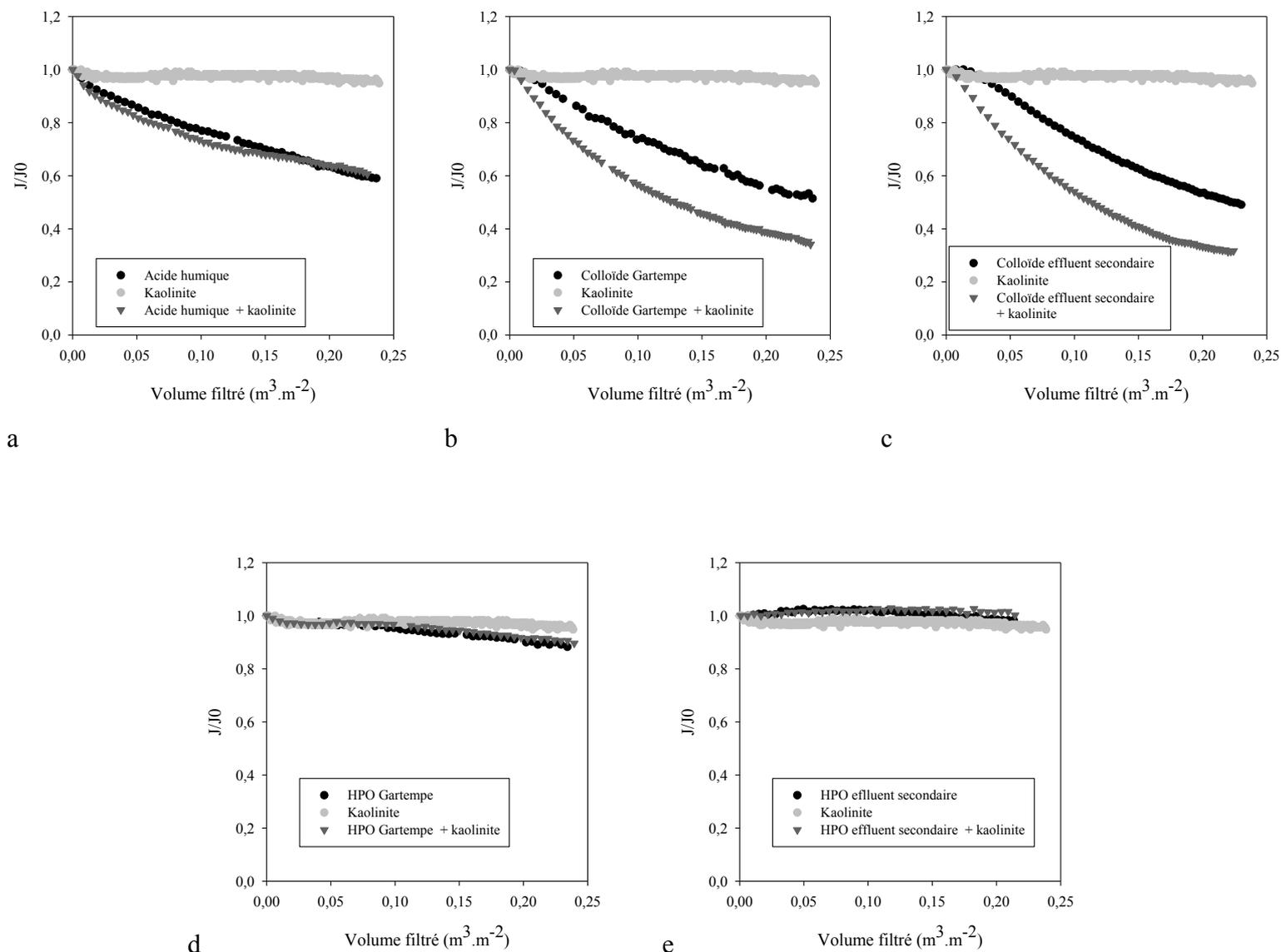


Figure 4.4: Evolution des flux de perméat lors de la filtration de solutions de MO en présence de kaolinite ($[MO] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[kaolinite] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, Pression = 0,5 bar).

Les figures 4.4d et e montre que les filtrations des fractions HPO (Gartempe et effluent secondaire) ne sont pas impactées par la présence de kaolinite. En effet, les chutes de flux pour un volume filtré de $0,24 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ sont de 12 % pour la fraction HPO Gartempe et 2% pour la fraction HPO effluent secondaire en absence et en présence de kaolinite. La figure 4.4a et le tableau 4.4 indiquent que la filtration de la suspension mixte d'acide humique et de kaolinite provoque une perte de flux de 40% identique à celle obtenue lors de la filtration de la solution d'acide humique seule (Tableau 3.8, Partie 3.2.1). Comme pour les fractions HPO, la présence de particules de kaolinite n'impacte pas les performances de filtration des acides

humiques pour une pression de 0,5 bar. Jermann et al. (2008) avaient en revanche observé une augmentation du colmatage d'environ 40% avec les acides humiques Aldrich en présence de kaolinite. Les raisons pouvant justifier cette différence sont une taille moyenne plus faible de 450 nm pour la kaolinite utilisée par Jermann et al. (2008) et la purification des acides humiques Aldrich réalisée pour notre étude contrairement à Jermann et al. (2008). Le tableau 4.4 et les figures 4.4b et c montrent que les suspensions mixtes colloïdes Gartempe/kaolinite et colloïdes effluent secondaire/kaolinite provoquent des colmatages respectifs de 66% et de 68%. La comparaison avec le colmatage engendré par les suspensions de colloïdes seules (Tableau 3.8, Partie 3.2.1) montre que la présence de kaolinite entraîne une aggravation du colmatage de 18% pour un volume filtré final de $0,24 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$. Les résultats montrent donc globalement que l'effet de synergie peut être important pour les molécules organiques de masses moléculaires élevées (i.e. les fractions colloïdales) alors qu'il peut être nul pour des fractions de masses moléculaires plus faibles (i.e. fraction HPO et acide humique Aldrich purifiée).

Pour les mêmes expériences, le tableau 4.4 présente les valeurs de rétention en carbone. Aucune rétention n'a été observée lors des filtrations des suspensions contenant les fractions HPO. Les rétentions sont respectivement de 51, 24 et 68% pour les suspensions d'acide humique/kaolinite, colloïde Gartempe/kaolinite et colloïde effluent secondaire/kaolinite. Comme précédemment en absence de kaolinite, les colloïdes de l'effluent secondaire sont plus fortement retenus que les colloïdes de la Gartempe. Si la rétention des colloïdes d'effluent secondaire ne semble pas être impactée par la présence de kaolinite (68% contre 74% en absence de kaolinite, Tableau 3.8, Partie 3.2.1), une baisse des rétentions est observée pour les deux autres matières organiques respectivement, 24,0 et 45,5% en présence et en absence de kaolinite pour les colloïdes de la Gartempe et 51,0 et 66,2% en présence et en absence de kaolinite pour les acides humiques. Cependant cette baisse n'est pas significative. En effet, une diminution de 10% représente seulement $0,2 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$. Afin de confirmer les résultats, des analyses par HPSEC/UV 254 nm ont été effectuées. La figure 4.5 présente les profils chromatographiques de la suspension d'alimentation et du perméat. Pour le mélange colloïde Gartempe/kaolinite, une rétention de 26% des molécules organiques de plus hautes masses moléculaires absorbant à 254 nm a été calculée par différence d'aire entre les chromatogrammes de l'alimentation et du perméat. Une rétention similaire de 25% a été obtenue en absence de kaolinite (Partie 3.2.1). De la même manière, la diminution du signal UV 254 nm est identique et d'environ 50% en absence et en présence de kaolinite pour les acides humiques.

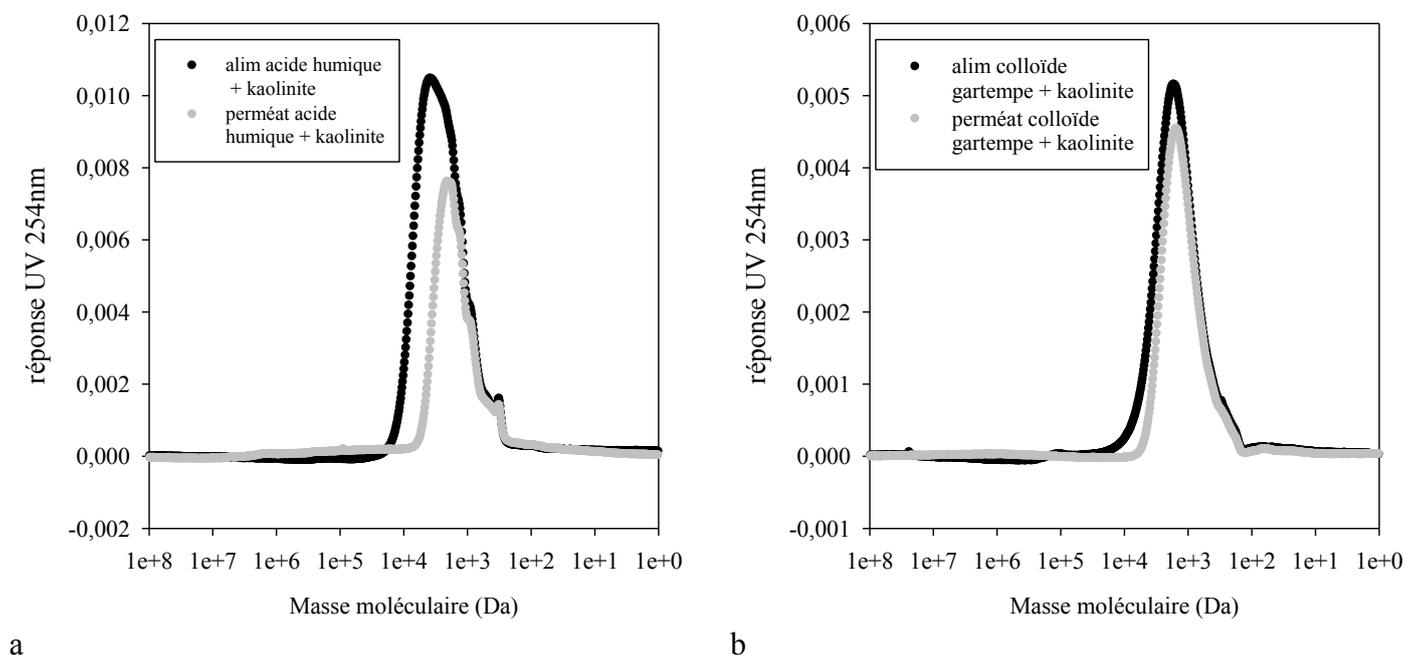


Figure 4.5: Evolution des flux de perméat lors de la filtration de solutions de MO en présence de kaolinite ($[MO]=2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[kaolinite]=100 \text{ mg.L}^{-1}$, Pression = 0,5 bar).

Comme pour les filtrations des solutions de matières organiques, la résistance spécifique des dépôts issus des filtrations de suspensions mixtes a été calculée à partir de l'équation 2.4. Cependant, cette équation fait intervenir un terme lié à la concentration déposée sur la membrane. Lors de la filtration de suspensions seules (Argiles ou MON), le choix de la concentration est trivial. Dans le cas des suspensions mixtes, ce choix devient plus complexe et peu d'étude s'interroge sur cette décision. Par exemple, Taheri et al., 2013 ont pris le choix d'additionner les concentrations de tous les composés présents. Pour notre étude, l'addition de 2 mgC.L^{-1} soit 4 mg.L^{-1} de matières organiques à 100 mg.L^{-1} d'argile est négligeable. Par ailleurs, si le dépôt est majoritairement constitué d'argiles, les résistances spécifiques des matières organiques ($10^{13} \text{ m.kg}^{-1}$) sont 1000 fois plus importantes que les résistances spécifiques des argiles ($10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$). Il a donc été décidé de ne pas additionner les concentrations et de calculer la résistance spécifique du dépôt en utilisant comme référence la concentration en matière organique et la concentration en argile (Tableau 4.4).

Les résultats du tableau 4.4 montrent que les résistances spécifiques des suspensions mixtes varient de $1,76.10^{14}$ à $7,51.10^{14} \text{ m.kg}^{-1}$ en utilisant comme référence les 100 mg.L^{-1} de kaolinite. Par rapport à la résistance spécifique de la kaolinite de $4,26.10^{13} \text{ m.kg}^{-1}$, la présence

de quelques mg.L^{-1} de matières organiques entraîne une augmentation d'un facteur 10 en moyenne des résistances spécifiques.

En considérant les matières organiques comme référence pour le calcul des résistances spécifiques, les résistances spécifiques varient de $1,49.10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$ pour la suspension acide humique/kaolinite à $9,42.10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$ pour la suspension de colloïdes Gartempe/kaolinite. Logiquement, les résistances spécifiques obtenues pour les acides humiques Aldrich en absence (Tableau 3.8, Partie 3.2.1) et en présence de kaolinite sont similaires car les chutes de flux sont comparables. La présence de kaolinite n'a pas d'influence sur le colmatage de la membrane par les acides humiques Aldrich. En revanche, des dépôts environ 4,5 et 3 fois plus résistants sont obtenus en présence de kaolinite pour, respectivement les colloïdes Gartempe et les colloïdes de l'effluent secondaire.

Tableau 4.4: Performance de filtration des différentes suspensions.

	[MO] (mgC.L^{-1})	Rétention (%)	J/J0 final	Résistance spécifique du dépôt* (m.kg^{-1})	Résistance spécifique du dépôt** (m.kg^{-1})
Aldrich AH + kaolinite	2,3	51	0,60	$1,49.10^{16}$	$1,76.10^{14}$
HPO Gartempe + kaolinite	1,6	/	0,90		
Colloïde Gartempe + kaolinite	2,1	24	0,34	$9,42.10^{16}$	$4,74.10^{14}$
HPO effl. Secon. + kaolinite	2,0	/	0,99		
Colloïde effl. Secon + kaolinite	1,7	68	0,32	$6,42.10^{16}$	$7,51.10^{14}$

* Calculées en considérant la concentration en MO

** Calculées en considérant la concentration en particules

4.3.1.2. Influence de la pression

Les filtrations des suspensions mixtes de matières organiques et d'argile ont été réalisées à 0,5 ; 1 et 1,5 bars. Les résultats des fractions HPO Gartempe et HPO effluent secondaire ne seront pas présentés car ces filtrations n'engendrent pas de colmatage même en présence de kaolinite et quelle que soit la pression. Seuls les résultats concernant les colloïdes et les acides humiques seront exploités et discutés dans cette partie.

Le tableau 4.5 présente les performances de filtration pour les suspensions MO/kaolinite en fonction de la pression.

Tableau 4.5: Performance de filtration des différentes suspensions mixtes MO/Kaolinite.

	Pression (bar)	[MO] (mgC.L ⁻¹)	Rétention (%)	J/J0 final	Résistance spécifique du dépôt (m.kg ⁻¹)*	Facteur de compressibilité	Résistance spécifique du dépôt (m.kg ⁻¹)**
AH + kaolinite	0,5	2,3	51	0,60	1,49.10 ¹⁶	0,94	1,76.10 ¹⁴
	1	1,8	52	0,50	3,58.10 ¹⁶		3,32.10 ¹⁴
	1,5	2,5	47	0,35	4,00.10 ¹⁶		4,94.10 ¹⁴
Colloïde Gartempe + kaolinite	0,5	2,1	24	0,34	9,42.10 ¹⁶	0,33	4,74.10 ¹⁴
	1	2,0	38	0,25	1,08.10 ¹⁷		8,15.10 ¹⁴
	1,5	2,2	33	0,22	1,38.10 ¹⁷		9,94.10 ¹⁴
Colloïde effl. Secon + kaolinite	0,5	1,7	68	0,32	4,66.10 ¹⁶	0	5,45.10 ¹⁴
	1	1,7	72	0,38	3,64.10 ¹⁶		4,48.10 ¹⁴
	1,5	1,7	58	0,35	4,70.10 ¹⁶		1,14.10 ¹⁴

* Calculées avec la concentration en MO

** Calculées avec la concentration en particules

L'augmentation de la pression entraîne une augmentation importante de la chute de flux pour la suspension d'acide humique et de kaolinite. En effet, le colmatage passe de 40% à 0,5 bar à 65% à 1,5 bar. La rétention reste constante à 50 % en moyenne.

Pour les colloïdes de Gartempe, le tableau 4.5 indique que la chute de flux varie faiblement en fonction de la pression. Pour un volume final de 0,24 m³.m⁻², le colmatage est de 66% et 78% respectivement pour une pression de 0,5 et 1,5 bar. La faible variation observée peut s'expliquer par un colmatage déjà très important à 0,5 bar et la présence d'un palier atteint vers 1 bar (comme pour la filtration des solutions seules, Partie 3.2.3). La rétention en carbone est également relativement constante à 31 ±7%.

La même observation peut être faite au sujet de l'évolution du colmatage en fonction de la PTM pour les colloïdes de l'effluent secondaire en présence de kaolinite. En effet, les chutes de flux sont très importantes (de l'ordre de 67 %) et n'évoluent pas en fonction de la pression. En suivant la même méthodologie que précédemment, les résistances spécifiques des dépôts ont été calculées pour chaque filtration en utilisant comme références la concentration en MO retenues sur la membrane et la concentration en kaolinite (Tableau 4.5).

Les dépôts qui présentent résistances spécifiques les plus fortes sont obtenues lors de la filtration des suspensions mixtes colloïdes Gartempe/kaolinite. A l'inverse les dépôts formés par les acides humiques/kaolinite ont résistances spécifiques les plus faibles.

Les facteurs de compressibilité ont été calculés à partir de l'équation 2.5 et des résistances spécifiques déterminées avec les concentrations en matières organiques comme valeurs de référence (tableau 4.5). Les dépôts formés par les acides humiques/kaolinite sont fortement compressibles avec un facteur de 0,94 alors que ceux formés par la suspension colloïdes effluent secondaire/ kaolinite sont incompressibles ($n=0$). La comparaison avec les facteurs de compressibilité des solutions de MO (0,22 ; 0,56 et 0,37 respectivement pour les Acides humiques, colloïdes de la Gartempe et de l'effluent secondaire, tableau 4.5) montre que la présence de kaolinite influence différemment la compressibilité des dépôts. Le facteur de compressibilité des acides humiques augmente fortement en présence de kaolinite. Le facteur de compressibilité diminue légèrement pour les colloïdes de Gartempe et devient nulle pour les colloïdes de l'effluent secondaire en présence de kaolinite. Ainsi, ces résultats suggèrent que les facteurs de compressibilité pour les colloïdes se rapprochent de l'incompressibilité des particules discrètes de kaolinite. Dans la littérature, Teychene (2008) a montré que la présence de particules (latex ou mélamine) rendait également incompressible ($n=0$) un dépôt de matières organiques d'effluent secondaire dont le facteur de compressibilité était de 1,5. A l'inverse, Loulergue (2012) a constaté une légère augmentation du facteur de compressibilité en présence de mélamine (0,62 contre 0,54) lors de la filtration de boue biologique. Il a conclu que l'ajout de particules avait un faible impact sur la compressibilité du dépôt de composés organiques.

En conclusion, les résultats montrent que la présence de particules discrètes d'argile dans une suspension de MO peut impliquer une aggravation de la chute de flux induite par les MO alors que ces mêmes particules d'argile n'occasionnent pas ou peu de colmatage. Cet effet sera appelé dans la suite de l'étude « effet de synergie ». Par définition, cet effet de synergie ne peut pas être représenté par la loi des résistances en série.

Afin de déterminer précisément les filtrations pour lesquelles un effet de synergie a été observé, la chute de flux normalisée (J/J_0) pour chaque suspension mixte a été tracée théoriquement en utilisant la loi des résistances en série. **Dans le cas, où la chute de flux expérimentale est supérieure à celle obtenue à partir de la somme des résistances en série, nous considérerons qu'il y a un effet de synergie.**

Pour tracer la chute de flux correspondant à la somme des résistances en série, les équations 4.6 et 4.7 ont été utilisées.

$$\sum R = R_m + R_{MO} \times C_{MO} \times V + R_{Arg} \times C_{Arg} \times V \quad \text{Equation 4.6}$$

$$\frac{J}{J_0} = \frac{R_m}{R_m + R_{MO} \times C_{MO} \times V + R_{Arg} \times C_{Arg} \times V} \quad \text{Equation 4.7}$$

Les résistances spécifiques utilisées pour ce calcul ne tiennent pas compte de la rétention contrairement à celles calculées et présentées dans le tableau 3.10 (Partie 3.2.3.). En effet, afin de simplifier les calculs et la comparaison avec le modèle développé dans cette étude, nous avons décidé d'utiliser les résistances spécifiques des MO calculées avec les concentrations des alimentations. Les valeurs des résistances spécifiques ainsi obtenues sont reportées dans le tableau A4.1 en annexe.

Les figures 4.6, 4.7 et 4.8 montrent les chutes de flux normalisées expérimentales et celles calculées à partir de l'équation 4.7 pour chaque mélange de MO/kaolinite en fonction de la pression.

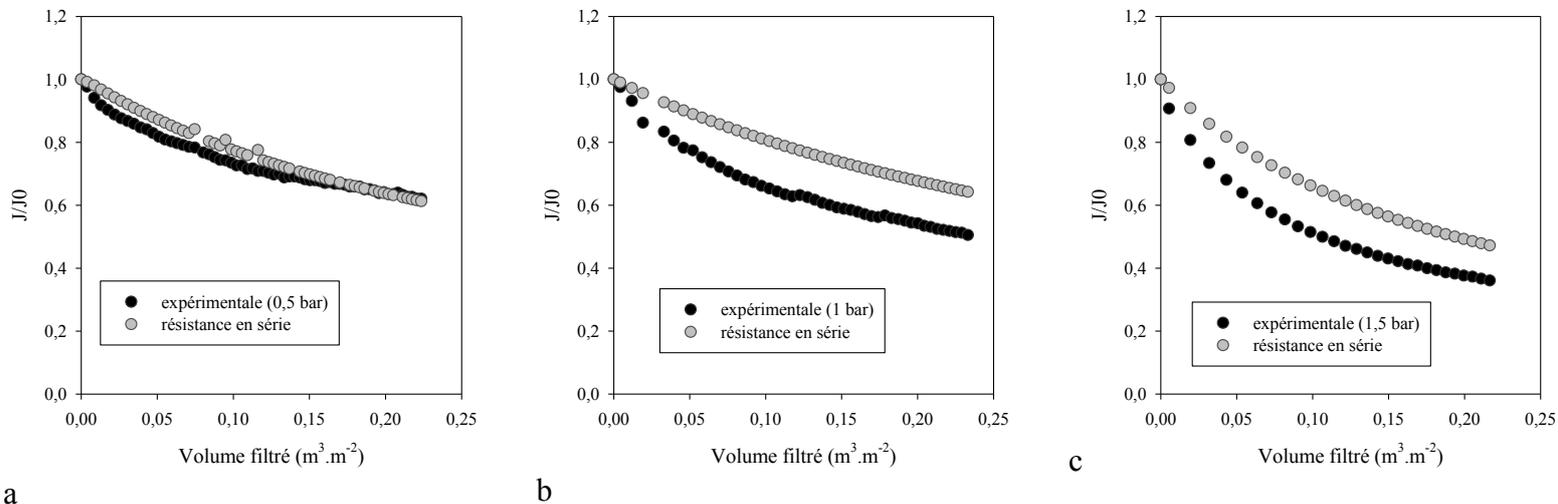


Figure 4.6: Chutes de flux expérimentales et calculées à partir des résistances en série pour les filtrations des suspensions d'acide humique en présence de kaolinite respectivement à 0,5, 1 et 1,5 bar ($[MO]=2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[kaolinite]=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

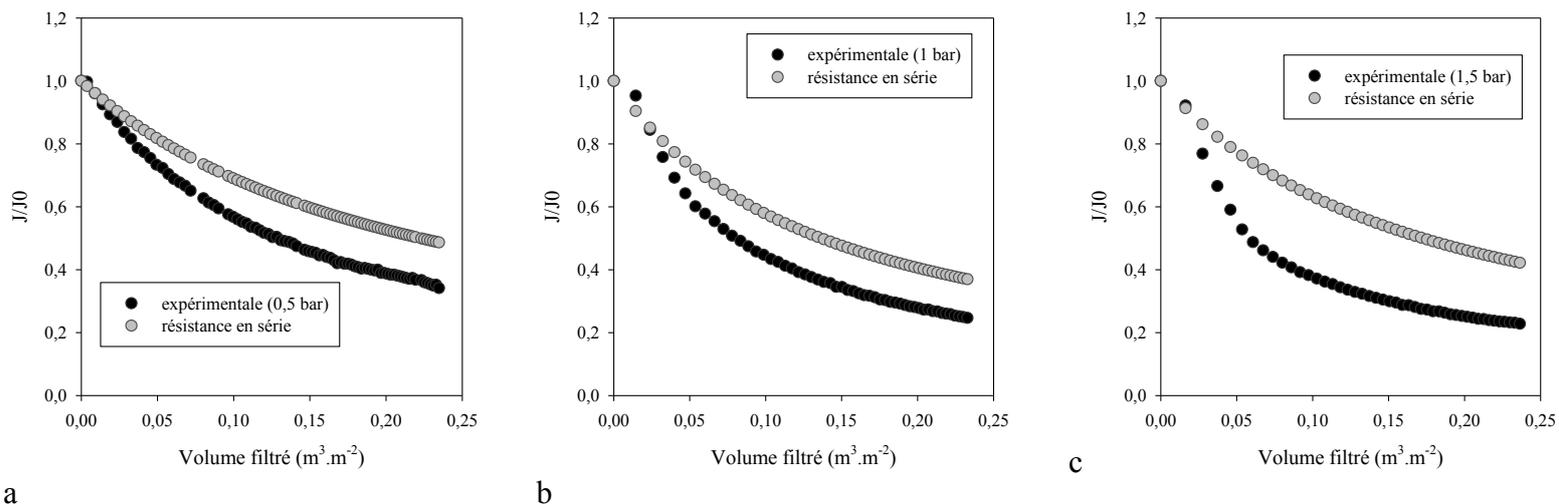


Figure 4.7: Chutes de flux expérimentales et calculées à partir des résistances en série pour les filtrations des suspensions de colloïdes de la Gartempe en présence de kaolinite respectivement à 0,5, 1 et 1,5 bar ($[MO]=2\text{ mgC.L}^{-1}$, $[kaolinite]=100\text{ mg.L}^{-1}$).

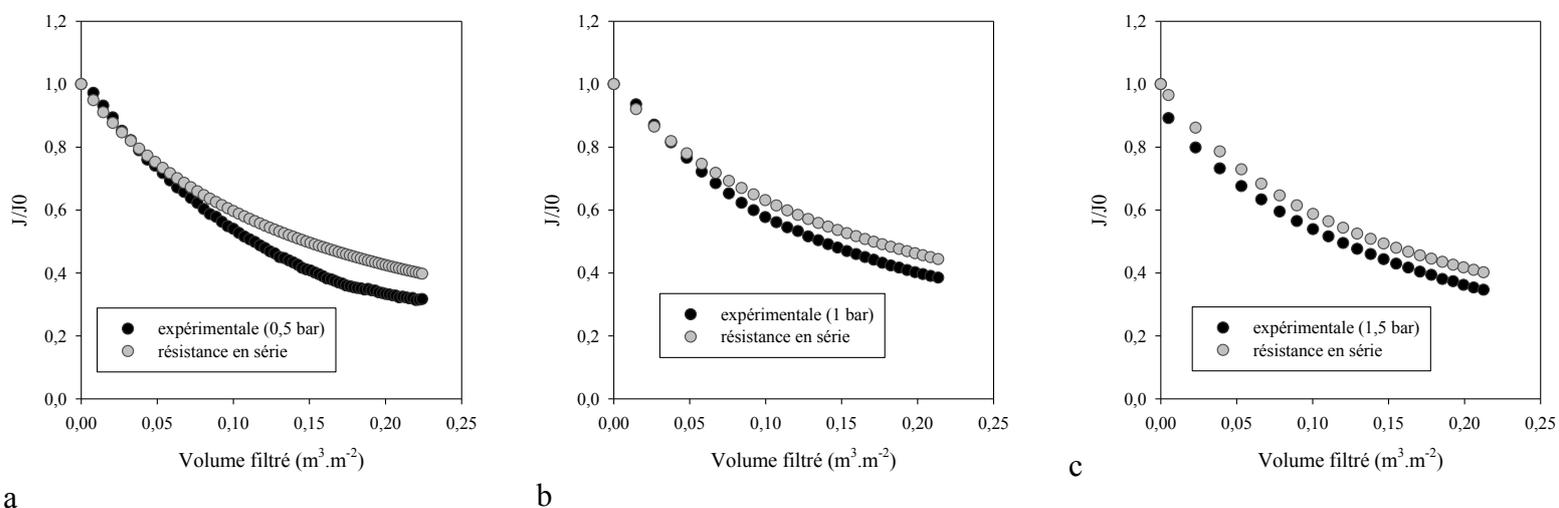


Figure 4.8: Chutes de flux expérimentales et calculées à partir des résistances en série pour les filtrations des suspensions de colloïdes de l'effluent secondaire en présence de kaolinite respectivement à 0,5, 1 et 1,5 bar ($[MO]=2\text{ mgC.L}^{-1}$, $[kaolinite]=100\text{ mg.L}^{-1}$).

Un effet de synergie est considéré lorsque l'écart entre les chutes de flux expérimentales et calculées est supérieur à 5%.

Pour les mélanges acides humiques/kaolinite, aucun effet de synergie est observé à 0,5 bar alors que l'augmentation de la pression engendre un effet de synergie de plus en plus important (Tableau 4.6).

Pour les mélanges colloïde Gartempe/kaolinite, un effet de synergie est observé pour chaque pression, d'autant plus important que la pression augmente (Tableau 4.6).

Enfin, l'effet de synergie est moins marqué pour le mélange colloïdes effluent secondaire/kaolinite et serait seulement significatif pour une pression de 0,5 bar (Tableau 4.6).

La comparaison entre les courbes expérimentales et théoriques en considérant la loi des résistances en série a permis de montrer que la présence de particules de kaolinite pouvait entraîner un effet de synergie (Tableau 4.6). Pour les mélanges acide humique/kaolinite et colloïde Gartempe/kaolinite l'augmentation de la pression semble augmenter l'effet de synergie. Dans la littérature, l'influence de la pression sur la filtration de suspensions mixtes a très peu été étudiée. Seules les influences des concentrations en MO et en particules ont été étudiées (Kim et al., 1994 ; Jermann et al., 2008).

Tableau 4.6: Ecarts observés entre les J/J_0 expérimentales et calculées pour les suspensions en présence de kaolinite.

Suspensions	0,5 bar	1 bar	1,5 bars
Acide humique/kaolinite	0%	14%	11%
Colloïde de Gartempe/kaolinite	15%	12%	15%
Colloïde d'effluent secondaire/kaolinite	8%	5%	5%

4.3.1.3. Conclusion intermédiaire

Cette première partie avait pour objet d'étudier l'impact de la présence de la kaolinite sur les filtrations de matières organiques. La comparaison des résultats obtenus en présence et en absence de kaolinite a conduit aux conclusions suivantes :

- la rétention des matières organiques mesurée par HPSEC/UV ne semble pas être significativement influencée par la présence de kaolinite,
- la compressibilité du dépôt en présence de kaolinite augmente pour les acides humiques alors qu'elle diminue pour les colloïdes de Gartempe et de l'effluent secondaire,
- en accord avec la littérature, un effet de synergie a été confirmé en présence de kaolinite pour certaines matières organiques.

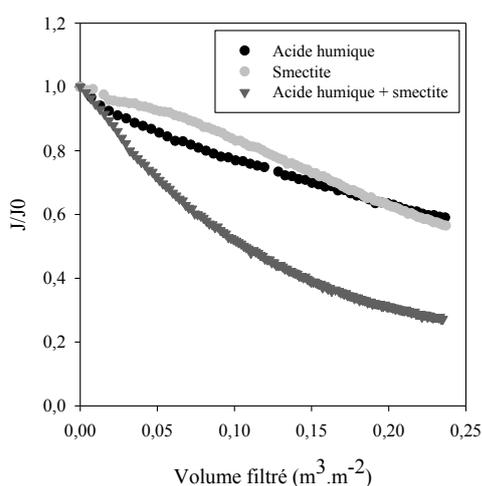
Ces résultats montrent ainsi la grande complexité des phénomènes observés puisque selon les composés filtrés et les conditions opératoires des effets différents sont observés.

4.3.2. Impact de la présence de smectite

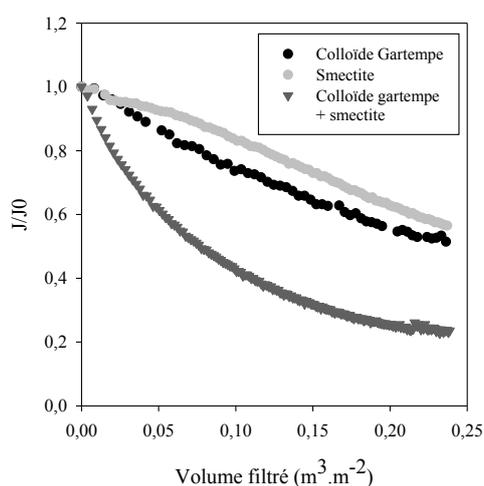
4.3.2.1. Comparaison des pouvoirs colmatants

Cette partie est consacrée à la filtration des matières organiques en présence de smectite dont l'objectif est d'étudier l'influence sur la filtrabilité des MO d'un autre type d'argile formant des dépôts plus complexes. Les résultats de la partie 4.1, ont montré que la smectite présente une taille de particules plus petites, et une résistance spécifique plus importante que la kaolinite. Elle provoque un colmatage plus important avec un dépôt de type « gel » contrairement à la kaolinite. L'étude de la filtration des MO en présence de smectite a été conduite dans les mêmes conditions expérimentales que pour la kaolinite.

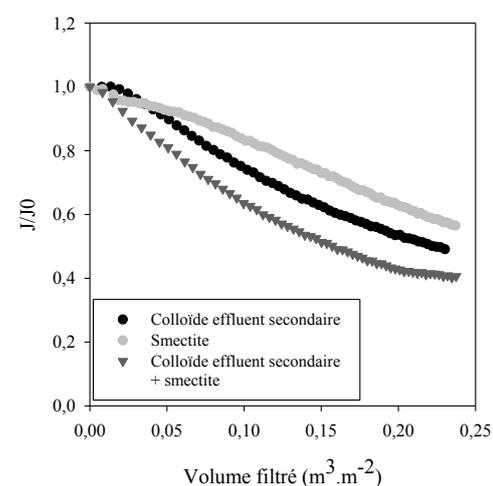
Les différentes fractions extraites (colloïdes, HPO) de la Gartempe et de l'effluent secondaire ainsi que les acides humiques commerciaux ont été filtrées à une concentration de 2 mgC.L^{-1} et une pression de 0,5 bar en présence de smectite à une concentration de 100 mg.L^{-1} . Les chutes de flux de perméat sont présentées sur les figures 4.9. Les paramètres de filtration sont indiqués dans le tableau 4.7.



a



b



c

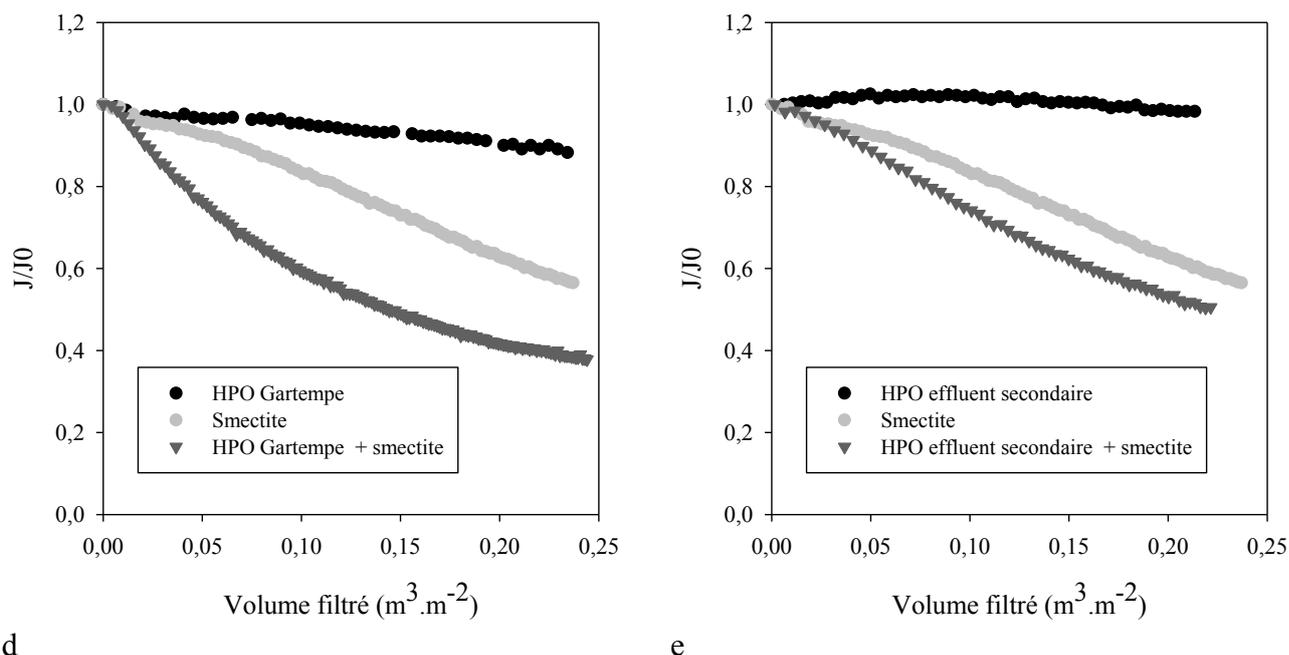


Figure 4.9: Evolution des flux de perméat lors de la filtration de solutions de MO en présence de smectite ($[MO]=2 \text{ mg.C.L}^{-1}$, $[Smectite]=100 \text{ mg.L}^{-1}$, Pression = 0,5 bar).

Les figures 4.9d et e montrent que la filtration des suspensions HPO Gartempe/smectite et HPO effluent secondaire/smectite provoquent des réductions de flux respectives de 62% et 50%. Les rétentions en carbone associées à ces filtrations sont très faibles et inférieures à 5%.

La figure 4.9a et le tableau 4.7 indiquent que les suspensions d'acides humiques/smectite, de colloïdes de Gartempe/smectite et de colloïdes d'effluent secondaire/smectite s'accompagnent de réductions de flux respectives de 75%, 73% et 60%. La présence de smectite augmente donc les pertes de flux associées à la filtration des matières organiques (Tableau 4.7).

Les valeurs de rétentions des matières organiques sont présentées dans le tableau 4.7. Les suspensions d'acides humiques/smectite et colloïdes d'effluent secondaire/smectite présentent des rétentions similaires de 53 et 59%. Les colloïdes de Gartempe en présence de kaolinite présentent une faible rétention de 23%. Aucune différence significative n'a été observée entre les suspensions de MO avec et sans argile pour les rétentions en carbone et les analyses HPSEC/UV.

Les résistances spécifiques des dépôts ont été calculées et sont présentées dans le tableau 4.7. Les valeurs sont respectivement de $5,91.10^{16}$, $1,52.10^{17}$ et $4,89.10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$ pour les

suspensions AH/smectite, colloïde Gartempe/smectite et colloïde effluent secondaire/smectite. La résistance spécifique la plus élevée est pour la suspension colloïdes de Gartempe/smectite dans les conditions expérimentales utilisées dans cette étude. Une augmentation des résistances spécifiques des dépôts est observée en présence de smectite pour toutes les matières organiques.

Tableau 4.7: Performances de filtration des différentes suspensions.

	[MO] (mgC.L ⁻¹)	Rétention (%)	J/J ₀ final	Résistance spécifique du dépôt (m.kg ⁻¹)*	Résistance spécifique du dépôt (m.kg ⁻¹)**
AH + smectite	1,7	53	0,25	5,91.10 ¹⁶	5,30.10 ¹⁴
HPO Gartempe + smectite	2,0	6	0,38	3,33.10 ¹⁷	3,73.10 ¹⁴
Colloïde Gartempe + smectite	1,9	23	0,23	1,52.10 ¹⁷	6,74.10 ¹⁴
HPO effl. secon. + smectite	2,0	/	0,50	/	/
Colloïde effl. Secon. + smectite	1,3	50	0,40	4,89.10 ¹⁶	3,73.10 ¹⁴

* Calculées avec la concentration en MO

** Calculées avec la concentration en particules

4.3.2.2. Influence de la pression

Cette partie est consacrée à l'influence de la pression sur la filtration des suspensions de matières organiques en présence de smectite. Les filtrations ont été réalisées à des pressions comprises entre 0,5 et 1,5 bars.

Le tableau 4.8 regroupe les performances de filtration des suspensions de MO en présence de smectite aux différentes pressions appliquées. L'augmentation de la pression n'engendre pas de modification significative de la chute de flux pour la suspension acide humique/smectite. La chute de flux finale est de 75% à 0,5 bar et 81% à 1,5 bars. Ceci peut s'expliquer par le colmatage important observé dès 0,5 bar.

Pour la suspension colloïde Gartempe/smectite, une augmentation du colmatage de 10% est observée lorsque la pression passe de 0,5 à 1,5 bar. Les rétentions en carbone sont proches quelle que soit la pression à 20±7%. Les résultats de la suspension colloïde effluent secondaire/smectite montrent une augmentation de la chute de flux avec l'augmentation de la pression. La valeur de J/J₀ diminue de 0,40 à 0,5 bar à 0,16 à 1,5 bars pour un volume filtré de 0,24 m³.m⁻². L'effet de la pression est plus marquée pour cette suspension car la chute de flux

à 0,5 bar est plus faible que pour les suspensions colloïdes Gartempe/smectite et acides humiques/smectite. En effet, sur l'ensemble des filtrations réalisées dans cette étude, le colmatage final atteint à $0,24 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ n'a jamais dépassé 80%. Ce phénomène peut être expliqué soit par les caractéristiques des membranes (trop compactées à 1,5 bars) soit par la configuration du système de filtration composé d'une cellule Amicon de 50 mL sans agitation.

Les résistances spécifiques des dépôts et les facteurs de compressibilité ont été calculés et sont présentés dans le tableau 4.8.

Le tableau 4.8 montre que l'augmentation de la pression provoque une augmentation des résistances des dépôts quelle que soit la suspension. Les résistances spécifiques de la suspension AH/smectite augmentent par exemple de $5,30 \cdot 10^{14}$ à $1,05 \cdot 10^{15} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ entre 0,5 et 1,5 bars en considérant la smectite comme matériau de référence pour les calculs. Les facteurs de compressibilité sont compris entre 0,63 et 0,76 pour les suspensions AH/smectite et colloïdes Gartempe/smectite quel que soit le matériau de référence utilisé. Ces valeurs sont comprises entre les facteurs de compressibilité des MO et de la smectite indiquant que quelques $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de MO peuvent influencer les propriétés d'un dépôt d'argile. Cette constatation a été observée par Le-Clech et al. (2007), qui ont montré que la présence de bentonite augmentait le facteur de compressibilité d'une solution d'alginate.

La filtration des suspensions de colloïdes de l'effluent secondaire/smectite conduit à une variation de la résistance spécifique de $3,74 \cdot 10^{14}$ à $1,14 \cdot 10^{15} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ entre 0,5 et 1,5 bars, traduisant une forte influence de la pression sur ces dépôts. Par conséquent, les dépôts sont extrêmement compressibles avec des coefficients de compressibilité similaire à celui de la smectite ce qui semblerait indiquer que les interactions entre la smectite et les colloïdes d'effluent secondaire sont plus faibles qu'avec les MO à caractère plus humique. Des résultats similaires avaient été constatés avec la kaolinite pour cette même fraction de MO.

Tableau 4.8: Performances de filtration des différentes suspensions.

	Pression (bar)	[MO] (mgC.L ⁻¹)	Rétention (%)	J/J0 final	Résistance spécifique du dépôt (m.kg ⁻¹)*	Facteur de compressibilité	Résistance spécifique du dépôt (m.kg ⁻¹)**	Facteur de compressibilité
AH + smectite	0,5	1,7	53	0,25	5,91.10 ¹⁶	0,65	5,30.10 ¹⁴	0,64
	1	1,8	47	0,24	1,09.10 ¹⁷		9,15.10 ¹⁴	
	1,5	1,7	51	0,19	1,17.10 ¹⁷		1,05.10 ¹⁵	
HPO Gartempe + smectite	0,5	2,0	6	0,38	3,33.10 ¹⁷	-	3,73.10 ¹⁴	-
	1	1,9	/	0,35	/		/	
	1,5	1,9	2	0,22	3,17.10 ¹⁸		9,19.10 ¹⁴	
Colloïde Gartempe + smectite	0,5	1,9	23	0,23	1,52.10 ¹⁷	0,63	6,74.10 ¹⁴	0,76
	1	1,9	12	0,20	3,15.10 ¹⁷		1,20.10 ¹⁵	
	1,5	2,1	25	0,13	2,88.10 ¹⁷		1,53.10 ¹⁵	
Colloïde effl. secon + smectite	0,5	1,3	59	0,40	4,89.10 ¹⁶	1,4	3,73.10 ¹⁴	1,04
	1	1,3	48	0,23	1,38.10 ¹⁷		8,57.10 ¹⁴	
	1,5	1,1	47	0,16	2,25.10 ¹⁷		1,14.10 ¹⁵	

En suivant la même méthodologie que pour la partie filtration de MO en présence de kaolinite, les flux normalisés J/J_0 théoriques calculés à partir de la loi des résistances en série ont été tracés (Figures 4.10 à 4.12) et comparés à ceux obtenus par nos expériences pour mettre en évidence un effet de synergie éventuel.

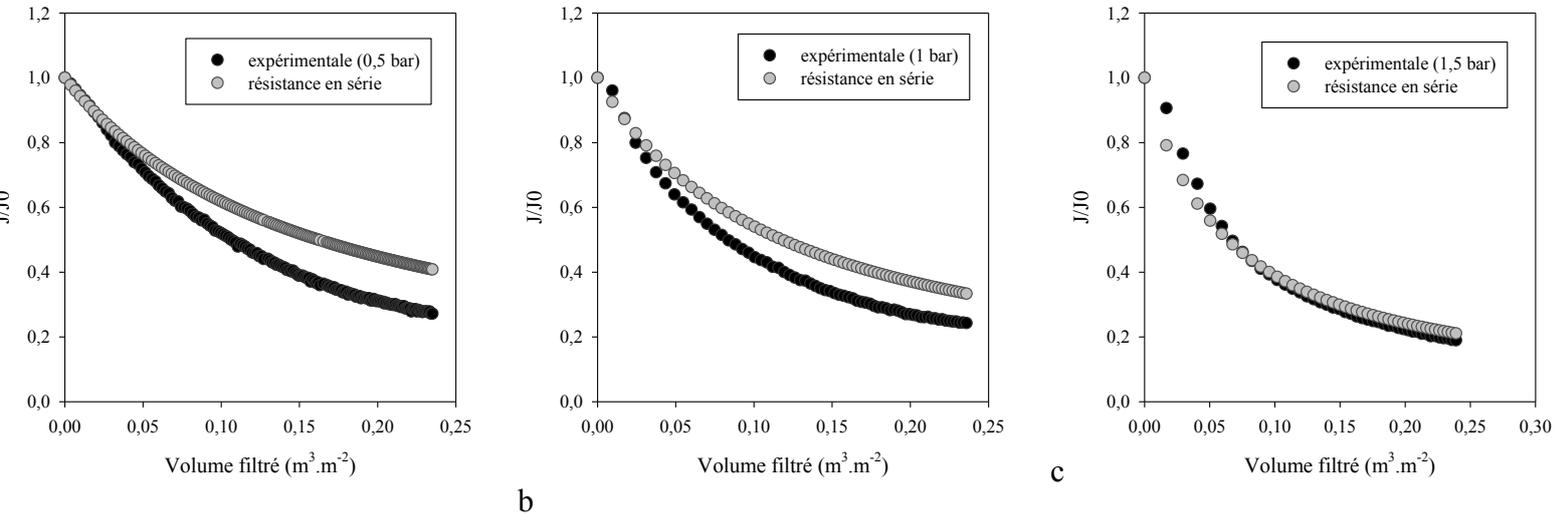


Figure 4.10: Chutes de flux expérimentales et calculés à partir des résistances en série pour les filtrations des suspensions d'acide humique en présence de smectite respectivement à 0,5, 1 et 1,5 bar ($[\text{MO}] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[\text{smectite}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).

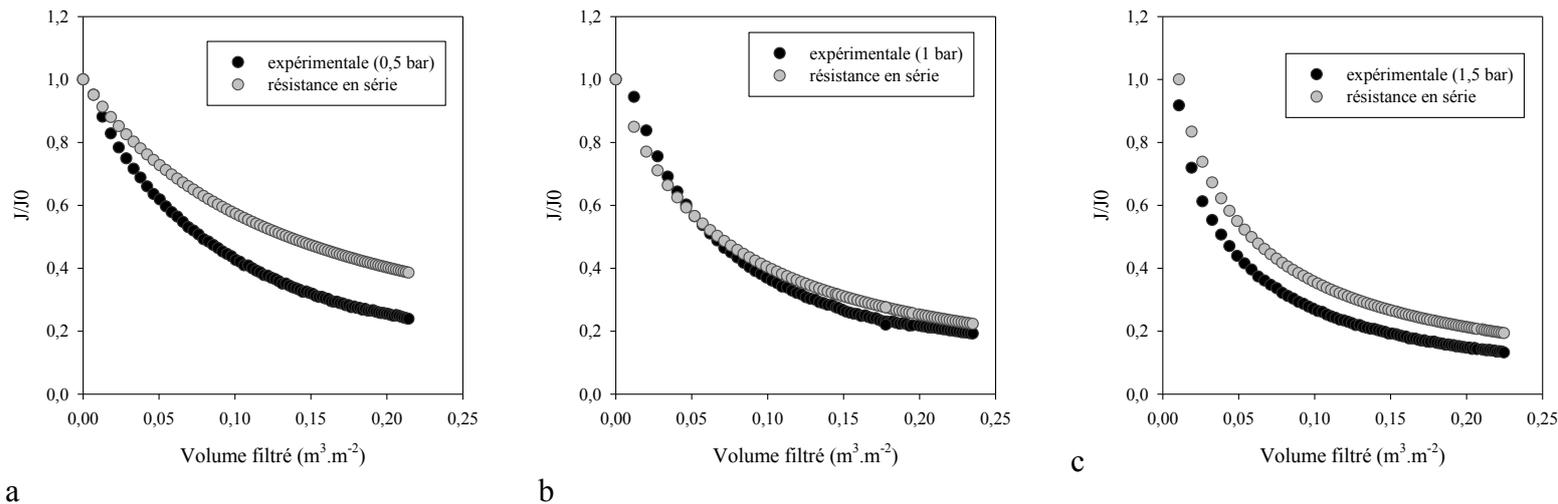


Figure 4.11: Chutes de flux expérimentales et calculées à partir des résistances en série pour les filtrations des suspensions de colloïdes de la Gartempe en présence de smectite respectivement à 0,5, 1 et 1,5 bar ($[\text{MO}] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[\text{smectite}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).

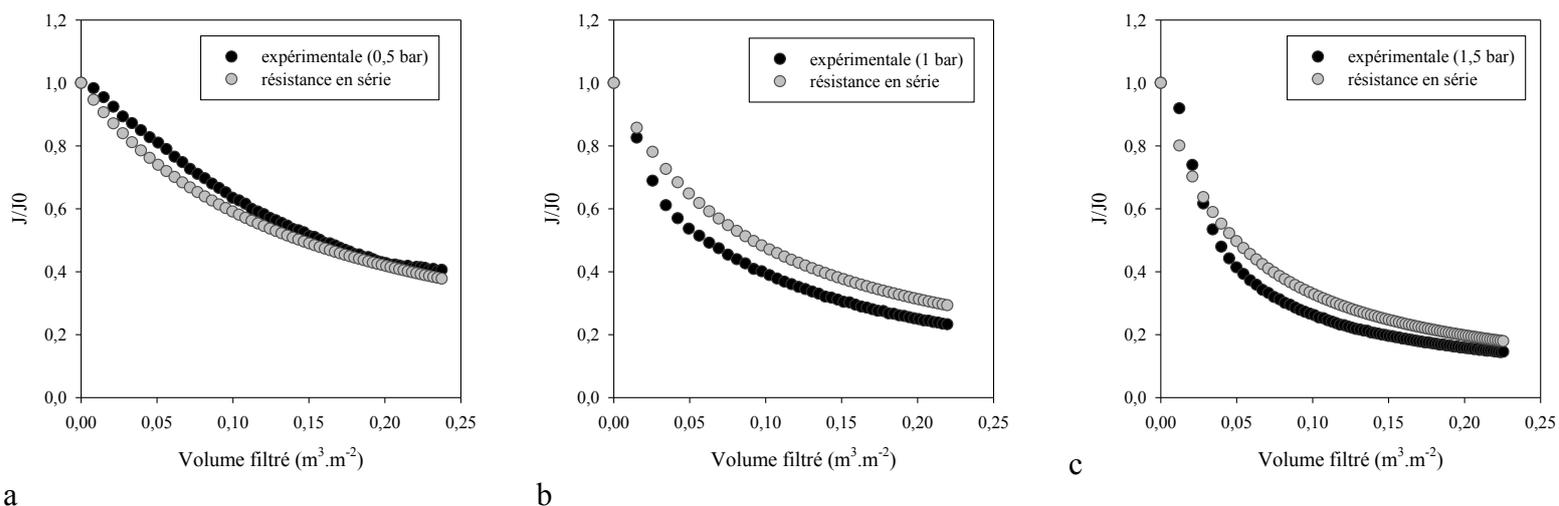


Figure 4.12: Chutes de flux expérimentales et calculées à partir des résistances en série pour les filtrations des suspensions de colloïdes de l'effluent secondaire en présence de smectite respectivement à 0,5, 1 et 1,5 bar ($[\text{MO}] = 2 \text{ mgC.L}^{-1}$, $[\text{smectite}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).

Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 représentent les chutes de flux normalisées expérimentales et calculées à partir de l'équation 4.7 pour chaque mélange de MO/smectite en fonction de la pression.

Un écart supérieur à 5% entre les chutes de flux expérimentales et calculées sera considéré comme un effet de synergie (Tableau 4.9).

Les résultats montrent que pour la plupart des conditions, les résultats peuvent être expliqués par la loi des résistances en série avec des différences entre les valeurs expérimentales et théoriques inférieures ou égales à 5%.

Des écarts supérieurs à 10% ont été observés pour une pression de 0,5 bar pour la suspension acide humique/smectite et la suspension colloïdes Gartempe /smectite suggérant un effet de synergie entre la smectite et les matières organiques pour expliquer les chutes de flux observées.

Ces résultats montrent donc que même si le colmatage est important lors de la filtration d'une suspension de MO et smectite, il n'est pas lié dans la plupart des cas à un effet de synergie mais s'explique par l'addition des résistances des MO et des particules de smectite (Tableau 4.9). L'effet de synergie serait plus significatif pour les plus faibles pressions.

Tableau 4.9: Ecart observé entre les J/J_0 expérimentales et calculées pour les suspensions en présence de smectite.

Suspensions	0,5 bar	1 bar	1,5 bars
Acide humique/smectite	13%	9%	2%
Colloïde de Gartempe/ smectite	15%	3%	5%
Colloïde d'effluent secondaire/smectite	0%	5%	3%

4.3.2.3. Conclusion intermédiaire

Les résultats obtenus avec les suspensions mixtes de smectite/MO ont montré que :

- Les rétentions de MO ne sont pas significativement impactées par la présence de smectite,
- la compressibilité des dépôts augmente, se rapprochant de la compressibilité du dépôt de smectite,
- dans la plupart des cas, les filtrations pouvaient être modélisées par la loi des résistances en série,
- des effets de synergie ont été observés seulement pour une pression de 0,5 bar.

4.3.3. Comparaison des résultats selon les particules d'argile étudiées

Les résultats obtenus lors des filtrations de matières organiques en présence de kaolinite ou de smectite ont montré dans certains cas un effet de synergie, confirmé par la comparaison des chutes de flux expérimentales et théoriques calculées à partir de la loi des résistances en série. Ces effets sont plus ou moins importants selon les suspensions (type d'argile et de MO) et selon les conditions opératoires (pression transmembranaire). Le tableau 4.10 récapitule les cas où des effets de synergie ont été observés.

Tableau 4.10: Récapitulatif des effets de synergie observés ou pas selon les suspensions et les pressions.

Suspensions	0,5 bar	1 bar	1,5 bars
Acide humique/kaolinite			
Colloïde de Gartempe/kaolinite			
Colloïde d'effluent secondaire/kaolinite			
Acide humique/smectite			
Colloïde de Gartempe/ smectite			
Colloïde d'effluent Secondaire/smectite			

Des tendances ont pu être observées en fonction de la pression. Ainsi, l'effet de synergie est d'autant plus important lorsque la pression augmente en présence de kaolinite alors que l'inverse a été observé en présence de smectite. Cette différence de comportement peut être expliquée par les caractéristiques des argiles, et notamment le facteur de compressibilité. La smectite induit des dépôts fortement compressibles (facteur de compressibilité supérieur à 1) alors que ceux de kaolinite sont incompressibles. Ainsi, les effets de synergie seraient liés à la compressibilité des dépôts particuliers.

Les résultats présentés dans cette étude confirment les tendances observées dans la littérature et la complexité des phénomènes présents lors de la filtration de suspensions mixtes. En effet, des comportements très différents peuvent être observés suivant les caractéristiques des dépôts particuliers (non ou extrêmement compressibles) et des matières organiques.

4.4. Développement d'un modèle de prédiction pour des suspensions mixtes

Les résultats présentés dans les parties 4.3.1 et 4.3.2 ont montré qu'un effet de synergie pouvait exister entre des matières organiques et des particules d'argile. Cet effet de synergie se traduit par une résistance supérieure à la somme des résistances en série. La modélisation par la loi classique de la résistance en série ne permet donc pas de prédire la chute de flux réelle dans ces conditions. De plus, aucune adsorption significative des MO par les argiles n'a été observée. Dans la littérature, les études réalisées sur la compréhension des phénomènes observés lors de la filtration de suspension mixte n'ont pas permis de décrire clairement les phénomènes. Certaines études évoquent l'adsorption des MO sur les argiles (Jermann et al., 2008), d'autres considèrent des modifications de la structure du dépôt (Taheri et al., 2013). De

plus, les modèles de prédiction décrits dans la littérature (voir partie 1.3.3.2) s'appliquent essentiellement à la filtration d'un composé seul. Comme indiqué précédemment (Partie 4.3.1.1), ces modèles sont difficilement applicables aux suspensions mixtes.

Kuberkar et Davis, 2000 ont proposé un modèle pour la filtration de solutions comportant des petites et des grosses particules. Le modèle de Kuberkar et Davis (2000) est basé sur le principe suivant : les petites particules (i.e. colloïdes de matières organiques) provoquent un colmatage interne de la membrane par blocage de pore. A l'inverse, les grosses particules (comme les argiles) sont retenues à la surface de la membrane et forment un dépôt à la surface.

Lorsque les deux types de particules sont filtrés simultanément, les grosses particules forment une « seconde membrane » qui va alors préfiltrer ou tamiser les plus petites limitant le colmatage des pores de la membrane par ces petites particules. La figure 4.13 illustre ce phénomène.

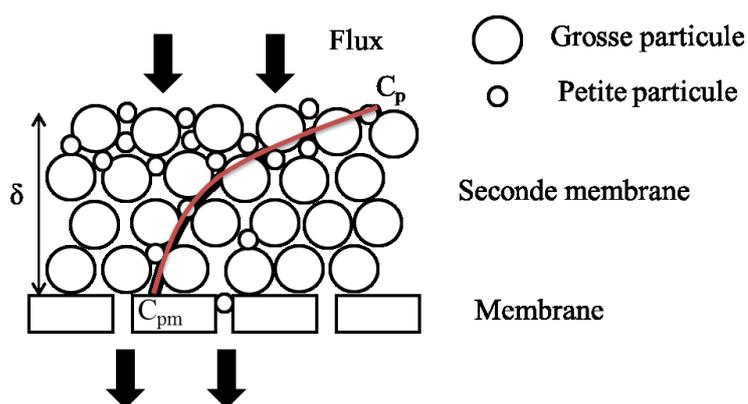


Figure 4.13 : Représentation d'un dépôt de grosses particules limitant le colmatage de la membrane par les petites particules (inspiré de Kuberkar et Davis, 2000). La courbe rouge représente la diminution de la concentration de petites particules suivant l'épaisseur du dépôt.

Ce modèle est basé sur la loi des résistances en série avec l'apparition d'un terme γ traduisant le phénomène de préfiltration des petites particules par la « seconde membrane » formée de grosses particules.

La suite de ce chapitre porte dans un premier temps sur la description de la démarche permettant d'aboutir au modèle phénoménologique décrivant les effets de synergie et deuxièmement à son application sur les données expérimentales obtenues dans cette étude.

4.4.1. Construction du modèle

La démarche mathématique décrit d'abord la filtration de petites particules, puis des grosses particules et enfin la filtration du mélange de particules.

Filtration de « petites » particules

Dans un premier temps, seule la présence de petites particules est considérée. Le colmatage initial est dominé par le colmatage interne (blocage de pores) de la membrane qui est décrit par le modèle de blocage de pores (Hermans et Bredee, 1936) pour lequel la fraction de pores (f_b) bloqués est proportionnelle au volume filtré comme décrit dans l'équation 4.8 (Hermans et Bredee, 1936) :

$$f_b = \beta \times C_p \times V \quad \text{Equation 4.8}$$

avec f_b : fraction de pores bloqués ; β : constante de blocage de pore ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) ; C_p : concentration dans l'alimentation en petites particules ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) ; V : volume filtré ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$)

Le flux du perméat s'exprime alors suivant l'équation 4.9 dans laquelle la fraction de pores bloqués intervient

$$J = \frac{dV}{dt} = (1 - f_b) \times J_0 \quad \text{Equation 4.9}$$

Filtration des « grosses » particules

La filtration est effectuée avec seulement des grosses particules. En considérant la loi de formation du dépôt, la résistance totale est alors égale à l'équation x sachant que la résistance du dépôt augmente avec la concentration de particules présente dans le dépôt (Equation 4.10) (Davis et Grant, 1992)

$$R_t = R_0 + R_c \quad \text{Equation 4.10}$$

Avec R_t , R_0 et R_c respectivement la résistance totale, la résistance initiale de la membrane et la résistance du dépôt (m^{-1})

$$R_c = \alpha \times C_g \times V \quad \text{Equation 4.11}$$

Avec C_g : concentration dans l'alimentation en grosses particules (kg.m^{-3}) ; α : résistance spécifique du dépôt (m.kg^{-1}) et V : le volume filtré spécifique ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}$)

Le flux de perméat est alors exprimé suivant l'équation 4.12 :

$$J = \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu \times (R_0 + R_c)} = \frac{J_0}{1 + (\alpha \times C_g \times V) / R_0} \quad \text{Equation 4.12}$$

Avec μ : la viscosité (Pa.s^{-1})

Filtration d'un mélange de petites et grosses particules

Dans le cas d'une filtration mixte, c'est-à-dire à la fois constituée de petites et grosses particules, la formation du dépôt et le blocage de pores sont tous les deux présents engendrant une augmentation de la résistance totale. Cependant, le dépôt formé par les grosses particules va permettre de préfiltrer les plus petites et réduire ainsi le blocage de pore de la membrane. A l'instant initial la résistance de la membrane est égale à R_0 mais va augmenter au cours du temps puisque les pores de la membrane vont être bloqués par les petites particules. La résistance de la membrane est alors décrite par l'équation 4.13

$$R_m = \frac{R_0}{1 - f_b} \quad \text{Equation 4.13}$$

De plus, sachant que la vitesse à laquelle les pores se bloquent est proportionnelle au flux et à la concentration de petites particules qui atteignent la membrane (C_{pm}) (Kuberkar et Davis, 2000), il vient que (Equation 4.14) :

$$\frac{df_b}{dt} = \beta \times C_{pm} \times \frac{dV}{dt} = \beta \times C_{pm} \times J \quad \text{Equation 4.14}$$

Avec C_{pm} , la concentration de petites particules atteignant la membrane. D'après Kuberkar et Davis (2000) la concentration de petites particules responsable du blocage de pore diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt formé par les grosses particules servant de préfiltre. Celle-ci peut ainsi être exprimée selon l'équation 4.15 :

$$C_{pm} = C_p \times \exp(-\gamma \times \delta) = C_p \times \exp\left(\frac{-\gamma \times C_g \times V}{\rho_c}\right) \quad \text{Equation 4.15}$$

Avec δ : l'épaisseur du dépôt formée par les grosses particules (m^{-1}); γ : fraction de particules supprimées par unité de profondeur de préfiltre (m^{-1}); ρ_c : masse volumique des grosses particules ($kg.m^{-3}$)

Ce paramètre γ est similaire au coefficient de filtration utilisé pour décrire les phénomènes de rétention en filtration en profondeur. Le coefficient de filtration correspond à la densité de probabilité de capture d'une particule par unité de profondeur du milieu poreux (Leclerc, 1998).

Ainsi, l'intégration de l'équation 4.14 (en considérant $f_b = 0$ pour $V = 0 \text{ m}^3.m^{-2}$) et la combinaison avec l'équation 4.15 permet d'exprimer la fraction de pores bloqués (f_b) en fonction du volume filtré et l'épaisseur du dépôt de particules (Equation 4.16) :

$$f_b = \frac{\beta \times C_p \times \rho_c}{\gamma \times C_l} \times [1 - \exp(\frac{-\gamma \times C_g \times V}{\rho_c})] \quad \text{Equation 4.16}$$

Ainsi, l'étude de Kuberkar et Davis (2000) montre que la présence de « grosses » particules formant un dépôt à la surface d'une membrane permet de réduire le blocage de pore par effet de « tamisage ».

Cependant, le modèle développé dans leur étude, ne prend pas en compte l'effet des « petites » particules retenues par le dépôt de « grosses » particules sur le flux de perméat.

En effet, ils considèrent que les « petites » particules ne provoquent seulement qu'un blocage des pores et que les « petites » particules retenues par les « grosses » particules n'ont aucune influence sur la résistance du dépôt de filtration.

Ainsi, comme démontré dans le Chapitre 3, les matières organiques sont à la fois responsable du blocage des pores de la membrane (dans les premiers instants de la filtration) et de la formation d'un dépôt. Les matières organiques modifient également les caractéristiques du dépôt comme la compressibilité.

Le modèle développé dans cette étude a pour but de décrire ainsi la modification du phénomène de blocage de pore par les particules d'argiles (« grosses » particules) à l'aide du modèle de Kuberkar et Davis (2000) et la formation des dépôts de filtration. Ainsi, en combinant la loi des résistances en série aux phénomènes de blocage de pore (décrit par l'équation 4.16), il vient (Equation 4.17) :

$$R_t = \frac{R_m}{1-f_b} + R_g + R_p \quad \text{Equation 4.17}$$

Avec $R_g = \alpha_g \times C_g \times V$ et $R_p = \alpha_p \times C_p \times V$

α_g, α_p : respectivement les résistances spécifiques des « grosses » particules et « petites » particules en $m.kg^{-1}$.

C_g, C_p : respectivement la concentration des grosses et petites particules en $kg.m^{-3}$

Le flux normalisé J/J_0 décrit à partir de la loi des résistances en série s'exprime selon l'équation 4.18 :

$$\frac{J}{J_0} = \frac{R_m}{\frac{R_m}{\left(1 - \frac{\beta \times C_p \times \rho_c}{\gamma \times C_l} \times [1 - \exp\left(\frac{-\gamma \times C_g \times V}{\rho_c}\right)]\right)} + \alpha_g \times C_g \times V + \alpha_p \times C_p \times V} \quad \text{Equation 4.18}$$

L'équation 4.18 prédit la filtration d'une suspension mixte. Elle comporte trois termes liés aux résistances de la membrane, des « petites » particules et des « grosses » particules. La figure 4.9 représente l'évolution de chaque résistance en fonction du volume filtré pour les conditions suivantes :

Pour les grosses particules : $C_g = 0,1 \text{ kg.m}^{-3}$, $\alpha_g = 1,46.10^{13} \text{ m.kg}^{-1}$, $\rho_c = 2025 \text{ kg.m}^{-3}$

Pour les petites molécules : $C_p = 0,02 \text{ kg.m}^{-3}$, $\alpha_p = 1,85.10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$

Pour la membrane : $R_m = 5,25.10^{12} \text{ m}^{-1}$,

Sachant que $R_{arg} = \alpha_g \times C_g \times V$

$R_{MO} = \alpha_p \times C_p \times V$

$$R_m/(1-f_b) = \frac{R_m}{\left(1 - \frac{\beta \times C_p \times \rho_c}{\gamma \times C_l} \times [1 - \exp\left(\frac{-\gamma \times C_g \times V}{\rho_c}\right)]\right)}$$

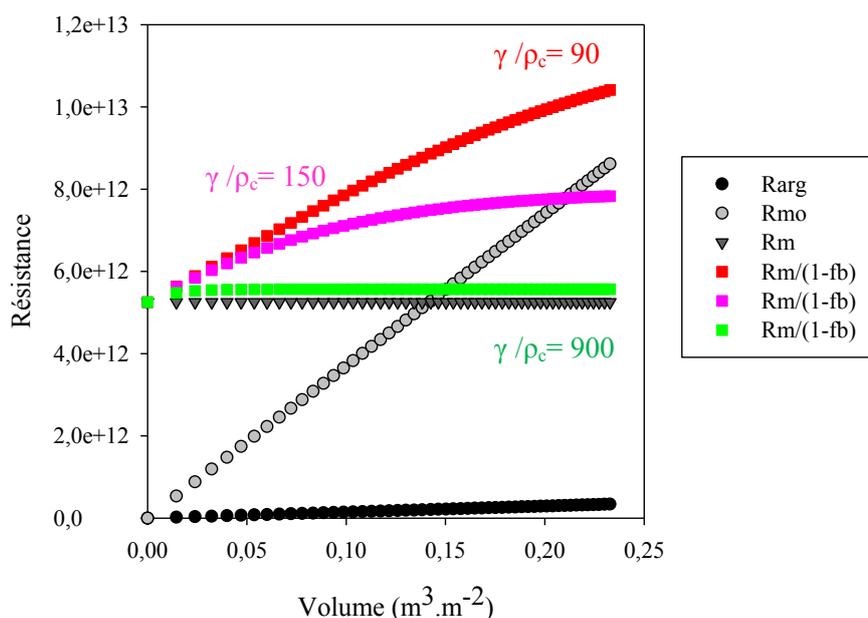


Figure 4.14: Evolution des différentes résistances hydrauliques lors de la filtration d'une suspension mixte avec effet de synergie en fonction du volume filtré. Trois valeurs de γ/ρ_c ont été choisies : 90, 150 et 900 m^{-1} .

La figure 4.14 montre que dans les premiers instants les résistances des dépôts des grosses et petites particules sont négligeables par rapport à celle de la membrane. Les conditions choisies pour cette simulation montrent que la résistance du dépôt de grosses particules (en noir sur la Figure 4.14) reste négligeable tout au long de la filtration. Inversement, la résistance du dépôt de petites particules croît linéairement pour atteindre en fin de filtration une valeur supérieure à $8 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$, supérieure à la résistance de la membrane initiale (R_m).

La différence entre les courbes R_m et $R_m/(1-f_b)$ traduit l'effet de synergie. L'effet de synergie sera d'autant plus élevé que cette différence sera grande. Afin de montrer l'influence du paramètre γ/ρ_c , le terme $R_m/(1-f_b)$ a été tracé en fonction de trois valeurs de γ/ρ_c : 90, 150 et 900 m^{-1} sur la Figure 4.9. Le terme $R_m/(1-f_b)$ augmente dans les premiers instants de la filtration et tend à se stabiliser durant la filtration. La stabilisation de cette résistance montre que suivant les caractéristiques du dépôt (γ/ρ_c) le blocage de pore de la membrane par les petites particules est plus moins influencé par l'épaisseur du dépôt des « grosses » particules. Lorsque ce paramètre augmente, c'est-à-dire que γ augmente (ρ_c est constant dans cette simulation), la différence entre R_m et $R_m/(1-f_b)$ diminue puisque f_b va tendre vers 0 et ainsi être négligeable.

Cette simulation montre que lorsque le terme γ augmente les effets de synergie diminuent. En d'autres termes, si γ est très grand, le dépôt de « grosse » particules présente une forte densité de probabilité de capture des « petites » particules ce qui réduit le blocage de pore de la membrane et conduit à la formation d'un dépôt mixte de « petites » et « grosses » particules. Dans un tel cas, la filtration peut être décrite par la loi des résistances en série. Inversement, si γ est très petit, les « grosses » particules n'ont aucune influence sur les mécanismes de colmatage des « petites » particules et le comportement en filtration sera similaire à la filtration de petites particules seules (blocage de pores, dans les premiers instants, suivi de la formation d'un dépôt de « petites » particules) avec la formation d'un dépôt de « grosses » particules.

Le principal avantage de ce modèle est qu'il utilise les paramètres obtenus lors de la filtration des suspensions filtrées seules. En effet, il fait intervenir le terme de blocage de pore des « petites » particules (i.e. matières organiques) et les résistances spécifiques des deux composés constituant la suspension mixte.

4.4.2. Application du modèle

Ce modèle a été appliqué aux filtrations pour lesquelles un effet de synergie a été décrit (Tableau 4.10).

Les « petites » particules correspondent aux matières organiques étudiées : acides humiques, colloïdes de la Gartempe et de l'effluent secondaire. Les « grosses » particules correspondent aux particules d'argiles : kaolinite et smectite.

L'application de modèle a été réalisée dans les conditions suivantes :

Le paramètre β est celui indiqué dans le tableau 3.10 (Partie 3.2.3.) calculé pour les solutions de MO seules

La concentration C_p est la concentration en MO mesurée dans les alimentations des suspensions mixtes

Les résistances α_g et α_p correspondent aux résistances calculées à partir des concentrations d'alimentation en matière organique ou en particule. En effet, comme expliqué dans la partie 4.3.1.2 ce choix permet de s'abstenir des écarts observés sur les rétentions même s'il est plus réaliste de ne prendre en compte que les particules responsables du colmatage et donc étant retenues.

La modélisation a été effectuée à l'aide du logiciel Qti-Plot afin d'obtenir les valeurs du paramètre γ/ρ_c . Pour calculer la valeur de γ seule, les valeurs des masses volumiques des dépôts d'argiles sont celles calculées dans la partie 4.1 et présentées dans le tableau 4.2.

Dans un premier temps le modèle a été appliqué aux filtrations des suspensions en présence de la kaolinite où d'importants effets de synergie ont été observés. Le tableau 4.11 présente les valeurs des paramètres γ / ρ_c et γ et les comparaisons des chutes de flux sont présentées sur la figure 4.15.

Les valeurs de γ / ρ_c varient entre 13 et 142 kg.m^{-2} . Les valeurs les plus faibles sont obtenues pour les filtrations réalisées à 0,5 bar pour les colloïdes d'effluent secondaire ($13 \pm 4 \text{ kg.m}^{-2}$).

Les valeurs de γ / ρ_c obtenues pour nos filtrations sont 10 fois supérieures à celles obtenues par Kuberkar et Davis (2002) lors de la filtration de particules de BSA et de levure.

Le tableau 4.11 indique pour les suspensions acide humique/kaolinite des valeurs de 111 et 142 kg.m^{-2} pour des pressions respectives de 1 et 1,5 bars.

Pour les suspensions colloïdes de Gartempe/kaolinite, les valeurs de γ / ρ_c augmentent de 20 kg.m^{-2} à 0,5 bar à 88 kg.m^{-2} à 1,5 bars.

Pour la suspension colloïde d'effluent secondaire/kaolinite, une seule condition engendrait un effet de synergie à une pression de 0,5 bar. La valeur du rapport γ / ρ_c obtenue par la modélisation est de 13 kg.m^{-2} .

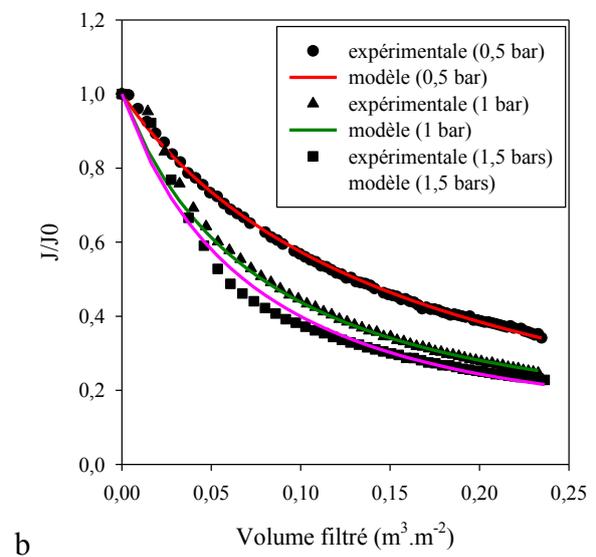
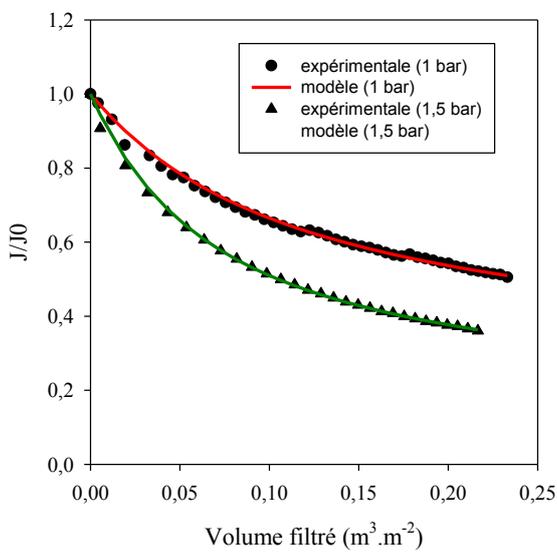
Les résultats obtenues pour les suspensions AH/kaolinite et colloïde de Gartempe/kaolinite montrent que le rapport γ / ρ_c a tendance à augmenter avec la pression. Cette tendance n'a pas été observée pour la suspension colloïde effluent secondaire/kaolinite.

Lorsque la pression augmente, la capture des matières organiques par la « seconde membrane » formée par les particules de kaolinite augmente et diminuant par conséquent le blocage de pores de la membrane. Comme expliqué sur la figure 4.14, lorsque γ / ρ_c augmente, la résistance totale diminue pour atteindre celle calculée à partir des résistances en série. Ainsi, plus γ / ρ_c est grand moins l'effet de synergie sera important.

Le tableau 4.11 indique également les valeurs de γ . Cependant, l'exploitation des résultats a été effectuée avec le rapport γ / ρ_c car de nombreuses hypothèses rentrent dans le calcul des valeurs de la masse volumique, notamment sur la forme des particules. Afin d'obtenir des valeurs plus précises et réalistes, la possibilité de mesurer directement la porosité du dépôt (Mendret, 2007) et donc la masse volumique du dépôt correspondante permettrait d'obtenir des valeurs de γ plus justes.

Tableau 4.11: Valeurs du rapport γ / ρ_c et de γ pour les suspensions de kaolinite et MO.

		γ / ρ_c (kg.m ⁻²)	γ (m ⁻¹)
AH + kaolinite	1	111 ± 2	19809
	1,5	142 ± 2	287550
Colloïde Gartempe + kaolinite	0,5	20 ± 1	38660
	1	75 ± 3	128925
	1,5	88 ± 2	178200
Colloïde effluent secondaire + kaolinite	0,5	13 ± 4	25129



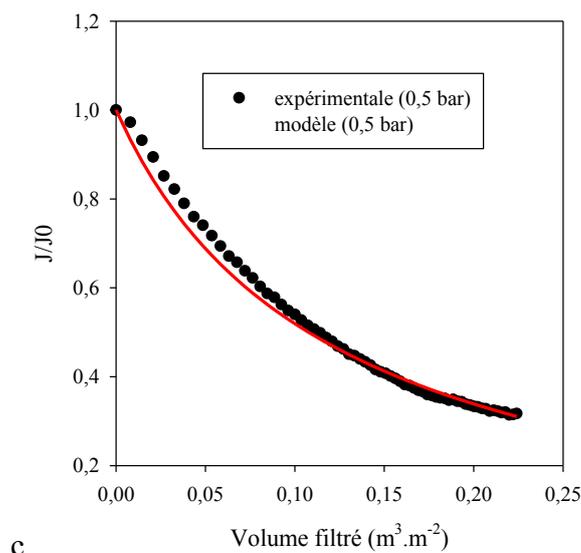


Figure 4.15: Comparaison des chutes de flux normalisées expérimentales et calculées à partir du modèle pour les suspensions acide humique/kaolinite (a), colloïde de Gartempe/kaolinite (b) et colloïde d'effluent secondaire/kaolinite (c).

Pour les suspensions contenant des particules de smectite, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.12 et les chutes de flux obtenues à partir du modèle confrontées aux données expérimentales sont présentées sur la figure 4.16.

Tableau 4.12: Valeurs du rapport γ / ρ_c et de γ pour les suspensions de smectite et de MO

	Pression (bar)	γ / ρ_c (kg.m ⁻²)	γ (m ⁻¹)
AH + smectite	0,5	$10^{-9} \pm 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
	1	36 ± 2	70344
Colloïde Gartempe + smectite	0,5	$10^{-9} \pm 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$

Seulement trois suspensions contenant des particules de smectite ont montré un effet de synergie. Le tableau 4.12 indique des valeurs très faibles pour le rapport γ / ρ_c pour les suspensions à 0,5 bar. Du fait du faible nombre de condition expérimentale présentant un effet de synergie, il est difficile d'exploiter ces valeurs. Néanmoins, une faible valeur du rapport γ / ρ_c indique que la chute de flux expérimentale est très supérieure à celle obtenue par le modèle des résistances en série. De la même manière, ces résultats semblent montrer que lorsque la pression transmembranaire augmente, les effets de synergie diminuent et donc le rapport γ / ρ_c augmente.

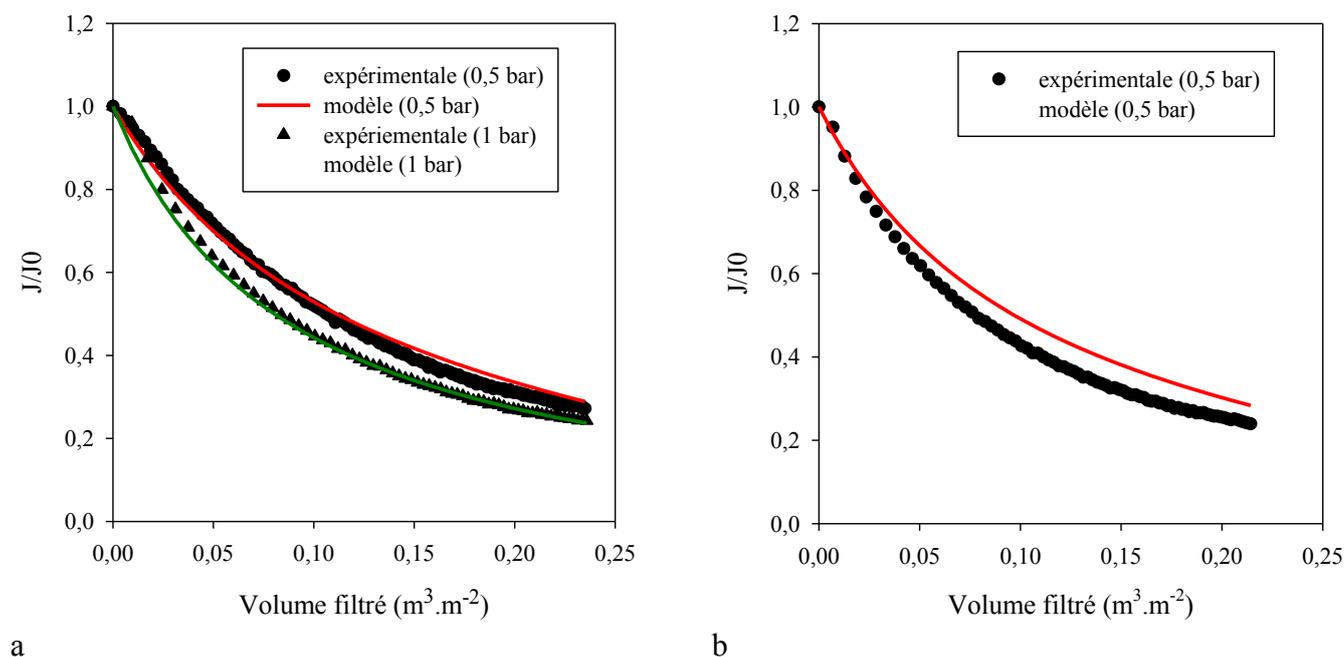


Figure 4.16: Comparaison des chutes de flux normalisées expérimentales et calculées à partir du modèle pour les suspensions AH/smectite (a), colloïde de Gartempe/smectite (b).

4.5. Conclusion

La présence de kaolinite entraîne pour une pression de 0,5 bar une augmentation du colmatage des colloïdes. De plus, les rétentions en carbone des MO ne sont pas significativement impactées par la kaolinite. Sous l'effet de la pression, des augmentations de colmatage sont observées pour les acides humiques et colloïdes de Gartempe. La compressibilité du dépôt en présence de kaolinite augmente pour les acides humiques mais diminue pour les deux fractions colloïdales.

En présence de smectite, des effets de synergie sont essentiellement observés à 0,5 bar pour les acides humiques et les colloïdes de Gartempe. Les facteurs de compressibilités augmentent se rapprochant de la compressibilité du dépôt de smectite seule.

Le modèle a permis une bonne prédiction des filtrations où un effet de synergie a été constaté. Ainsi, il a été observé que lorsque la pression augmente, le terme γ / ρ_c augmente ce qui signifie une diminution des effets de synergie. Des expériences complémentaires réalisées par exemple pour différents ratios MO/argiles ou avec des suspensions de composés « modèles » sphériques (e.g. latex ou mélamine) permettraient de vérifier la robustesse du modèle.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de cette thèse a été d'étudier et de modéliser le colmatage des membranes d'ultrafiltration par des suspensions mixtes, composés de matières organiques et de particules minérales. Les données obtenues ont permis de mieux comprendre les phénomènes observés lors de la filtration de ces suspensions.

Extraction et caractérisation des matières organiques

Dans une première partie, les extractions de matières organiques de l'eau de surface de la rivière Gartempe et de l'effluent secondaire de la station d'épuration de la ville de Chasseneuil-du-Poitou ont été effectuées. Une proportion plus importante de colloïdes a été retrouvée dans l'effluent secondaire comparativement à l'eau de la Gartempe où la fraction hydrophobe est la plus abondante, confirmant le caractère humique des matières organiques de cette rivière. La caractérisation des fractions hydrophobe (HPO), transphilique (TPI) et colloïdale a montré des différences selon la provenance de l'eau. Les fractions de l'effluent secondaire se caractérisent par la présence de marqueurs protéiques et polysaccharidiques provenant de la biomasse bactérienne contrairement à la Gartempe et aux acides humiques, plus riches en marqueurs de type ligno-cellulosiques. Ainsi, les matières organiques de l'effluent secondaire ont un caractère aromatique beaucoup moins marquées que celles de la Gartempe.

Rôle des fractions de matière organique dans le colmatage d'une membrane d'ultrafiltration

Par la suite, les pouvoirs colmatant des acides humiques et des fractions HPO et colloïdes ont été évalués par des tests de filtration frontale sur une membrane d'ultrafiltration en PES (10 nm). Les filtrations ont montré que les fractions HPO quelles que soient l'origine et la pression transmembranaire ne provoquaient pas de colmatage. Le pouvoir colmatant le plus fort a été obtenu avec les fractions colloïdales de la Gartempe et de l'effluent secondaire. Les chutes de flux pour ces deux fractions étaient du même ordre de grandeur malgré des empreintes moléculaires très différentes. La variation de la quantité de matière organique en suspension (de 1 à 4 mgC L⁻¹) a montré peu d'influence sur le pouvoir colmatant (blocage de pore, résistances spécifiques et rétention). A l'inverse, les résultats montrent que

l'augmentation de la pression transmembranaire produit des dépôts plus résistants et un blocage de pores plus important.

Importance des effets de synergie dans le colmatage de membrane d'UF par des suspensions mixtes de matières organiques et d'argiles

L'étude du colmatage provoqué par les particules minérales (kaolinite, smectite) a été effectuée en préambule des filtrations des suspensions mixtes. Les résultats ont montré que la kaolinite provoquait un très faible colmatage (<5%). Les dépôts formés par la kaolinite sont constitués de plaques d'argile bien visibles en microscopie alors que la smectite crée un dépôt plutôt de type « gel ». La compressibilité des dépôts a été étudiée pour différentes pressions entre 0,5 et 1,5 bars. Les dépôts de smectite sont très compressibles contrairement à la kaolinite. Les porosités de dépôts des deux particules sont similaires malgré les propriétés différentes des deux argiles.

Des suspensions mixtes constituées de matières organiques : acides humiques Aldrich ou fractions colloïdales et de particules d'argile : kaolinite ou smectite ont été préparées pour étudier leur pouvoir colmatant. Les résultats montrent que la présence de particules a un impact sur la filtration des matières organiques et inversement. Un colmatage plus important est observé en présence de kaolinite qui ne peut être expliqué par la simple loi des résistances en série. Cet effet de synergie avec la kaolinite est d'autant plus fort que les pressions augmentent. Cet effet est moins marqué avec la smectite et semblerait plus marqué pour les plus faibles pressions contrairement à la kaolinite.

Développement d'un modèle de prédiction du colmatage par des suspensions mixtes

La fin de ce manuscrit a été consacrée au développement d'un modèle permettant de décrire les effets de synergie. Ce modèle considère que, lors de la filtration de composés de tailles différentes, les grosses particules vont former un dépôt à la surface qui préfiltre et ainsi capture les plus petites. Ainsi, le colmatage des pores de la membrane par les petites particules est réduit. Le paramètre permettant de décrire la capacité du dépôt à capturer est noté γ . Ce modèle a été appliqué aux filtrations où un effet de synergie a été observé et le paramètre γ / ρ_c a été calculé. Logiquement, il a été constaté que la capacité de capture du dépôt particulaire augmente avec la pression transmembranaire.

A la suite des résultats obtenus lors de cette étude, différentes perspectives sont envisageables afin d'apporter de nouvelles données sur la compréhension des filtrations de suspensions mixtes.

Dans le cas de la filtration de composé seul, il est connu que la force ionique ou la présence de calcium influence les mécanismes de colmatage. Ainsi l'étude de ces paramètres sur la filtration de suspensions complexes permettrait d'apporter de nouvelles informations sur les mécanismes de colmatage. Il en serait de même avec l'utilisation de matières organiques différentes, provenant par exemple de bioréacteur à membranes ou prétraitées par des traitements oxydants tels que l'ozonation.

Le modèle développé et utilisé dans cette étude n'est qu'une première approche. Afin de pouvoir le valider plus largement, il serait intéressant de réaliser de nouvelles modélisations notamment à partir de composés modèles. En effet, les connaissances exactes de ces particules notamment en termes de taille et de forme éviteraient certaines approximations. De plus, la caractérisation des dépôts sera facilitée.

Les résultats ont montré qu'une meilleure connaissance de la structuration des dépôts est essentielle. Pour cela, le développement d'outils d'observation par laser ou encore par AFM permettrait une obtention des propriétés locales des dépôts et de suivre ces propriétés durant la filtration. L'observation de la transition entre le blocage de pores et la formation du dépôt à la surface de la membrane apporterait des connaissances très importantes dans le domaine de la filtration membranaire.

Annexes

Annexes Chapitre 3

Tableau A3.1 : Molécules identifiées et origine des biopolymères pour les TPI de la Gartempe.

Molécules identifiées	Origine	Molécules identifiées	Origine
2 butanone, 3-méthyl	Ps	méthyl cyclopentenone	Ps
2-propenentrile	Pr	acide propanoïque	
propanenitrile	Pr	2-cyclopenten-1-one,2,3diméthyl	Ps
toluene	Pr	aide propanoïque, 2 métyl	
1H-imidazole, 2éthyl-4méthyl	Ps	methylpyrrole	Pr
ethylbenzene	Abz	méthyl furanecarboxaldehyde	Ps
p-xylene	Abz	dimethyl pyrrole	Pr
benzene 1,3 dimethyl	Abz	acide butanoïque	
phenol, 3 méthyl	Pha	acide propenoïque	
benzene 1,3 dimethyl	Abz	1H indene, 2,3 dimethyl	
pyridine	Pr	acetamide	As
méthylpyridine	Pr	phenol, 2-méthoxy	Pha
benzene 1,2,3/4 triméthyl	Abz	phenol	Pha
pyridine 3 méthyl	Pr	2-pyrrilidinone	
benzene 1,2,4trimethyl	Abz	4 méthylphenol	Pha
2-cyclopenten-1-one	Ps	3 méthyphenol	Pha
2-cyclopenten-1-one, 2 méthyl	Ps	phenol, 2,6/2,3 diméthyl	Pha
2(3H) furanone, 5 méthyl		phenol, 3,5/2,3 diméthyl	Pha
acide acétique		phenol, 2,4 diméthyl	Pha
furfural	Ps	phenoltrimethyl	Pha
pyrrole	Pr	bis(2-éthylhexyl)phtalate	

Tableau A3.2. : Molécules identifiées et origine des biopolymères pour les TPI de l'effluent secondaire.

Molécules identifiées	Origine	Molécules identifiées	Origine
furane 2 méthyl	Ps	acide butanoïque	
2-propenitrile	Pr	acide propenoïque	
toluene	Pr	naphtalène	Ps
ethylbenzene	Abz	acetamide	As
p-xylene	Abz	naphtalène 1 méthyl	Ps
benzene 1,3 diméthyl	Abz	naphtalène 2 méthyl	Ps
phenol, 3 méthyl	Pha	benzylnitrile	Pr
benzene 1 méthyléthyl	Abz	naphtalène 2 éthyl	Ps
pyridine	Pr	naphtalène 1 éthyl	Ps
méthylpyridine	Pr	ethanol, 2,2' oxybis	
styrene	Pr	phenol	Pha
méthylpyrimidine	Pr	benzaldéhyde	
benzene 1,2,3/4 triméthyl	Abz	naphtalène, 2-3 diméthyl	Ps
pyridine 3 méthyl	Pr	2-pyrrilidinone	
2-cyclopenten-1-one	Ps	4 méthylphenol	Pha
2-cyclopenten-1-one, 2 méthyl	Ps	phenol, 3,5/2,3 diméthyl	Pha
benzene 2 propenyl	Abz	caprolactam	
acide acétique		4N-ethycytosine	
acide propanoïque		1H pyrrole-2,5-dione,1-éthyl	Pr
2-cyclopenten-1-one,2,3diméthyl	Ps	3-pyridinol, 6-méthyl	Pr
methylpyrrole	Pr	acridine	
méthyl furanecarboxaldehyde	Ps	benzenesulfonamide, N-butyl	Pollution

Tableau A3.3. : Molécules identifiées et origine des biopolymères pour la fraction HPO de la Gartempe.

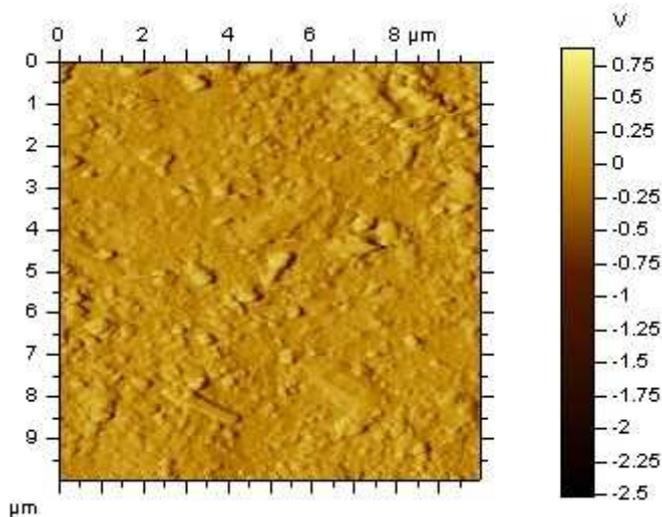
Molécules identifiées	Origine	Molécules identifiées	Origine
2 butanone, 3-méthyl	Ps	furfural	Ps
2-propenentriole	Pr	méthyl cyclopentenone	Ps
toluene	Pr	acide propanoïque	
1H-imidazole, 2éthyl-4méthyl	Ps	acide propanoïque, 2 méthyl	
ethylbenzene	Abz	methylpyrrole	Pr
p-xylene	Abz	acide butanoïque	
benzene 1,3 diméthyl	Abz	acide propénoïque	
benzene, 1 éthyl-4méthyl	Abz	acetamide	As
benzene, 1 éthyl-3méthyl	Abz	phenol, 2-méthoxy	Pha
styrene	Pr	phenol	Pha
benzene 1,2,3/4 triméthyl	Abz	2-pyrrilidinone	
pyridine 3 méthyl	Pr	4 méthylphenol	Pha
benzene 1,2,4triméthyl	Abz	3 méthylphenol	Pha
2-cyclopenten-1-one	Ps	phenol, 2,6/2,3 diméthyl	Pha
2-cyclopenten-1-one, 2 méthyl	Ps	Acide benzoïque, p-tert-butyl	Pr
2(3H) furanone, 5 méthyl		benzenesulfonamide, N-butyl	
acide acétique			

Tableau A3.4 : Molécules identifiées et origine des biopolymères pour la fraction HPO de l'effluent secondaire.

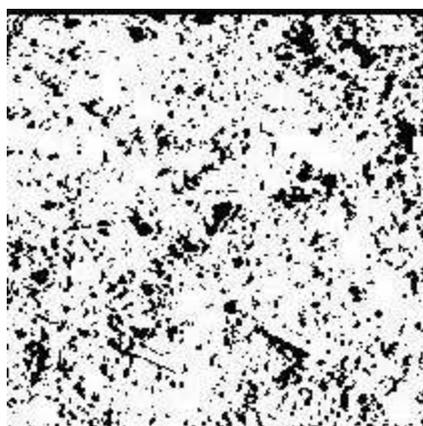
Molécules identifiées	Origine	Molécules identifiées	Origine
benzene	Abz	acide butanoïque	
2-propenenitrile	Pr	acide propenoïque	
toluene	Pr	naphtalène, 1,2-dihydro-6méthyl	Ps
ethylbenzene	Abz	acide pentanoïque	
benzene 1,3 dimethyl	Abz	naphtalène	Ps
benzene 1 méthyléthyl	Abz	acetamide	As
pyridine	Pr	naphtalène 1 méthyl	Ps
benzene, propyl	Abz	naphtalène 2 méthyl	Ps
benzene, 1 éthyl-3méthyl	Abz	benzylnitrile	Pr
styrene	Pr	naphtalène 1 éthyl	Ps
pyridine 3 méthyl	Pr	phenol	Pha
2-cyclopenten-1-one	Ps	naphtalène, 2-3 diméthyl	Ps
2-cyclopenten-1-one, 2 méthyl	Ps	2-pyrrilidinone	
benzene 2 propenyl	Abz	4 méthylphenol	Pha
acide acétique		3 méthylphenol	Pha
pyrrole	Pr	acide benzoïque	Ps
acide propanoïque		indole	Pr
2-cyclopenten-1-one, 2,3diméthyl	Ps	Acide benzoïque, p-tert-butyl	Pr
acide propanoïque, 2 méthyl		benzenesulfonamide, N-butyl	Pollution
benzonitrile	Pr	oxybenzene	Abz

Image de la déflexion d'une membrane colmatée par
des AH commerciaux ($0,5 \text{ bar}$; 2 mgC L^{-1})

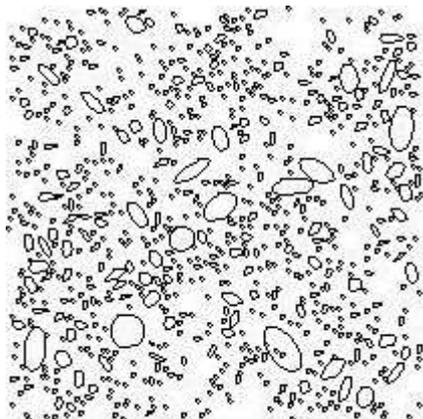
Méthodologie appliquée



Définir l'échelle ($\text{pixel} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)
Modifier l'image en 8bit



Création d'un Threshold



Analyser le nombre et la taille des
particules (en assimilant à des
ellipses)

Figure A3.1 : Image de déflexion d'une membrane colmatée par les acides humiques ($0,5 \text{ bar}$ et $2 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$) ainsi que la méthodologie appliquée pour la mesure de la taille des particules.

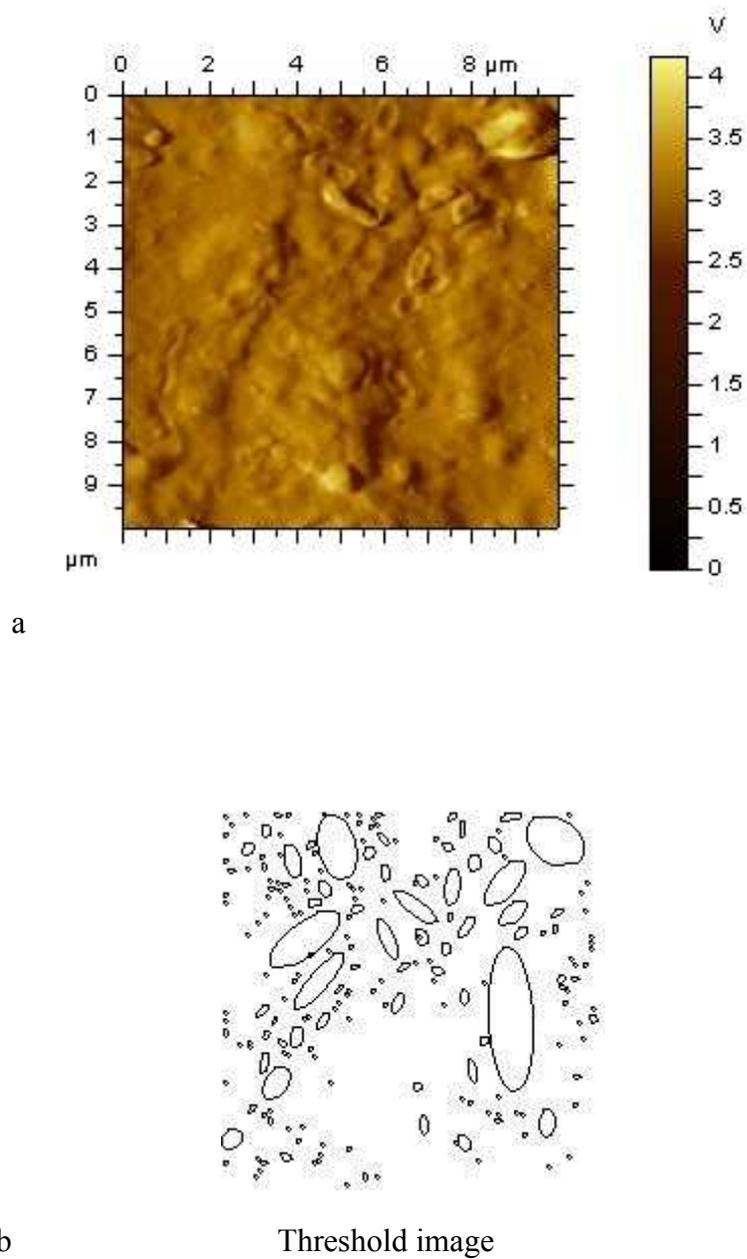
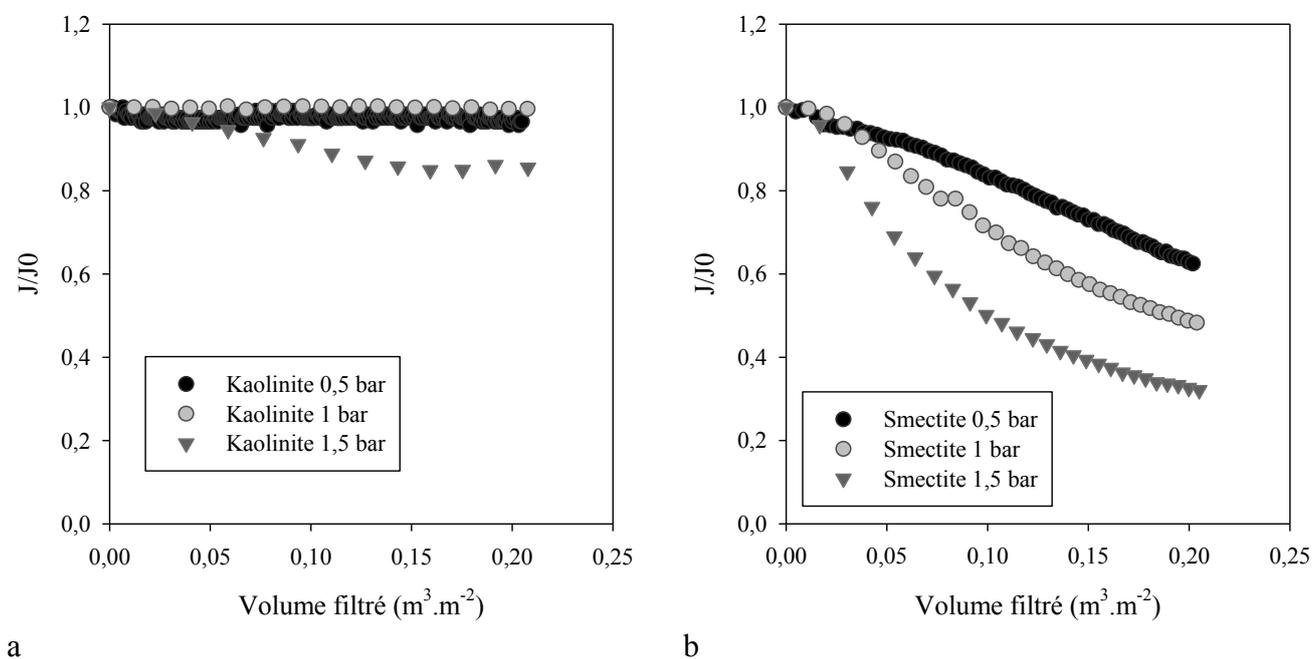


Figure A3.2 : (a) Image de déflexion d'une membrane colmatée par les colloïdes de Gartempe (0,5 bar et 2 mgC.L⁻¹) et (b) de l'image Threshold.

Annexes Chapitre 4



Figures A4.1 : Filtrations des suspensions de kaolinite (a) et de smectite (b) en fonction de la pression ($[\text{argile}] = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Tableau A4.1 : Valeurs des résistances spécifiques des dépôts des différentes MO calculées à partir de la concentration d'alimentation.

Matière organique	Pression (bar)	Résistance spécifique du dépôt ($\text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Acide humique	0,5	$7,61 \cdot 10^{15}$
	1	$8,06 \cdot 10^{15}$
	1,5	$8,59 \cdot 10^{15}$
Colloïde de Gartempe	0,5	$9,90 \cdot 10^{15}$
	1	$1,85 \cdot 10^{16}$
	1,5	$1,61 \cdot 10^{16}$
Colloïde d'effluent secondaire	0,5	$1,50 \cdot 10^{16}$
	1	$1,58 \cdot 10^{16}$
	1,5	$2,18 \cdot 10^{16}$

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

Abate, G., Masini, J.C., 2003. Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 226, 25–34.

Aiken, G.R., Leenheer, J., 1993. Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Chemistry and Ecology*, 8, 135–151.

Aimar, P., Bacchin, P., Maurel, A., 2010a. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspects théoriques : mécanismes de transfert, référence J2789. *Techniques de l'ingénieur*.

Aimar, P., Bacchin, P., Maurel, A., 2010b. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité, référence J2790. *Techniques de l'ingénieur*.

Ajmani, G.S., Goodwin, D., Marsh, K., Fairbrother, D.H., Schwab, K.J., Jacangelo, J.G., Huang, H., 2012. Modification of low pressure membranes with carbon nanotube layers for fouling control. *Water Research*, 46, 5645–5654.

Alasonati, E., Slaveykova, V.I., Gallard, H., Croué, J.P., Benedetti, M.F., 2010. Characterization of the colloidal organic matter from the Amazonian basin by asymmetrical flow field-flow fractionation and size exclusion chromatography. *Water Research*, 44, 223–231.

Altmann, J., Ripperger, S., 1997. Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 124, 119–128.

Ang, W.S., Tiraferri, A., Chen, K.L., Elimelech, M., 2011. Fouling and cleaning of RO membranes fouled by mixtures of organic foulants simulating wastewater effluent. *Journal of Membrane Science*, 376, 196–206.

Arnarson T.S., Keil, R.G., 2000. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Marine Chemistry*, 71, 309–320.

Aoustin, E., Schäfer, A., Fane, A., Waite, T., 2001. Ultrafiltration of natural organic matter. *Separation and Purification Technology*, 22–23, 63–78.

Balcke, G.U., Kulikova, N.A., Hesse, S., Kopinke, F-D., Perminova, I.V., Frimmel, F.H., 2002. Adsorption of humic substances onto kaolinite clay related to their structural features. *Soil Sciences Society of America Journal*, 66, 1805–1812

Bessiere, Y., Jefferson, B., Goslan, E., Bacchin, P., 2009. Effect of hydrophilic/hydrophobic fractions of natural organic matter on irreversible fouling of membranes. *Desalination*, 249, 182–187.

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.

Boerlage, Siobhan 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, Issue 2, 271–289.

Bolton, G., LaCasse, D., Kuriyel, R., 2006. Combined models of membrane fouling: Development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids. *Journal of Membrane Science*, 277, 75–84.

Bourden, S., 1990. Caractérisation par capteur optique de l'évolution spatio temporelle du dépôt formé lors de la filtration sur fibre creuse. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

Bruchet, A., Rousseau, C., Mallevalle, J., 1990. Pyrolysis-GS-MS for investigating high-molecular-weight THM precursors and other refractory organics, *AWWA*, 82, 66–74

Cai, Z., Wee, C., Benjamin, M.M., 2013. Fouling mechanisms in low-pressure membrane filtration in the presence of an adsorbent cake layer. *Journal of Membrane Science*, 433, 32–38.

Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., 2003. Fluorescence Excitation–Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environmental Science and Technology*, 37, 5701–5710.

Choe, T.B., Masse, P., Verdier, A., Clifton, M.J., 1986. Flux decline in batch ultrafiltration: Concentration polarization and cake formation. *Journal of Membrane Science*, 26, 1–15.

Chorover, J. Amistadi, M. K., 2001. Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 95–109.

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.

Clifford, D.J., Carson, D.M., McKinney, D.E., Bortiatynski, J.M., Hatcher, P.G., 1995. A new rapid technique for the characterisation of lignin in vascular plants: Thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry*, 23, 169–175.

Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51, 325–346.

Contreras, A.E., Kim, A., Li, Q., 2009. Combined fouling of nanofiltration membranes: Mechanisms and effect of organic matter. *Journal of Membrane Science*, 327, 87–95.

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.

Coussot, P., Ancy, C., 1999. Rhéophysique des pâtes et des suspensions. EDP Sciences, Paris.

Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G., 2006. *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, Wiley.

Croué, J.P., Korshin, G.V., Benjamin, M., 1997. Isolation, fractionation and characterization of natural organic matter in drinking water, AWWA Research Foundation and American Water Works Association, USA.

Davis, R.H., Grant, D.C., 1992. Theory for deadend microfiltration, in: W.S.W. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 461–479.

Day, G.M., Hart, B.T., McKelvie, I.D., Beckett, R., 1994. Adsorption of natural organic matter onto goethite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 89, 1–13.

Drewes, J.E., Fox, P., 1999. Fate of natural organic matter (NOM) during groundwater recharge using reclaimed water. *Water Science and Technology*, 40, 241–248

Duclos-Orsello, C., Li, W., Ho, C.-C., 2006. A three mechanism model to describe fouling of microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 280, 856–866.

Espinasse, B., 2003. Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III.

Fan, L., Harris, J.L., Roddick, F.A., Booker, N.A., 2001. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes. *Water Research*, 35, 4455–4463.

Feng, X., Simpson, A.J., Simpson, M.J., 2005. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Organic Geochemistry*, 36, 1553–1566.

Fievet, P., Sbaï, M., Szymczyk, A., 2005. Analysis of the pressure-induced potential arising across selective multilayer membranes. *Journal of Membrane Science*, 264, 1–12.

Filloux, E., Gallard, H., Croue, J.P., 2012. Identification of effluent organic matter fractions responsible for low-pressure membrane fouling. *Water Research*, 46, 5531–5540.

Fu, F.L., Dempsey, B.A., 1998. Modeling the effect of particle size and charge on the structure of the filter cake in ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 149, 221–240.

Gadel, A.W., Bruchet, A., 1987. Application of pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry to the characterization of the humic substances resulting from decay of aquatic plants in sediments and water. *Water research*, 21, issue 10, 1195–1206.

Gao, Y., Chen, D., Weavers, L.K., Walker, H.W., 2012. Ultrasonic control of UF membrane fouling by natural waters: Effects of calcium, pH, and fractionated natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, 401–402, 232–240.

Gourgues, C., 1991. Ultrafiltration de suspensions de bentonite par des fibres creuses : production d'eau potable. Thèse de l'université Paul Sabatier, Toulouse, France.

Gray, S.R., Ritchie, C.B., Bolto, B.A., 2004. Effect of fractionated NOM on low-pressure membrane flux declines, *Water Supply*, 4, 189–196.

Gribble, C.M., Matthews, G.P., Laudone, G.M., Turner, A., Ridgway, C.J., Schoelkopf, J., Gane, P.A.C., 2011. Porometry, porosimetry, image analysis and void network modelling in the study of the pore-level properties of filters. *Chemical Engineering Science*, 66, 3701–3709.

Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F., 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental Science & Technology*, 28, 38–46.

Güell, C., Czekaj, P., Davis, R.H., 1999. Microfiltration of protein mixtures and the effects of yeast on membrane fouling. *Journal of Membrane Science*, 155, 113–122.

Guo, W., Ngo, H.-H., Li, J., 2012. A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology*, 122, 27–34.

Hamachi, M., 1997. Mesure dynamique de l'épaisseur d'un dépôt à l'aide d'un capteur optique et modélisation par réseau de neurones de la microfiltration tangentielle de suspensions. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Hamachi, M., Mietton-Peuchot, M., 1999. Experimental investigations of cake characteristics in crossflow microfiltration. *Chemical Engineering Science*, 54, 4023–4030.

Hamdi, N., Srasra, E., 2008. Filtration properties of two Tunisian clays suspensions: effect of the nature of clay. *Desalination*, 220, 194–199.

Henderson, R.K., Subhi, N., Antony, A., Khan, S.J., Murphy, K.R., Leslie, G.L., Chen, V., Stuetz, R.M., Le-Clech, P., 2011. Evaluation of effluent organic matter fouling in ultrafiltration treatment using advanced organic characterisation techniques. *Journal of Membrane Science*, 382, 50–59.

Hermans, P.H., Bredee, H.L., 1936. Principles of the mathematical treatment of constant-pressure filtration. *Journal of Society of Chemical Industry*, 55T, 1–11.

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.

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.

Howe, K.J., Clark, M.M., 2002. Fouling of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes by Natural Waters. *Environmental Science and Technology*, 36, 3571–3576.

Huang, H., Spinette, R., O'Melia, C.R., 2008. Direct-flow microfiltration of aquasols: I. Impacts of particle stabilities and size. *Journal of Membrane Science*, 314, 90–100.

Huber, S.A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W., 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Research*, 45, 879–885.

Huber, S.A., Frimmel, F.H., 1991. Flow injection analysis of organic and inorganic carbon in the low-ppb range. *Analytical Chemistry*, 63, 2122–2130.

Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Research and Applications*, 23, 631–649.

Hudson, N., Baker, A., Ward, D., Reynolds, D.M., Brunson, 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.

Hur, J., Schlautman, M.A., 2004. Effects of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified Aldrich humic acid on kaolinite and hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 264–270.

Hwang, K.J., Liu, H.C., Lu, W.M., 1998. Local properties of cake in cross-flow microfiltration of submicron particles. *Journal of membrane Science*, 138, 181–192.

Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.-H., Choi, K., 2002. Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research*, 36, 859–870.

Jarusutthirak, C., Amy, G., Croué, J.-P., 2002. Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes. *Desalination*, 145, 247–255.

Jarusutthirak, C., Amy, G., 2007. Understanding soluble microbial products (SMP) as a component of effluent organic matter (EfOM). *Water Research*, 41, Issue 12, 2787–2793.

Jarusutthirak, C., Mattaraj, S., Jiratananon, R., 2007. Influence of inorganic scalants and natural organic matter on nanofiltration membrane fouling. *Journal of Membrane Science*, 287, 138–145.

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.

Jermann, D., Pronk, W., Meylan, S., Boller, M., 2007. Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. *Water Research*, 41, 1713–1722.

Johnson, D.J., Al Malek, S.A., Al-Rashdi, B.A.M., Hilal, N., 2012. Atomic force microscopy of nanofiltration membranes: Effect of imaging mode and environment. *Journal of Membrane Science*, 389, 486–498.

Joly, H.A., Li, H., Belzile, N., 2000. Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of humic substances extracted from Canadian lake sediments. *Canadian Journal of Chemistry*, 78, 51–63.

Jucker, C., Clark, M.M., 1994. Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 97, 37-52.

Katsoufidou, K.S., Sioutopoulos, D.C., Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., 2010. UF membrane fouling by mixtures of humic acids and sodium alginate: fouling mechanisms and reversibility. *Desalination*, 264, 220–227.

Kim, C.H., Hosomi, M., Murakami, A., Okada, M., 1994. Effects of clay on the fouling by organic substances in potable water treatment by ultrafiltration. *Water Sciences Technology*, 30, 159-168.

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., 2012. Comparison of two fractionation strategies for characterization of wastewater effluent organic matter and diagnosis of membrane fouling. *Water Research*, 46, 3714–3722.

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.

Kuberkar, V.T., Davis, R.H., 2000. Modeling of fouling reduction by secondary membranes. *Journal of Membrane Science*, 168, 243–258.

Le-Clech, P., Marselina, Y., Ye, Y., Stuetz, R.M., Chen, V., 2007. Visualisation of polysaccharide fouling on microporous membrane using different characterisation techniques. *Journal of Membrane Science*, 290, 36–45.

Leclerc, D., 1998. Filtration en profondeur-Aspects théoriques, référence J3503. *Techniques de l'ingénieur*.

Lee, N., Amy, G., Croué, J.-P., Buisson, H., 2005. Morphological analyses of natural organic matter (NOM) fouling of low-pressure membranes (MF/UF). *Journal of Membrane Science*, 261, 7–16.

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, 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., Croué, J.-P., 2003. Peer Reviewed: Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter. *Environmental Science and Technology*, 37, 18A–26A.

Li, Q., Elimelech, M., 2006. Synergistic effects in combined fouling of a loose nanofiltration membrane by colloidal materials and natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, 278, 72–82.

Li, Y., Wang, J., Zhang, W., Zhang, X., Chen, C., 2011. Effects of coagulation on submerged ultrafiltration membrane fouling caused by particles and natural organic matter (NOM). *Chinese Science Bulletin*, 56, 584–590.

Lin, C.-F., Lin, T.-Y., Hao, O.J., 2000. Effects of humic substance characteristics on UF performance. *Water Research* 34, 1097–1106.

Loulergue, P., 2012. Caractérisation In-Situ de dépôts formés en filtration membranaire de suspensions particulières et de biofluides : interaction entre structure locale et performances du procédé. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

Ma, H., Allen, H.E., Yin, Y., 2001. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research*, 35, 985–996.

Makdissy, G., 2003. Caractérisation des matières organiques naturelles et études de leurs propriétés colmatantes vis-à-vis de membranes d'ultrafiltration. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.

Manceau, A., Chateigner, D., Gates, W.P., 1998. Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modeling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25, 347–365.

Mänttari, M., Puro, L., Jokinen, J.N., Nyström, M., 2000. Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 165, 1–17.

Maurel, A., 2006. Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce. Edition Tec&Doc.

McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterisation of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 46, 38–48.

Meier, M., Namjesnik-Dejanovic, K., Maurice, P.A., Chin, Y.-P., Aiken, G.R., 1999. Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite. *Chemical Geology*, 157, 275–284.

Mendret, J., 2007. Mise au point de méthodes de caractérisation du colmatage de membranes : application à la caractérisation in situ d'un dépôt particulaire en ultrafiltration frontale en lien avec les performances du procédé. Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

Mendret, J., Guigui, C., Schmitz, P., Cabassud, C., 2009. In situ dynamic characterisation of fouling under different pressure conditions during dead-end filtration: Compressibility properties of particle cakes. *Journal of Membrane Science*, 333, 20–29.

Morel, R., 1996. Les sols cultivés. Lavoisier, Paris.

Mousa, H.A., 2007. Investigation of UF membranes fouling by humic acid. *Desalination*, 217, 38–51.

Murase, T., Iwata, M., Kato, I., Lee, W.D., Shirato, M., 1988. Determination of specific resistance of highly compressed cake by use expression data. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 21, 204–206.

Murase, T., Ohn, T., Kimata, K., 1995. Filtrate flux in crossflow microfiltration of dilute suspension forming a highly compressible fouling cake-layer. *Journal of Membrane Science*, 108, 121–128.

Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Phillips, J.L., Wietsma, T., 1994. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. *Environmental Science and Technology*, 28, 1291–1299

Namjesnik-Dejanovic, K., Maurice, P.A., Aiken, G.R., Cabaniss, S., Chin, Y.-P., Pullin, M.J., 2000. Adsorption and fractionation of a muck fulvic acid on kaolinite and goethite at pH 3.7, 6 and 8. *Soil Sciences*, 165, 545–559.

Nguyen, T.-A., Yoshikawa, S., Karasu, K., Ookawara, S., 2012. A simple combination model for filtrate flux in cross-flow ultrafiltration of protein suspension. *Journal of Membrane Science*, 403-404, 84-93.

Park, C., Kim, H., Hong, S., Choi, S.-I., 2006. Variation and prediction of membrane fouling index under various feed water characteristics. *Journal of Membrane Science*, 284, 248–254.

Perry, J.J., Volkman, J.K., Johns, R.B., Bavor, H.J. Jr., 1979. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1715-1725.

Pontié, M., Thekkedath, A., Kecili, K., Dach, H., De Nardi, F., Castaing, J.B., 2012. Clay filter-aid in ultrafiltration (UF) of humic acid solution. *Desalination*, 292, 73–86.

Pontié, M., Thekkedath, A., Kecili, K., Habarou, H., Suty, H., Croué, J.P., 2007. Membrane autopsy as a sustainable management of fouling phenomena occurring in MF, UF and NF processes. *Desalination*, 204, 155–169.

Remigy, J-C., Desclaux, S., 2007. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules, référence W4090. *Techniques de l'ingénieur*.

Riesmeier, B., Kroner, K.H., Kula, M.R., 1987. Studies on secondary layer formation and its characterization during cross-flow filtration of microbial cells. *Journal of Membrane Science*, 34, 245–266.

Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M., Schrotter, J.-C., 2006. Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Research*, 40, 710–720.

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, 247–256.

Saiz-Jimenez, C., 1994. Analytical pyrolysis of humic substances : pitfalls, limitations and possible solutions. *Environmental Sciences and Technology*, 28, 241–247.

Satterberg, J., Arnarson, T.S., Lessard, E.J., Keil, R.G., 2003. Sorption of organic matter from four phytoplankton species to montmorillonite, chlorite, and kaolinite in seawater. *Marine Chemistry*, 81, 2085-3092.

Schaffer, A.I., Schwicker, U., Fischer, M.M., Fane, A.G., Waite, T.D., 2000. Microfiltration of colloids and natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, 171, 151–172.

Schippers, J.C., Verdouw, J., 1980. The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water. *Desalination* 32, 137–148.

Schlautman, M. A., Morgan J. J., 1994. Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum-oxide particles - Influence of solution chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 4293-4303.

Schmitter J.M., Arpino, P., Guiochon, G., 1978. Investigation of high-molecular weight carboxylic acids in petroleum by different combinations of chromatography (gas and liquid) and mass spectroscopy (electron impact and chemical ionization). *Journal of Chromatography A*, 167, 149–158.

Sentana, I., De La Rubia, M.A., Rodriguez, M., Sentana, E., Prats, D., 2009. Removal of natural organic matter by cationic and anionic polyacrylonitrile membranes. The effect of pressure, ionic strength and pH. *Separation and Purification Technology*, 68, 305–311.

Shi, X., Field, R., Hankins, N., 2011. Review of fouling by mixed feeds in membrane filtration applied to water purification. *Desalination and Water Treatment*, 35, 68–81.

Shon, H.K., Vigneswaran, S., Kim, I.S., Cho, J., Ngo, H.H., 2006. Fouling of ultrafiltration membrane by effluent organic matter: A detailed characterization using different organic fractions in wastewater. *Journal of Membrane Science*, 278, 232–238.

Sioutopoulos, D.C., Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., 2010. Relation between fouling characteristics of RO and UF membranes in experiments with colloidal organic and inorganic species. *Journal of Membrane Science*, 350, 62–82.

Šmídová, D., Mikulášek, P., Wakeman, R.J., Velikovská, P., 2004. Influence of ionic strength and pH of dispersed systems on microfiltration. *Desalination*, 163, 323–332.

Speth, T.F., Summers, R.S., Gusses, A.M., 1998. Nanofiltration Foulants from a Treated Surface Water. *Environmental Science and Technology*, 32, 3612–3617.

Strathmann, H., 2011. Introduction to membrane science and technology, Edition Wiley.

Taheri, A.H., Sim, L.N., Haur, C.T., Akhondi, E., Fane, A.G., 2013. The fouling potential of colloidal silica and humic acid and their mixtures. *Journal of Membrane Science*, 433, 112–120.

Tadros, M.E., Mayes, I., 1980. Effects of particle properties on filtration of aqueous suspensions. *Proc. Int. Symp. on Fine Particle Processing*, Las Vegas, NV, 1583–1593.

Taniguchi, M., Kilduff, J.E., Belfort, G., 2003. Modes of Natural Organic Matter Fouling during Ultrafiltration. *Environmental Science and Technology*, 37, 1676–1683.

Tarabara, V.V., Koyuncu, I., Wiesner, M.R., 2004. Effect of hydrodynamics and solution ionic strength on permeate flux in cross-flow filtration: direct experimental observation of filter cake cross-sections. *Journal of Membrane Science*, 241, 65–78.

Templier, J., Derenne, S., Croué, J.-P., Largeau, C., 2005. Comparative study of two fractions of riverine dissolved organic matter using various analytical pyrolytic methods and a ¹³C CP/MAS NMR approach. *Organic Geochemistry*, 36, 1418–1442.

Teychene, B., 2008. Rôle des nanoparticules organiques dans le colmatage membranaire. Application au traitement d'eaux usées urbaines par le bioréacteur à membranes. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

Teychene, B., Guigui, C., Cabassud, C., Amy, G., 2008. Toward a better identification of foulant species in MBR processes. *Desalination*, 231, 27–34.

Teychene, B., Guigui, C., Cabassud, C., 2011. Engineering of an MBR supernatant fouling layer by fine particles addition : A possible way to control cake compressibility. *Water Research*, 45, 2060–2072.

Thekkedath, A., 2007. Etude du colmatage de membranes d'ultrafiltration (UF) par les matières organiques naturelles (MON). Thèse de doctorat, Université d'Angers.

Thurman, E.M., 1985. *Developments in Biochemistry: Organic Geochemistry of Natural Waters*, M. Nijhoff and Junk W. Publishers, NY .

Tian, J., Ernst, M., Cui, F., Jekel, M., 2013. Effect of different cations on UF membrane fouling by NOM fractions. *Chemical Engineering Journal* 223, 547–555.

Tsai, Y.-T., Weng, Y.-H., Lin, A.Y.-C., Li, K.-C., 2011. Electro-microfiltration treatment of water containing natural organic matter and inorganic particles. *Desalination*, 267, 133–138.

Vermeer, A.W.P., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1998. Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir*, 14, 2810–2819.

Violleau, D., 1999. Intérêt du fractionnement et de l'extraction des matières organiques naturelles d'eaux de surface pour l'étude de leurs propriétés structurales et de leur pouvoir complexant vis-à-vis du cuivre. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.

Vyas, H.K., Mawson, A.J., Bennett, R.J., Marshall, A.D., 2000. A new method for estimating cake height and porosity during crossflow filtration of particulate suspensions. *Journal of Membrane Science*, 176, 113–119.

Wakeman, R., 2007. The influence of particle properties on filtration. *Separation Purification Technology*.

Wandelt, B., 1993. Analyse de la formation des dépôts de particules lors d'un procédé d'ultrafiltration tangentielle. Visualisation par imagerie à résonance magnétique nucléaire. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

Wandelt, B., Schmitz, B.P., Houi, D., 1992. Investigation of transient phenomena in crossflow microfiltration of colloidal suspensions using NMR microimaging. *Proceedings of the 6th World Filtration Congress*, Nagoya, Japan, 601–606.

Wang, K., Xing, B., 2005. Structural and Sorption Characteristics of Adsorbed Humic Acid on Clay Minerals. *Journal of Environmental Quality*, 34, 342–349.

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, *AWWA*, 59–67.

Xiao, F., Xiao, P., Zhang, W.J., Wang, D.S., 2013. Identification of key factors affecting the organic fouling on low-pressure ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 447, 144–152.

Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., 1998. The effect of colloid stability on membrane fouling. *Desalination*, 118, 143–152.

Yoon, S.-H., Lee, C.H., Kim, K.-J., Fane, A.G., 1998. Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production. *Water Research*, 32, 2180–2186.

Yuan, W., Kocic, A., Zydney, A.L., 2002. Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage–cake filtration model. *Journal of Membrane Science*, 198, 51–62.

Yuan, W., Zydney, A.L., 1999 . Humic Acid Fouling during Ultrafiltration. *Environmental Science and Technology*, 34, 5043–5050.

Zhang, L., Luo, L., Zhang, S., 2012. Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 406, 84–90.

Zheng, X., Croué, J.P., 2012. Contribution of different effluent organic matter fractions to membrane fouling in ultrafiltration of treated domestic wastewater. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2, 204-209.

Zhou, J.L., Rowland, S., Mantoura, R.F.C., Braven, J., 1994. The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions - a mechanistic study. *Water research*, 28, 571–579.

Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim, R., 2006. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. *Desalination* 194, 211–231.

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.

Résumé

Les procédés membranaires se sont progressivement démocratisés dans les usines de traitement des eaux. Cependant, leur développement est limité par le colmatage. En présence de mélange de colloïdes organiques et de particules minérales, les mécanismes de colmatage deviennent complexes et impliquent de nombreuses interactions. Ainsi, l'objectif de ces travaux a été de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la filtration de suspensions composées de particules minérales et de matières organiques dissoutes et colloïdales. Des extractions et caractérisation de matières organiques ont été réalisées sur une eau de rivière et un effluent secondaire. Les fractions colloïdales ($> 3,5$ kDa) et dissoutes ont été filtrées sur des membranes d'ultrafiltration en absence et en présence de particules minérales (i.e. argiles). En raison de leur masse moléculaire élevée, les colloïdes organiques ont engendré le plus fort pouvoir colmatant quelle que soit leur origine et leur composition chimique. Par la suite, la filtration de suspensions mixtes constituées de particules minérales et de matières organiques a montré des comportements très différents selon les mélanges étudiés. L'élucidation des mécanismes mis en jeu a permis de développer un modèle phénoménologique permettant de décrire les différentes chutes de flux observées en incluant des mécanismes de blocage de pores et de tamisage du dépôt de particules.

Membrane processes have been gradually implemented in water treatment plants. However, their development is still limited by fouling. The mechanisms of fouling generated by mixtures of organic colloids and mineral particles are more complex and involve interactions between mineral and organic constituents. Thus, the objective of this work was to better understand the mechanisms involved in the filtration of suspensions composed of mineral particles and dissolved and colloidal organic matter. The organic matters from river water and a secondary effluent were first extracted and characterized. The dissolved and colloidal fractions (> 3.5 kDa) were filtered on ultrafiltration membranes in the absence and presence of mineral particles (i.e. clay). Due to their high molecular weight, the organic colloids were the main contributor to membrane fouling whatever their origin and chemical composition. Then, the filtration of suspensions constituted of both mineral particles and organic matter showed very different behaviors depending on the nature of each constituent. A phenomenological model has been developed to describe the observed flux decrease. The model includes pore blocking mechanisms associated to a screening effect of mineral particles cake layer.