






Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is an author's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/22996>

Official URL: <https://doi.org/10.7202/1040059ar>

To cite this version:

Boedec, Arthur  and Albasi, Claire  and Grollemund, Jacques and Dehan, Cyril and Roux-de Balmann, Hélène  *Traitement par nanofiltration d'effluents aqueux polysiloxaniques : influence des matrices salines.* (2017) *Revue des sciences de l'eau*, 30 (1). 21-27. ISSN 1718-8598

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

TRAITEMENT PAR NANOFILTRATION D'EFFLUENTS AQUEUX POLYSILOXANIQUES : INFLUENCE DES MATRICES SALINES

Treatment of waste water containing polysiloxanes using nanofiltration: Impact of the salt composition

ARTHUR BOEDEC^{1,2*}, CLAIRE ALBASI¹, JACQUES GROLLEMUND², CYRIL DEHAN², HÉLÈNE ROUX-DE BALMANN¹

¹Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse, France

²Bluestar Silicones, 55, avenue des frères Perret, 69192 St-Fons, France

RÉSUMÉ

Les siloxanes sont utilisés dans tous les domaines de l'industrie. Depuis quelques années, certains pays ont mis en place des règlements encadrant les rejets aqueux siloxaniques. Dans une perspective de développement durable, les industriels sont à la recherche de technologies de traitement pour maîtriser leurs rejets. La nanofiltration paraît particulièrement adaptée pour les caractéristiques de séparation qu'elle autorise en regard de la taille des molécules visées. Cet article présente donc une étude de la nanofiltration pour le traitement des effluents siloxaniques. Les filtrations sont réalisées en mode frontal avec des effluents représentatifs des rejets industriels, caractérisés par une salinité élevée. L'octaméthylcyclotétrasiloxane (D_4), molécule de base de la chimie des silicones, est choisie comme composé cible de l'étude. Des études récentes ont montré une sensibilité importante des performances de la nanofiltration à la présence de sels. Ainsi, cette étude porte une attention particulière à cette problématique. Les résultats montrent effectivement une variation des performances d'épuration en fonction de la salinité. Une diminution de l'abattement en carbone organique total (COT) et de la rétention en D_4 est observée lorsque l'effluent est dilué. Les mêmes résultats

ont été constatés lorsque la salinité de solutions diluées est augmentée.

Mots-clés : *Nanofiltration, siloxanes, traitement des eaux usées industrielles, matrices salines, composés émergents.*

ABSTRACT

Siloxanes are used in many industrial domains. In recent years, some countries have established aqueous discharge limits. In a perspective of sustainable development, industries are looking for new treatment processes. Nanofiltration seems to be promising option, given the expected separation capacity for molecules of the targeted size. This paper deals with a study of nanofiltration processes developed to treat waste water containing polysiloxanes. Filtrations were carried out with a synthetic effluent similar in composition to an industrial discharge, with a high salt concentration. Since some recent studies have pointed out that the presence of salt can change the performance of membrane separation processes, the present study paid particular attention to this

factor. D_4 (octamethyl-cyclotetrasiloxane) was chosen as the target compound in this study. The experimental results show indeed that the process efficiency changes according to the salinity and/or dilution. A decrease in total organic carbon (TOC) reduction and D_4 retention is observed when diluting the effluent or increasing the salinity.

Key Words: *Nanofiltration, siloxanes, industrial wastewater treatment, salt matrices, emergent compounds.*

1. INTRODUCTION

Les siloxanes et polysiloxanes sont des macromolécules de formule $(R_2SiO)_n$ cycliques ou linéaires. Le squelette de ces macromolécules consiste en une alternance d'atomes d'oxygène et de silicium. Les groupes organiques viennent se fixer latéralement le long de la chaîne Si-O (désignés sur la figure 1 par les symboles R^1 et R^2). Ces groupes peuvent être variés : méthyle, vinyle, phényle, alcool, ester, éther, hydrogène, amine, époxyde, chlorure. L'indice n indique le nombre de répétitions du motif élémentaire (BIRON, 2007). Les siloxanes sont produits par hydrolyse acide ou basique de methylchlorosilanes (LAUBIE, 2012).

Plusieurs études ont été menées pour évaluer la toxicité des siloxanes sur l'environnement et la santé. La majeure partie de ces études concerne l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D_4) intermédiaire important dans le processus de polymérisation des silicones. Au niveau européen, le D_4 a été placé sur la liste des produits suspectés CMR (cancérogène, mutagène et reprotoxique) de catégorie 3 (LASSEN *et al.*, 2005). Cette catégorie concerne les produits aux risques CMR suspectés, mais pour lesquels les données disponibles sont insuffisantes pour un classement comme CMR avéré (INRS, 2015). Il n'y a néanmoins, pour l'instant, pas de mesure particulière concernant les rejets de D_4 au niveau européen. À titre préventif, les industriels s'intéressent à l'amélioration des méthodes et procédés de traitement. Leur but est d'identifier les moyens et savoir-faire nécessaires pour atteindre des seuils de rejets sur des molécules particulières de l'ordre de la centaine de parties par milliard.

La filtration membranaire a pour but de purifier ou concentrer des espèces dissoutes ou en suspension dans un fluide. Ce procédé est basé sur l'application d'une différence de pression qui induit le transfert du solvant à travers la membrane, celle-ci assurant la rétention des solutés. C'est une séparation physique qui divise le flux d'alimentation en deux : le retentat (fraction retenue) enrichi en soluté et le perméat (fraction non retenue) qui contient le solvant et une quantité réduite de soluté.

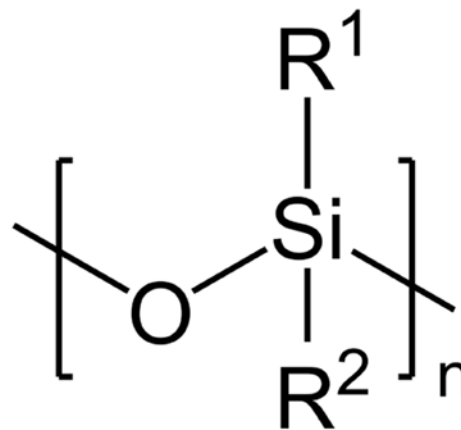


Figure 1. Schéma de la structure d'un siloxane.
Siloxane structure.

Parmi les techniques de filtration membranaire, la nanofiltration (NF) permet de retenir des composés de taille caractéristique correspondant à celle des plus petits siloxanes (200-300 $g \cdot mol^{-1}$). Elle a donc été choisie pour le projet. L'objectif est d'évaluer l'efficacité de la NF pour le traitement des effluents aqueux contenant des siloxanes. Actuellement, peu de références sont disponibles sur le traitement de ce type d'effluents, la quasi-totalité des travaux concernant la purification des biogaz (AJHAR *et al.*, 2010). La présente étude s'inscrit dans un projet plus vaste visant à élargir les connaissances sur le traitement des eaux résiduaires chargées en siloxanes. D'autres procédés tels que l'oxydation sont aussi envisagés.

L'étude porte sur des effluents représentatifs des conditions industrielles fournis par le partenaire industriel, caractérisés par des concentrations ioniques élevées. Des études antérieures ont montré des liens importants entre rétention des composés organiques en NF et salinité (BOY *et al.*, 2012; BOURANENE *et al.*, 2007). Cette étude explore donc, entre autres, l'impact de la salinité des effluents sur les performances du traitement.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Pilote de filtration frontale

Les expériences sont réalisées en filtration frontale dans une cellule agitée cylindrique, 9 cm de diamètre, équipée d'une membrane « thin film composite ». La surface de filtration est de 63,5 cm^2 . Le volume initial de solution à filtrer est de 500 mL. Le volume de perméat collecté étant négligeable, on peut considérer que les expériences sont effectuées à concentration constante. Les pressions exercées sont comprises entre 4 et 20 bars. L'agitation, magnétique, est fixée à 200 $tours \cdot min^{-1}$ (rpm).

2.2. Méthodes analytiques

L'évolution de la charge organique globale est suivie par mesure du carbone organique total (COT), en utilisant un COTmètre Shimadzu VCSN. La concentration spécifique des siloxanes est mesurée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec une chaîne Agilent à injection split/splitless équipée d'une colonne Agilent HP5 et d'un détecteur FID (détecteur à ionisation de flamme). La conductivité des solutions, caractérisant leur salinité, est quantifiée avec un conductimètre WTW cond 3110. Le perméat est collecté pour chaque pression appliquée une fois le flux de perméat stabilisé. Pour chaque expérience, l'ensemble des paramètres est mesuré pour la solution d'alimentation et pour les différentes fractions de perméat collectées.

2.3. Fluides filtrés (effluents)

Les expériences ont été réalisées avec des effluents représentatifs de l'environnement industriel. Ce travail présente des résultats de filtrations de solutions préparées à partir d'un effluent d'hydrolyse. Le tableau 1 présente les caractéristiques de cet effluent. L'effluent présente une conductivité élevée, de l'ordre de $100 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, qui peut être attribuée à la présence d'ions carbonates. Afin d'évaluer l'impact des variations de charge en entrée du procédé de NF, des filtrations ont été réalisées à divers niveaux de dilution (en diluant l'effluent brut avec de l'eau UltraPure). L'impact de la concentration ionique sur la filtration a également été exploré.

L'octaméthylcyclotérasiloxane (D_4) est choisi comme composé cible à suivre tout au long de l'étude. C'est une molécule de base dans la chimie des silicones, disponible pures au laboratoire. Cette molécule est aussi suspectée d'appartenance à la catégorie des CMR (cancérogène, mutagène et reprotoxique). Les autres siloxanes ne sont pas ignorés pour autant. L'hydroxy-heptamethyltrisiloxane (L3OH) est aussi suivi. Leurs masses molaires respectives sont de $296 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $238 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.4. Rétention et flux de perméat

Les performances de la filtration sont caractérisées par la rétention observée et le flux de perméat. La rétention s'exprime comme suit :

$$R = 1 - \frac{\text{Concentration au perméat}}{\text{Concentration dans l'alimentation}} \quad (1)$$

Ce paramètre caractérise l'efficacité du traitement. Il quantifie la rétention d'un composé cible (D_4 en particulier).

Pour un paramètre global (COT), cette même expression quantifie l'abattement de ce paramètre par la filtration.

Le flux de perméat (J_v) caractérise la productivité et s'exprime comme suit :

$$J_v = \frac{\text{Débit de filtration}}{\text{Surface membranaire}} \quad (2)$$

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Impact de la dilution

Les filtrations à dilution 2 ont été effectuées avec la même solution et dans les mêmes conditions à deux jours d'intervalle afin d'évaluer la reproductibilité. Les écarts entre les rendements pour ces deux filtrations ne sont pas supérieurs aux écarts dus aux manipulations ou aux incertitudes d'analyses qui peuvent apparaître d'une filtration à l'autre. Ces résultats prouvent la reproductibilité satisfaisante des expériences.

La figure 2 présente l'influence de la dilution sur les performances de la NF. On constate que les rendements à dilution 1 (effluent brut) et dilution 2 sont similaires, compris entre 70 % et 75 %. L'écart n'est pas supérieur aux écarts dus aux manipulations ou aux incertitudes d'analyses qui peuvent apparaître d'une filtration à l'autre. Pour l'effluent dilué cinq fois, le rendement est systématiquement inférieur aux valeurs observées à dilution 1 ou 2. La fraction de COT résiduaire peut être composée de petits siloxanes (L3, D3) voire d'autres espèces qui restent à définir. Étant donnée la valeur très élevée de la demande chimique en oxygène (DCO) de l'effluent initial, les valeurs de DCO du perméat, présentées dans le tableau 2, restent élevées et supérieures aux normes européennes de rejet (DCO maximale dans les effluents : $125 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$).

La concentration résiduaire en D_4 dans le perméat est diminuée proportionnellement au facteur de dilution entre les dilutions 1 et 2, étant données les valeurs très proches de la rétention en D_4 (Figure 3). Cette proportionnalité n'est plus respectée pour la dilution 5. En effet, à dilution 2, la concentration résiduaire en D_4 est de $0,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, alors que pour la dilution 5, elle est de $0,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En effet, la rétention observée qui est de 98 % à dilution 2, n'est plus que 97 % à dilution 5. La proportion de D_4 dans le COT avant et après filtration est aussi calculée. Cette proportion, initialement de 1,8 %, est divisée entre 10 et 15 fois après traitement. Cette variation indique que la filtration est sélective.

Ces résultats semblent montrer que la dilution provoque une baisse de la rétention de la matière organique. Il est difficile

Tableau 1. Caractéristiques de l'effluent d'hydrolyse basique.
 Table 1. Characteristics of the alkaline hydrolysis effluent.

COT ^a mesuré (mg·L ⁻¹)	DCO ^b équivalente (mgO ₂ ·L ⁻¹)	[D ₄] (mg·L ⁻¹)	Conductivité (mS·cm ⁻¹)	pH
2500	12 000	120 (part dans le COT : 1,8 %)	100	10

^a Carbone organique total

^b Demande chimique en oxygène

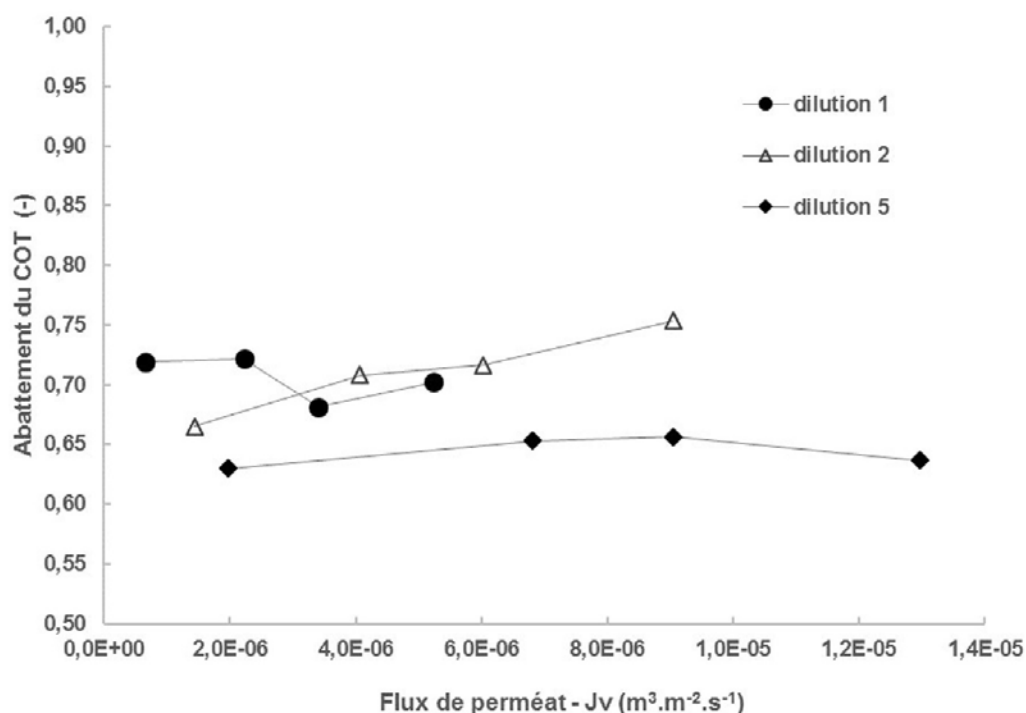


Figure 2. Filtration de l'effluent d'hydrolyse basique – variation de l'abattement en COT (carbone organique total) en fonction du flux de filtration – influence de la dilution.
 Filtration of the alkaline hydrolysis effluent – variation of total organic carbon removal yield as a function of the filtration flux – influence of dilution.

Tableau 2. Carbone organique total (COT) et demande chimique en oxygène (DCO) dans l'alimentation et le perméat – influence de la dilution.

Table 1. Total organic carbon and chemical oxygen demand in feed and the permeate – influence of dilution.

Dilution	COT (mgC·L ⁻¹)		DCO (mgO ₂ ·L ⁻¹)	
	Alimentation	Perméat	Alimentation	Perméat
1	2 500	750	12 500	3 750
2	1 250	375	6 250	1 875
5	500	150	2 500	750

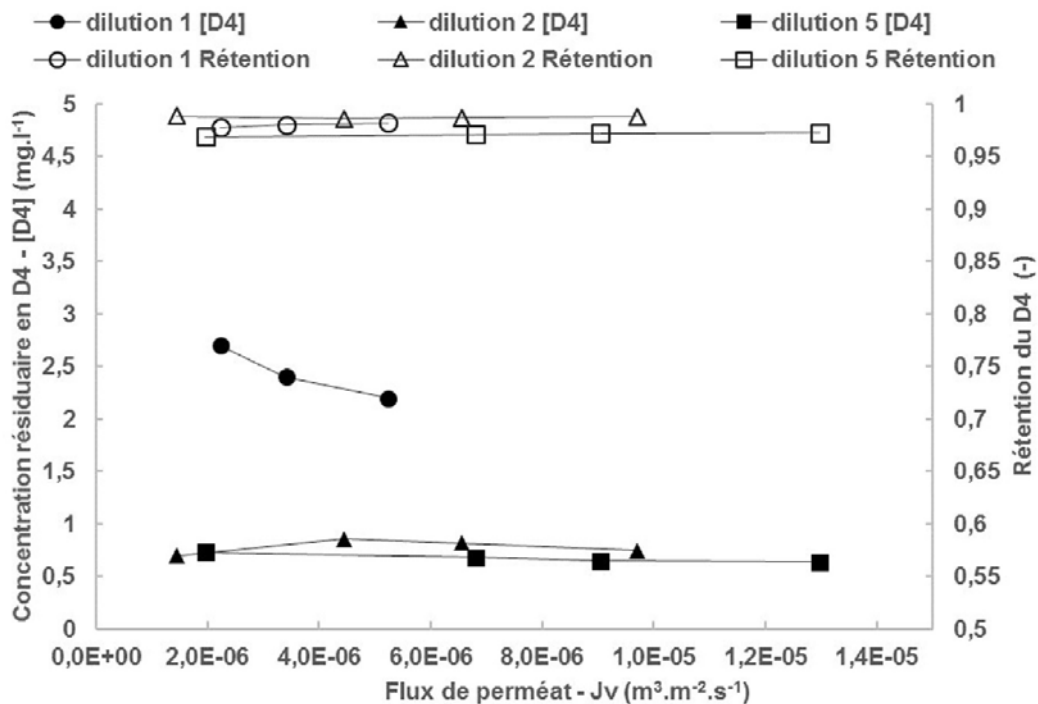


Figure 3. Filtration de l'effluent hydrolyse basique – variation de la rétention du D_4 et de la concentration résiduaire en D_4 dans le perméat en fonction du flux – influence de la dilution.
Filtration of the alkaline hydrolysis effluent – variation of D_4 retention and residual permeate concentration as a function of the filtration flux – influence of dilution.

à ce stade de conclure sur l'origine de cette diminution, la composition de la fraction organique n'étant pas suffisamment connue. De par leur faible solubilité, les siloxanes sont majoritairement présents sous forme d'émulsion et leur répartition entre les deux phases reste mal connue. La taille des gouttes et la quantité de siloxanes présente dans la phase aqueuse sont en outre fortement liées aux caractéristiques de la matrice (pH, sels, autres composés organiques). La dilution peut avoir un effet de solubilisation sur les siloxanes, due à une diminution de la concentration en siloxanes et de la salinité. Cette augmentation de la concentration en siloxanes dans la phase aqueuse pourrait conduire à une augmentation de la concentration dans le perméat.

Le D_4 n'est pas la seule molécule ciblée par l'étude. La figure 4 compare les rétentions observées pour le D_4 et L3OH. On constate que la rétention du L3OH (entre 75 % et 85 %) est nettement inférieure à celle du D_4 (97-98 %). Le L3OH possède une masse molaire inférieure à celle du D_4 . C'est une molécule linéaire, alors que D_4 est cyclique. De plus L3OH, porteur d'un groupement -OH, a une solubilité dans l'eau supérieure au D_4 . Ces trois paramètres peuvent expliquer la rétention plus faible du L3OH. L'impact de la dilution sur la rétention du L3OH est similaire à celui observé avec le D_4 . La rétention à dilution 5 est significativement plus faible qu'à dilution 1 et 2. La chute de rétention est plus marquée que pour la rétention du D_4 . Elle diminue de 85 % à 78 %.

3.2. Impact de la salinité

La dilution réduit à la fois la concentration ionique et la concentration en matière organique des solutions. Il est donc difficile par le seul effet de la dilution d'étudier l'influence de la salinité. Pour cela, des carbonates sont ajoutés dans les effluents dilués afin d'ajuster la concentration en carbonates. Les résultats de filtration sont comparés en fonction du ratio concentration en carbonates/matière organique (MO).

Les figures 5 et 6 montrent respectivement la variation de l'abattement du COT et de la rétention du D_4 en fonction de ce rapport pour différents flux de perméat. L'augmentation du ratio concentration en carbonates/matière organique provoque une chute de l'abattement en COT de 75 % à 45 % quel que soit le flux considéré, ainsi qu'une diminution de la rétention du D_4 de 98 % à 93 %. Cette tendance est constatée dans toute la gamme de flux de perméat étudiée. Cette diminution de la rétention des molécules organiques lorsque la concentration ionique augmente est conforme aux résultats précédemment observés avec d'autres types de molécules, sucres, acides organiques, PEG (polyéthylène glycol) (BOY *et al.*, 2012; BOURANENE *et al.*, 2007).

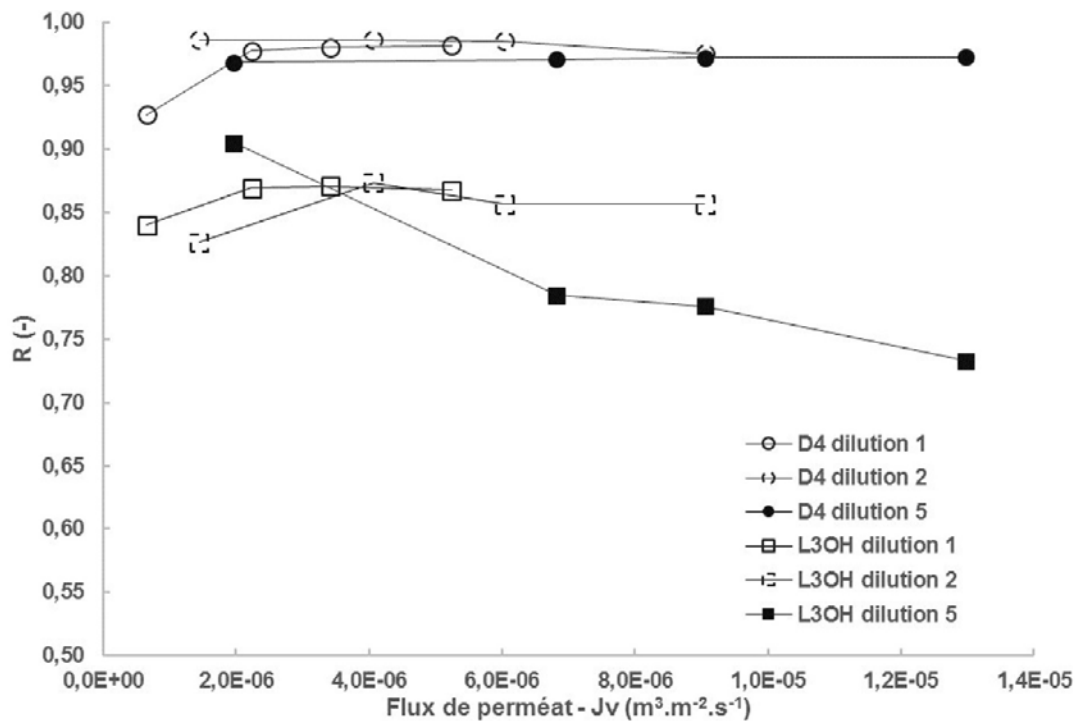


Figure 4. Filtration de l'effluent hydrolyse basique – variation de la rétention du D_4 et de L3OH dans le perméat en fonction du flux – influence de la dilution.
Filtration of the alkaline hydrolysis effluent – variation of D_4 and L3OH retention in the permeate as a function of the filtration flux – influence of dilution.

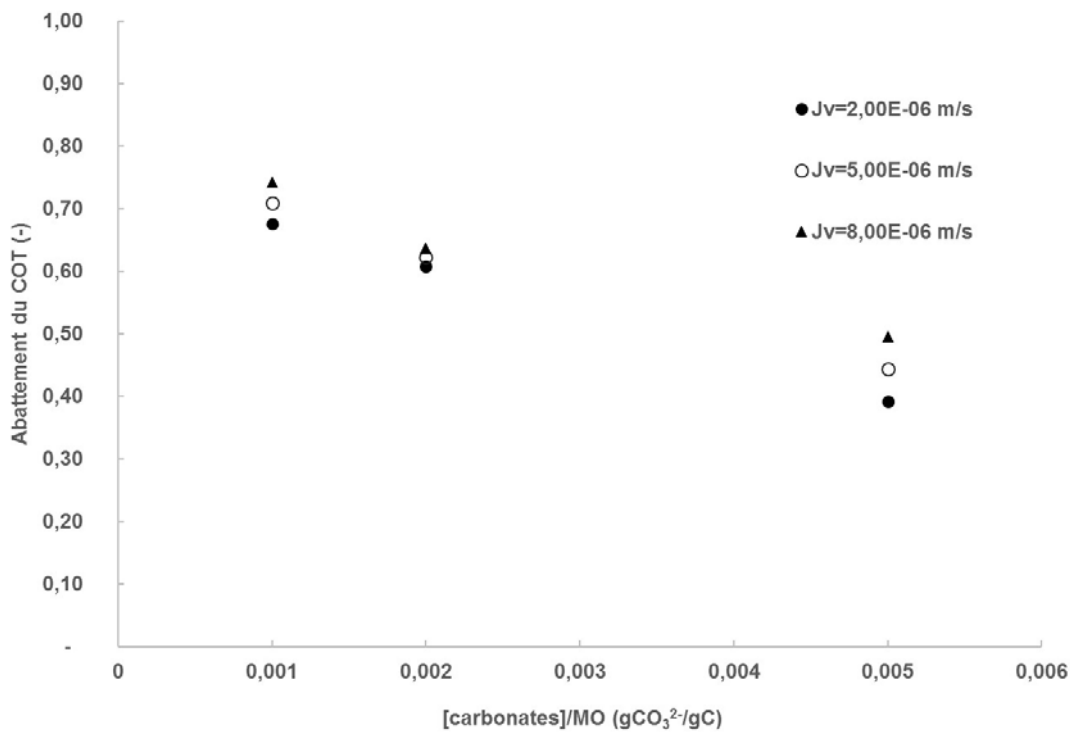


Figure 5. Évolution de l'abattement en COT (carbone organique total) en fonction du ratio [carbonates]/matière organique pour différents flux de perméat.
Total organic carbon removal yield as a function of the [carbonates]/organic matter ratio for different permeate fluxes.

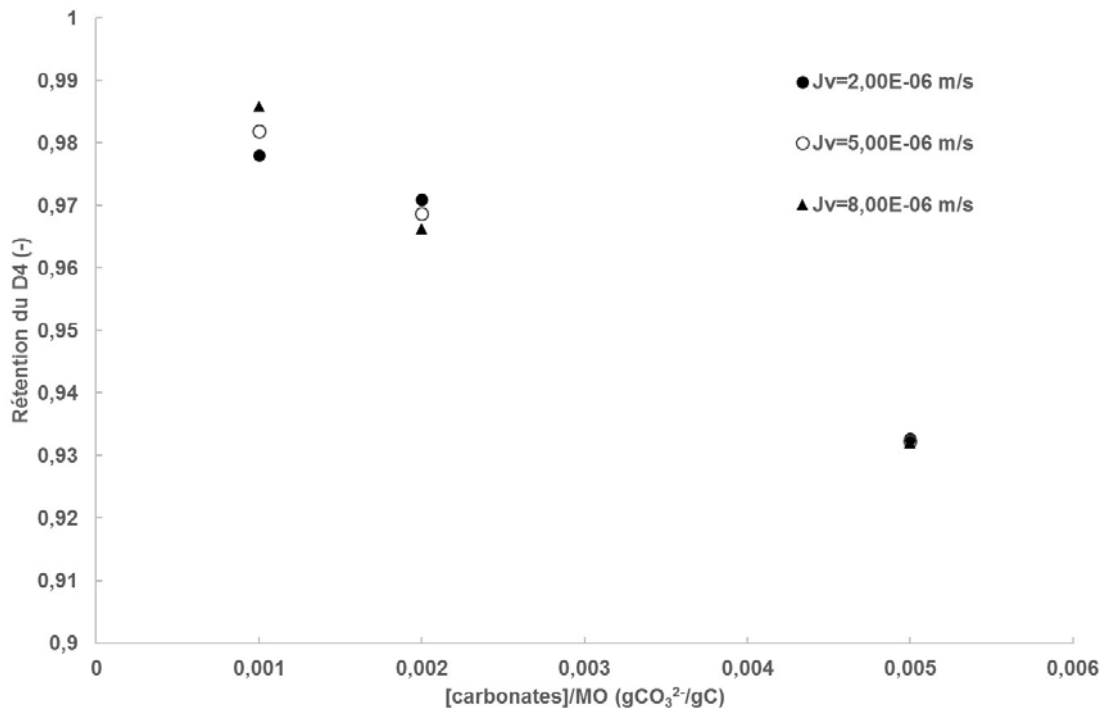


Figure 6. Évolution de la rétention en D_4 en fonction du ratio [carbonates]/matière organique (MO) pour différents flux de perméat.
 D_4 retention as a function of the [carbonates]/organic matter ratio for different permeate fluxes.

4. CONCLUSION

Des expériences de nanofiltration ont été réalisées pour traiter un effluent d'hydrolyse représentatif du milieu industriel. L'impact de la dilution et de la salinité sur l'abattement (COT et rétention du D_4 , molécule cible) a été évalué. Les résultats ont montré que la dilution de l'effluent provoque une diminution de l'abattement en COT et de la rétention du D_4 . Les expériences réalisées en augmentant la salinité ont montré que l'efficacité du traitement diminue quand le rapport entre la concentration en carbonates et la matière organique augmente.

Dans tous les cas évalués, étant donné la DCO initiale des effluents industriels à la source, la DCO dans le perméat reste supérieure aux objectifs de micropolluants que l'on souhaite atteindre (de l'ordre de 100 ppb). Le couplage avec un autre procédé, traitement biologique par exemple, sera étudié pour améliorer le traitement.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AJHAR, M., M. TRAVESSET, S. YUCE et T. MELIN (2010). Siloxane removal from landfill and digester gas - a technology overview. *Bioresour. Technol.*, 101 (9), 2913-2923.

BIRON, M. (2007). Silicones ou siloxanes : Structure et propriétés. *Techniques de l'ingénieur*, N2880 V1.

BOURANENE, S., A. SZYMCZICK, P. FIEVET et A. VIDONNE (2007). Influence of inorganic electrolytes on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane. *J. Membr. Sci.*, 290, 216-221.

BOY, V., H. ROUX DE BALMAN et S. GALIER (2012). Relationship between volumetric properties and mass transfer through NF membrane for saccharide/electrolyte systems. *J. Membr. Sci.*, 390-391, 254-262.

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ (INRS) (2015). Agents chimiques CMR. Réglementation. <http://www.inrs.fr/risques/cmr-agents-chimiques/reglementation.html> (consultation le 20 décembre 2015)

LASSEN, C., C.L. HANSEN, S. MIKKELSEN et J. MAAG (2005). *Siloxanes - Consumption, toxicity and alternatives*. Danish Ministry of Environment, Environmental Protection Agency, Environmental Project No. 1031 2005, Denmark, 111 p.

LAUBIE, B. (2012). *Dégradation bio-physico-chimique des élastomères silicones : Influence du catalyseur de polycondensation et impacts environnementaux*. Thèse de doctorat, INSA Lyon, France, 302 p.