



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Patrick LOULERGUE

le : vendredi 9 novembre 2012

Titre :

Caractérisation in-situ de dépôts formés en filtration membranaire de suspensions particulaires et de biofluides : interactions entre structure locale et performances du procédé

JURY

Patrick Fievet Pr. (Univ. Franche Comté)

Carme Güell Pr. (Univ. Rovira i Virgili Tarragone, Espagne)

Martine Mietton-Peuchot Pr. (Univ. Bordeaux Segalen)

Philippe Moulin Pr. (Univ. Aix-Marseille)

Corinne Cabassud Pr. (INSA Toulouse), Christelle Guigui MCF, HDR (INSA Toulouse)

Ecole doctorale :

Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés

Directeur(s) de Thèse :

Corinne Cabassud et Christelle Guigui

Rapporteurs :

Martine Mietton-Peuchot et Philippe Moulin



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Présentée et soutenue par :

Patrick LOULERGUE

Le Vendredi 9 Novembre 2012

Titre :

Caractérisation *in-situ* de dépôts formés en filtration membranaire de suspensions particulières et de biofluides : interactions entre structure locale et performances du procédé

Jury :

Martine Mietton-Peuchot : Professeure, Univ. Bordeaux Segalen (rapportrice)
Philippe Moulin : Professeur, Univ. Aix-Marseille (rapporteur)
Patrick Fievet : Professeur, Univ. Franche-Comté (président)
Carme Güell : Professeure, Univ Rovira i Virgili, Tarragone Espagne (examinatrice)
Patrick Sauvade : Ing. R&D, Aquasource (invité)
Philippe Schmitz : Professeur, INSA de Toulouse (invité)
Corinne Cabassud : Professeure, INSA de Toulouse (co-directrice)
Christelle Guigui : Maître de Conférences, HDR, INSA de Toulouse (co-directrice)

Résumé

Le colmatage membranaire demeure l'un des verrous majeurs des bioréacteurs à membrane (BAM). Ces travaux visent à apporter une contribution à la compréhension de la dynamique de structuration de dépôts complexes formés lors de la filtration frontale de (bio)fluides et son impact sur les performances de filtration. Pour cela, différents outils permettant la mesure *in-situ* des propriétés structurales locales des dépôts ont été utilisés de manière à pouvoir relier ces propriétés aux performances globales de filtration. Les propriétés électrocinétiques des dépôts ont également été étudiées.

Deux méthodes, l'une optique et l'autre acoustique, ont été utilisées pour caractériser les propriétés structurales locales des dépôts (épaisseur, cinétique de croissance). Dans un premier temps, les épaisseurs obtenues par les méthodes optiques et acoustiques ont été comparées. Il a été montré que, dans le cas de dépôts peu poreux, les deux méthodes conduisent aux mêmes épaisseurs de dépôts. Dans le cas de dépôts plus poreux, ces deux méthodes permettent l'obtention de données complémentaires à deux niveaux de profondeur différents au sein du dépôt.

L'influence des conditions opératoires sur la structuration de dépôts de particules modèles a ensuite été étudiée. Grâce à la méthode optique il a été montré que, quelles que soient les conditions opératoires, il existe une variation temporelle des propriétés du dépôt. De plus, une répartition non homogène du dépôt à la surface de la membrane peut également exister, favorisée par de faibles répulsions entre particules.

Enfin, l'applicabilité des différentes méthodes au cas des biofluides issus de BAM a été évaluée. La structure de dépôts complexes constitués lors de la filtration de ces biofluides a ensuite été étudiée. La compressibilité des dépôts, mise en évidence à l'échelle globale par suivi des performances de filtration, a également été observée à l'échelle locale : l'épaisseur du dépôt décroît avec une augmentation de la PTM. De plus, à l'échelle locale, une variabilité spatiale des propriétés du dépôt a été mise en évidence. Afin de contrôler la compressibilité des dépôts l'impact de l'ajout de particules au sein du biofluide a été évalué.

Abstract

Membrane fouling is one of the major drawbacks of membrane bioreactors. This study is thus a contribution to the understanding of the dynamic structuring of complex deposits build-up during dead-end filtration of complex biofluids. Several tools were used to perform in-situ characterization of cake layer structural properties at local scale and to link them to global filtration performances. The electrokinetics properties of the deposit were also investigated.

An optical and an acoustic method were used to measure local cake thickness and growth kinetics. The thicknesses given by the two methods were first compared. It was shown that for compact deposits the two different methods lead to the same thickness of the deposit. For more porous deposits, these two methods allow to obtain complementary data at two different depths of the deposits.

The influence of operating conditions on cake layer structuring during filtration of modelled particles was evaluated. Using the optical method it was shown that, whatever the operating conditions, the cake structure is not constant in time. Furthermore, a spatial variability of the cake layer thickness might exist especially in the case of weak particle-particle repulsion.

Finally, it has been investigated whether the different methods could be applied or not to the case of biofluid filtration. The structural properties of the complex deposits built up during diluted activated sludge filtration were investigated. Cake compressibility was observed at global scale by a monitoring of process performances and was also observed at local scale: cake thickness decreases as TMP increases. Furthermore, at local scale, a spatial variability of deposit structure was found. Particle addition into the biofluid was assessed in order to mitigate compressibility effects.

*A mes parents,
A mon grand-père.*

Remerciements

Les travaux de thèse présentés ici principalement ont été réalisés au Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP), à l'INSA de Toulouse. Ils ont été menés dans le cas du projet ANR Blanc FiltraCOPPE.

Mes premiers remerciements vont naturellement à mes deux directrices de thèses Corinne Cabassud et Christelle Guigui. Corinne, merci de m'avoir accueilli au sein de l'équipe SOPHYE, merci pour ta confiance dès le début de ma thèse, ton optimisme et tes conseils. Christelle, je tiens à t'exprimer toute ma gratitude pour ton soutien, ta franchise, ta disponibilité et pour m'avoir aidé à prendre du recul. Ces trois ans ont été pour moi très enrichissants professionnellement et humainement et je t'en suis reconnaissant.

Je tiens également à remercier Patrick Fievet pour son accueil à Besançon. Je garde un bon souvenir de mon séjour et des nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir. Merci également d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Merci également à Sébastien Déon pour ses conseils pour dompter le CAD, pour les discussions et les quelques bières à Besançon ou Amsterdam. Une pensée également pour les collègues de bureau Akim et Wael.

Merci Didier Laux pour ton accueil à Montpellier, pour m'avoir transmis un peu de tes connaissances au sujet des capteurs acoustiques et pour les footings. Merci également à Cédric André pour les campagnes expérimentales et la visite de Montpellier.

Merci Philippe Schmitz pour m'avoir initié aux joies de la CFD, pour m'avoir aidé à regarder mon travail sous un autre angle ainsi que pour ton entrain.

Je tiens également à remercier Martine Mietton-Peuchot et Philippe Moulin d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Merci également à Carme Güell et Patrick Sauvade d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je vous remercie pour le temps que vous avez pu consacrer à la lecture de mon manuscrit, la discussion scientifique et pour vos remarques.

Merci à l'équipe technique (Aurore, Bernard, Christophe, Dominique, José, Nathalie) et administrative (Cécile puis Frédéric) pour les coups de pouce sans lesquels beaucoup de choses n'auraient pas été possibles et pour votre bonne humeur. Je tiens en particulier à remercier Bernard Reboul pour la conception et la fabrication du nouveau dispositif optique rendant ainsi possible une grande partie des expériences de cette thèse.

Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance à Marie Weckert pour tout le travail accompli dans le cadre de ma thèse. Merci pour ton implication, ta persévérance et pour ton optimisme.

La thèse n'étant pas qu'une expérience professionnelle mais également une histoire humaine, mes pensées vont à tous les collègues doctorants, post-docs, stagiaires, enseignants-chercheurs rencontrés durant cette aventure. Je ne citerai pas tout le monde de peur d'oublier certains.

Une pensée néanmoins pour mes camarades de « promo » :

En premier lieu Aurélien. L'ami sur qui j'ai toujours pu compter lorsqu'un problème s'est présenté au boulot comme dans la vie ! Toujours présent pour un sas de décompression au Dub', un match de/chez Willi, ou se faire une partie de tennis digne des plus grandes heures de Roland-Garros... Et surtout toujours là pour partager des gros fous rires.

Viens ensuite JC, collègue depuis le stage de Master, roi du Moonwalk et fervent supporter de l'OL. Eminent membre des « pauses canettes », breaks indispensables au bon équilibre des doctorants. Merci pour les discussions sportives, gastronomiques et d'actualité. Je ne saurai dire combien de fois on a refait le monde...

Yoan P. le cousin, qui a été un soutien précieux lors de la dernière ligne droite, pour partager les doutes, se motiver et m'aider à supporter les journées passées à la bibliothèque. A Yoan, je suis obligé d'associer l'autre cousin, Matthieu. Le cœur sur la main, toujours présent pour un coup de main, un encouragement.

Enfin, pour boucler la boucle Yoann M. Celui qui m'a fait découvrir Toulouse (et ses soirées !) et a grandement contribué à mon intégration dans la ville rose. Bien avant la thèse. Deux ans plus tard, nous étions tous les deux doctorants, partageant le fameux bureau B4 : qui l'eut cru ! Grand passionné, merci pour les nombreux débats enflammés et ton optimisme inébranlable.

Une pensée également pour tous les sportifs côtoyés que ce soit pour un Run & Bike à Pechabou, un footing le long du canal ou une sorti ski de fond. Merci en particulier à Arnaud, toujours partant pour chacune de ces activités.

Enfin, merci à tous les participants des « séminaires bières » et en particulier Benjamin, Fanny, Sam, Damien C., Damien A., Sébastien M., sans oublier Jan & Marlène, mes parents adoptifs du labo.

En dehors du boulot, je voudrais remercier les Nantais. Amis de toujours, malgré nos trajectoires très diverses on ne s'est pas trop éloignés... Ceux avec qui, même après une longue période sans se voir, tout redevient instantanément naturel, avec qui il est bon partager un repas, quelques heures ou les vacances : Nico&Ali, Jojo, Jo&Angélique, Alicia, Kiki&Julie. Sans vous la vie serait sans aucun doute moins belle.

Enfin, mes derniers remerciements vont à ma famille.

D'abord à Claire, l'intrépide de la famille, j'admire ta capacité à toujours retomber sur tes pattes. Je suis fier de toi et heureux que tu aies trouvé une voie qui t'épanouisse.

Merci ensuite à mes parents, qui ne m'ont jamais poussé mais ont toujours été présents, dans les périodes de doutes. Merci de m'avoir toujours laissé faire mes choix sans me juger. Merci Papa de m'avoir très tôt initié aux joies de la sciences et merci Maman de m'avoir transmis ce brin de créativité indispensable à tout chercheur. Merci pour votre soutien sans faille.

Finalement, Marie, celle qui m'est chère. Je n'ai pas de mots assez forts pour te remercier. Tu as su, avec une infinie patience et un optimisme constant, me (sup)porter durant ces trois ans. Tu es celle qui me rend le quotidien agréable et, indirectement, une actrice incontournable de cette thèse. Merci de croire en moi et de me soutenir dans mes choix, quels qu'ils soient.

Table des matières

Table des matières

NOMENCLATURE	I
INTRODUCTION GENERALE	VII
1 CONTEXTE DE L'ETUDE	1-3
1.1 PROCÉDES MEMBRANAIRES A GRADIENT DE PRESSION : DEFINITION, MISE EN ŒUVRE, APPLICATIONS. 1-3	
1.1.1 Procédés membranaires à gradient de pression	1-4
1.1.2 Configurations et mise en œuvre	1-5
1.1.3 Applications.....	1-7
1.2 TRANSFERT DE MASSE A TRAVERS UNE MEMBRANE ET PHENOMENES LIMITANTS	1-8
1.3 POLARISATION DE CONCENTRATION ET FORMATION DE DEPOTS : DEFINITIONS	1-10
1.3.1 Formation de dépôts : forces mises en jeu	1-11
1.3.1.1 Forces hydrodynamiques.....	1-12
1.3.1.2 Forces d'interactions particule-particule	1-15
1.3.2 Conséquences de la formation de dépôts	1-18
1.4 PROPRIETES STRUCTURELLES DES DEPOTS FORMES EN FILTRATION	1-19
1.4.1 Méthodes pour la caractérisation des propriétés structurelles des dépôts	1-19
1.4.1.1 Observation directe : microscopie optique	1-20
1.4.1.2 Microscopie confocale à balayage laser et microscopie multiphotons	1-22
1.4.1.3 Techniques laser	1-24
1.4.1.4 Photos-interrupteurs	1-25
1.4.1.5 Réflectométrie ultrasonore	1-25
1.4.1.6 Imagerie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	1-28
1.4.1.7 Diffusion aux petits angles	1-29
1.4.1.8 Fluid Dynamic Gauging	1-29
1.4.1.9 Synthèse des méthodes de caractérisation des dépôts.....	1-30
1.4.1.10 Comparaison des épaisseurs obtenues par différentes méthodes	1-34
1.4.2 Structure des dépôts particulières.....	1-34
1.4.2.1 Problématique de la notion d'interface suspension/dépôt.....	1-34
1.4.2.2 Variation des propriétés structurelles dans l'épaisseur des dépôts.....	1-35
1.4.2.3 Répartition spatiale du dépôt à la surface de la membrane	1-38
1.4.3 Dépôts formés dans les bioréacteurs à membranes (BAM).....	1-40
1.4.3.1 Structure des dépôts formés en BAM.....	1-42
1.4.3.2 Contrôle du colmatage par ajout d'additifs au sein des boues	1-43
1.5 CARACTERISATION DES PROPRIETES ELECTROKINETIQUES DES DEPOTS.....	1-44
1.6 OBJECTIFS DE L'ETUDE ET STRUCTURATION DU MANUSCRIT	1-51
1.6.1 Synthèse de l'étude bibliographique	1-51
1.6.2 Objectifs de l'étude.....	1-52
2 MATERIEL ET METHODES	2-59
2.1 METHODES POUR LA CARACTERISATION DES DEPOTS	2-59
2.1.1 Propriétés structurelles	2-59
2.1.1.1 Circuit de filtration	2-59
2.1.1.2 Méthode pour le calcul des propriétés structurelles globales des dépôts	2-64
2.1.1.3 Méthode optique : nappe laser en incidence rasante (LSGI)	2-67
2.1.1.4 Méthode acoustique : réflectométrie ultrasonore en domaine temporel	2-74
2.1.2 Propriétés électrocinétiques : mesure du potentiel d'écoulement transversal.....	2-77
2.1.2.1 Circuit filtration et dispositif de mesure du potentiel d'écoulement transversal	2-77
2.1.2.2 Protocoles de mesure du potentiel d'écoulement transversal.....	2-79
2.2 MEMBRANES.....	2-80
2.2.1 Membranes planes.....	2-81
2.2.2 Membranes fibres creuses.....	2-82
2.3 FLUIDES FILTRES.....	2-82
2.3.1 Suspensions de particules.....	2-83
2.3.2 Biofluides.....	2-84
2.3.2.1 Surnageant de BAM	2-84
2.3.2.2 Boues activées	2-85
2.3.3 Mélanges biofluides et particules	2-86

2.4	METHODES ANALYTIQUES	2-87
2.4.1	<i>Matières en suspension (MES)</i>	2-87
2.4.2	<i>Mesure du carbone organique</i>	2-88
2.4.3	<i>Spectrophotométrie UV</i>	2-88
2.4.4	<i>Analyse de la matrice ionique</i>	2-89
2.4.5	<i>Distribution de taille et potentiel zêta</i>	2-89
2.4.6	<i>Chromatographie d'exclusion stérique</i>	2-90
2.4.6.1	Chromatographie avec détection UV et fluorescence	2-91
2.4.6.2	Chromatographie avec détection de carbone et azote organique	2-91
3	DETERMINATION DES PROPRIETES ELECTROKINETIQUES DES DEPOTS	3-97
3.1	CARACTERISTIQUES DU SURNAGEANT DU BAM	3-101
3.2	EVOLUTION DU POTENTIEL TRANSMEMBRANAIRE LORS DE LA FILTRATION DU SURNAGEANT	3-103
3.3	INFLUENCE DE LA MATRICE IONIQUE DU SURNAGEANT SUR LES VARIATIONS DU POTENTIEL	3-104
3.4	INFLUENCE DES PROPRIETES DE LA MEMBRANE	3-110
3.5	CONCLUSION	3-115
4	CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT DE METHODES DE CARACTERISATION DES PROPRIETES STRUCTURELLES DES DEPOTS	4-118
4.1	COMPARAISON DES EPAISSEURS OBTENUES PAR LES METHODES OPTIQUE ET ACOUSTIQUE.....	4-118
4.1.1	<i>Mesure de l'épaisseur de la pièce étalon</i>	4-119
4.1.2	<i>Mesure d'épaisseur de milieux poreux</i>	4-121
4.1.2.1	Formation des dépôts : bilan de force sur une particule.....	4-122
4.1.2.2	Performances de filtration et élimination des dépôts	4-123
4.1.2.3	Mesure de l'épaisseur des dépôts	4-126
4.1.2.4	Synthèse et discussion	4-130
4.2	APPLICATION DES METHODES OPTIQUE ET ACOUSTIQUE A LA MESURE DE DEPOTS FORMES LORS DE FLUIDES REELS	4-132
4.3	CONCLUSION	4-134
5	STRUCTURE DE DEPOTS DE PARTICULES MODELES	5-139
5.1	INFLUENCE DU FLUX DE CONVECTION A TRAVERS LA MEMBRANE SUR LES PROPRIETES STRUCTURELLES DES DEPOTS	5-140
5.1.1	<i>Influence de la perméabilité initiale de la membrane</i>	5-140
5.1.2	<i>Influence de la PTM sur la structure des dépôts pour une membrane donnée</i>	5-142
5.1.3	<i>Croissance et structuration des dépôts</i>	5-144
5.1.4	<i>Structure locale des dépôts et performances de filtration</i>	5-148
5.1.5	<i>Limites de la méthode globale et complémentarité avec l'analyse locale</i>	5-152
5.1.5.1	Calcul de l'épaisseur réelle du dépôt	5-153
5.1.5.2	Calcul de l'épaisseur du dépôt par l'approche globale	5-153
5.1.5.3	Impact de la présence d'hétérogénéités structurelles au sein du dépôt sur sa résistance spécifique	5-156
5.1.5.4	Comparaison des épaisseurs obtenues par les deux approches	5-157
5.2	INFLUENCE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA SUSPENSION	5-161
5.2.1	<i>Influence de la force ionique de la suspension</i>	5-162
5.2.2	<i>Influence de la nature des particules</i>	5-166
5.3	CONCLUSION	5-171
6	CARACTERISATION DES DEPOTS FORMES LORS DE LA FILTRATION DE BIOFLUIDES COMPLEXES ISSUS DE BAM.....	6-177
6.1	STRUCTURE ET COMPRESSIBILITE DES DEPOTS LORS DE LA FILTRATION DE BOUE ACTIVEE	6-177
6.1.1	<i>Caractérisation des boues</i>	6-178
6.1.2	<i>Structure des dépôts lors de la filtration de boues de BAM</i>	6-180
6.1.3	<i>Croissance des dépôts</i>	6-181
6.1.4	<i>Répartition longitudinale des dépôts</i>	6-183
6.1.5	<i>Compressibilité des dépôts : analyse à l'échelle globale et à l'échelle locale</i>	6-184
6.1.6	<i>Impact de l'ajout de particules de mélamine sur la filtrabilité des boues</i>	6-186
6.1.6.1	Interactions particules-matière organique	6-186
6.1.6.2	Impact de la présence des particules sur les performances de filtration.....	6-188
6.1.6.3	Performances globales d'élimination.....	6-191
6.1.6.4	Composés constituant le dépôt.....	6-192
6.1.6.5	Impact de la présence des particules sur les propriétés de la membrane dynamique formée	6-194
6.1.7	<i>Conclusion partielle</i>	6-195

6.2	STRUCTURE DES DEPOTS FORMES LORS DE LA FILTRATION DE MELANGE DE SURNAGEANT DE BOUE ACTIVEE ET DE PARTICULES DE MELAMINE	6-197
6.2.1	<i>Propriétés du surnageant</i>	6-197
6.2.2	<i>Propriétés du mélange surnageant-mélatamine</i>	6-199
6.2.3	<i>Filtrabilité du mélange de surnageant et de particules de mélatamine</i>	6-202
6.2.3.1	Influence de la nature du fluide	6-202
6.2.3.2	Influence de la PTM sur les performances globales	6-206
6.2.3.3	Influence de la PTM sur la structure locale des dépôts.....	6-208
6.2.4	<i>Synthèse</i>	6-209
6.2.5	<i>Effets de l'ajout de particules au sein des surnageants de BAM : impact des conditions opératoires</i>	6-210
6.2.5.1	Mise en œuvre de la filtration.....	6-210
6.2.5.2	Propriétés des surnageant de BAM.....	6-211
6.2.5.3	Propriétés des mélanges de surnageant et particules	6-212
6.2.5.4	Propriétés globales et composition des dépôts formés lors de la filtration du surnageant	6-213
6.2.5.5	Impact de l'ajout des particules sur les performances de filtration	6-214
6.3	CONCLUSION	6-216
	CONCLUSION GENERALE	221
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	229
	ANNEXES	245

Nomenclature

Nomenclature

Lettres Latines

A	amplitude d'un écho ultrasonore réfléchi à l'interface entre deux milieux	-
a	rayon de particule	m
c	masse déposée par unité de volume de perméat récolté	kg.m ⁻³
ccc	concentration critique de coagulation	mol.L ⁻¹
c _i	vitesse de propagation d'une onde acoustique dans un milieu	m.s ⁻¹
COT	carbone organique total	mg.L ⁻¹
d _p	diamètre des particules	m
e	charge électrique élémentaire	1,6.10 ⁻¹⁹ C
e _{bilan}	épaisseur de dépôt déterminée par bilan matière	m
e _d	épaisseur locale du dépôt mesurée	m
e _j	épaisseur d'une sous-couche homogène du dépôt	m
e _{moyenne}	épaisseur moyenne du dépôt	m
F _v	force visqueuse exercée sur la particule	N
H	constante de Hamaker	J
h	distance de séparation particule-particule	m
I	force ionique	mol.L ⁻¹
J	flux de perméat	m ³ .s ⁻¹ .m ⁻²
k	constante de Boltzmann	1,38.10 ⁻²³ m ² .kg.s ⁻² .K ⁻¹
Lp ₀	perméabilité de la membrane à l'eau pure à 20°C	m ³ .s ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹
m _d	masse de particule déposée par unité de surface	kg.m ⁻²
m _{d,j}	masse de particule déposée par unité de surface constituant une sous-couche homogène du dépôt	kg.m ⁻²
n	facteur de compressibilité du dépôt	-

PTM	pression transmembranaire	Pa
p_j	fraction massique de particules dans une sous-couche homogène du dépôt	-
Q_0	Débit d'alimentation de la cellule de filtration	$m^3.s^{-1}$
Q_p	Débit de perméat à la sortie du canal de filtration	$m^3.s^{-1}$
R'	résistance hydraulique engendrée par la rétention de composés par la membrane	m^{-1}
R_d	résistance hydraulique du dépôt	m^{-1}
R_m	résistance hydraulique de la membrane	m^{-1}
S_f	surface de filtration	m^2
SP	coefficient de potentiel d'écoulement	V/Pa
T	température	K
t	temps	s
U_r	vitesse relative particule/fluide	$m.s^{-1}$
$U(x)$	vitesse longitudinale du fluide moyennée sur la hauteur du canal	$m.s^{-1}$
V	volume de perméat cumulé par unité de surface	$L.m^{-2}$
V_a	potentiel de Van der Waals	J
V_r	potentiel de répulsion électrostatique	J
V_t	potentiel d'interaction total	J
Z	impédance acoustique	$Pa.s.m^{-1}$
z	valence des sels en solution	-

Lettres Grecques

α	résistance spécifique du dépôt	$m.kg^{-1}$
α	résistance spécifique s'une sous-couche homogène du dépôt	$m.kg^{-1}$
γ	facteur de Happel	-
Δt	temps de vol d'un écho ultrasonore	s
$\Delta X(t)$	décalage entre les positions de réflexion de la nappe laser sur la membrane dans le canal et en dehors	pixel
$\Delta\psi$	potentiel d'écoulement transmembranaire	$V.Pa^{-1}$
$\Delta\psi_p$	potentiel de surface des particules	V
$\epsilon_{moyenne}$	porosité moyenne du dépôt	-
ϵ_0	permittivité du vide	$F.m^{-1}$
ϵ_j	porosité d'une sous-couche homogène du dépôt	
ϵ_{locale}	porosité du dépôt déterminée à partir de son épaisseur locale	
ϵ_r	permittivité relative d'un fluide	
κ	longueur inverse de Debeye	m^{-1}
λ_0	conductivité	$S.m^{-1}$
μ	viscosité dynamique du perméat	Pa.s
π	Pi	3,14
ρ_p	masse volumique des particules	$kg.m^{-3}$
ζ	potentiel zêta	V

Introduction générale

Introduction générale

L'humain doit faire face à des problèmes liés à sa consommation d'eau sans précédent. Actuellement, 1,2 milliard d'habitants n'ont pas accès à une eau potable de qualité (Shannon et al., 2008). En Afrique subsaharienne, environ 20% des décès sont attribuables à l'utilisation de l'eau consommée ou aux conséquences du rejet des eaux usées. Cependant, la problématique de la gestion de l'eau touche également les pays plus favorisés où une très grande quantité d'eau est nécessaire notamment pour répondre aux besoins d'une plus grande consommation d'énergie et de l'augmentation de la production agricole. Ainsi, durant le XX^{ème} siècle, la population mondiale a triplé alors que la consommation d'eau a été multipliée par six. D'ici 2025, les deux tiers de la population mondiale pourraient vivre en état de stress hydrique (UN Water, 2007)

Dans le même temps, les lois concernant l'eau potable et les rejets dans l'environnement ne cessent d'être plus strictes. Il est donc nécessaire de développer des procédés robustes et performants pour garantir la qualité de l'eau potable produite, réduire l'impact sanitaire de nos rejets et préserver la qualité des ressources en eaux.

C'est dans ce contexte que les technologies membranaires se sont fortement développées. Pour la production d'eau potable, elles garantissent l'élimination des bactéries et virus. Dans le domaine du traitement des eaux résiduaires, le couplage d'une épuration biologique et d'une séparation membranaire au sein des bioréacteurs à membranes (BAM) permet le rejet d'une eau de bonne qualité dans l'environnement. De plus, ces technologies permettent l'exploitation de nouvelles ressources en eaux telles que l'eau de mer ou bien les eaux usées (réutilisation).

Cependant, le colmatage des membranes, conséquence de l'accumulation de matière à sa surface et dans ses pores, demeure l'un des verrous majeurs des procédés membranaires. Ainsi, le colmatage a pour conséquence la diminution des performances de filtration. Il engendre alors notamment une surconsommation énergétique et une augmentation des fréquences de nettoyage.

Ces problèmes sont d'autant plus importants en filtration frontale. Dès que la qualité de l'eau à traiter le permet, ce mode de filtration est privilégié car il engendre une plus faible consommation d'énergie que la filtration tangentielle. Cependant, en l'absence de circulation tangentielle l'accumulation de matière à la surface de la membrane est continue et impacte fortement les performances du procédé.

En particulier, dans le cas de la filtration de suspensions particulaires, un colmatage par formation d'un dépôt à la surface de la membrane est susceptible d'apparaître, ce dépôt, agissant comme une résistance additionnelle au transfert de matière à travers la membrane. L'impact de la formation de ce dépôt sur les performances de filtration est alors fonction des propriétés du dépôt, telles que sa composition, sa morphologie ou encore ses propriétés électrocinétiques. Afin de mieux appréhender les mécanismes conduisant à l'apparition d'un colmatage par formation de dépôts, et essayer de réduire son impact, il est alors nécessaire d'étudier les propriétés de structure et de charge des dépôts formés.

Pour cela, ces quinze dernières années, un certain nombre de méthodes ont été développées afin de caractériser les propriétés locales des dépôts de manière *in-situ*, non

invasive et à l'échelle locale. Ainsi, ces méthodes ont permis de mettre en évidence que les dépôts formés lors de la filtration de fluides modèles (particules sphériques, bentonite...) ont une structure hétérogène dans le temps et l'espace. Par conséquent, les dépôts formés en filtration sont des milieux poreux dont la structure est dynamique rendant ainsi complexe la mesure de leur épaisseur.

Par ailleurs, la filtration de biofluides, tels que ceux rencontrés dans de nombreux procédés membranaires, conduit à la formation de dépôts complexes constitués de différents composés. Ces dépôts sont très résistants, compressibles et susceptibles de se restructurer au cours du temps. Néanmoins, les mécanismes conduisant à la formation de tels dépôts sont encore discutés. Il est donc nécessaire d'accentuer les efforts de recherche visant à étudier les propriétés de ces dépôts afin de mieux maîtriser les performances de filtration à l'échelle du procédé.

Dans ce cadre, un projet a été déposé et financé dans le cadre d'une ANR Blanche (projet FiltraCOPPE). Il est le fruit de la collaboration entre trois laboratoires : le Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP, INSA de Toulouse), l'Institut d'Electronique du Sud (IES, Univ. Montpellier II) et le laboratoire Univers, Transport, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement, Molécules (UTINAM, Univ. Besançon). Ce projet avait pour objectif le développement et l'application de méthodes de caractérisation *in-situ* des propriétés structurelles et de charge des dépôts formés en filtration afin de permettre une meilleure compréhension des phénomènes de colmatage. Les travaux réalisés pendant cette thèse ont fait partie intégrante de ce projet.

L'objectif global de cette thèse, est d'apporter des éléments de connaissance pour une meilleure compréhension de la dynamique de formation de dépôts complexes en filtration frontale et leur impact sur les performances de filtration.

Pour cela, il a été possible de s'appuyer sur des outils préalablement développés au laboratoire.

Ainsi, deux méthodes permettant la mesure non intrusive de l'épaisseur locale des dépôts ont été utilisées. La première, développée dans le cadre de la thèse de J. Mendret (Mendret, 2007) est une méthode optique basée sur l'utilisation d'une nappe laser. La seconde, développée pendant cette même thèse en collaboration avec l'IES, est une méthode acoustique basée sur le principe de la réflectométrie ultrasonore.

Un protocole spécifique développé dans le cadre de la thèse de B. Teychene (Teychene, 2008) a également été utilisé afin de déterminer les propriétés électrocinétiques des dépôts.

La problématique associée à cette étude peut alors être divisée selon trois axes.

Du point de vue des méthodes de mesure, il s'agit :

- d'apporter une meilleure compréhension quant à la nature de l'épaisseur des dépôts poreux déterminée par les méthodes optiques et acoustiques
- d'évaluer l'applicabilité des méthodes pour la caractérisation des propriétés de structure et de charge des dépôts formés lors de la filtration de biofluides réels complexes.

Du point de vue scientifique, l'objectif est une meilleure compréhension des mécanismes contrôlant la structuration des dépôts en lien avec les conditions opératoires. Il semble en particulier nécessaire de comprendre l'impact des paramètres opératoires sur la structure des dépôts particuliers et donc sur les performances de filtration. Il semble également intéressant d'évaluer comment les interactions entre composés contribuent à la structuration des dépôts complexes formés de différents constituants (particules, matière organique...).

Enfin, du point de vue de l'application, il s'agit de mettre en évidence les informations pertinentes que peuvent nous apporter les approches globales et locales afin de permettre un meilleur contrôle du colmatage par formation de dépôts dans le cas de la filtration de fluides complexes.

Lors de ces travaux, une approche à deux échelles a été adoptée. Les propriétés locales des dépôts ont été déterminées au moyen des méthodes de caractérisation *in-situ* puis reliées aux performances de filtration. Deux types de fluides ont été considérés : des suspensions modèles constituées de particules sphériques et monodisperses et des biofluides réels, complexes, issus de BAM traitant des eaux résiduaires urbaines.

Après la présentation du contexte global de l'étude (chapitre 1) et des moyens mis en œuvre lors de cette étude (chapitre 2), les résultats obtenus seront structurés en quatre chapitres.

Les deux premiers chapitres de résultats présentent une contribution au développement des méthodes de caractérisation des dépôts. Ainsi, le chapitre 3 porte sur l'adaptation au cas des fluides complexes du protocole de mesure des propriétés électrocinétiques des dépôts. Le chapitre 4 vise à une meilleure compréhension de la nature des couches poreuses caractérisées lors de la mesure des épaisseurs de dépôt par les méthodes optique et acoustique. La potentialité de l'application de ces méthodes au cas des biofluides issus de BAM sera également étudiée.

Enfin, les deux derniers chapitres visent à l'étude de l'impact des conditions opératoires sur la structuration des dépôts en lien avec les performances de filtration. Ainsi, dans le chapitre 5, la structure de dépôts de particules modèles sera considérée. Enfin, le chapitre 6 traitera

du cas des dépôts formés lors de la filtration de biofluides issus de BAM. Une attention particulière sera portée à l'influence des interactions entre particules et matière organique sur la structuration de ces dépôts.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

1 Contexte de l'étude

Après une brève description de la mise en œuvre des procédés membranaires à gradient de pression, ce chapitre propose une présentation de la problématique du colmatage par formation de dépôts en micro- et ultra-filtration. Une optimisation et une meilleure prédiction des performances de filtration requièrent la compréhension des mécanismes conduisant à la formation et à la structuration de ces dépôts.

Les méthodes permettant la caractérisation *in-situ* des propriétés structurales locales des dépôts et de leurs propriétés électrocinétiques seront ensuite présentées.

Les caractéristiques des dépôts obtenues au moyen de ces différentes méthodes seront ensuite détaillées. Une attention particulière sera apportée à la variabilité spatio-temporelle des propriétés de dépôts formés de particules modèles. Enfin, la problématique de la formation de dépôts complexes au sein des bioréacteurs à membrane sera discutée. Nous pourrons ainsi conclure sur les objectifs de cette étude.

1.1 Procédés membranaires à gradient de pression : définition, mise en œuvre, applications

Afin de situer le contexte général de l'étude, le principe et la mise en œuvre des procédés membranaires à gradient de pression vont être présentés.

Une membrane est une fine couche de matériau, semi-perméable ou sélectivement perméable, capable de séparer différents composés en fonction de leurs propriétés chimiques et/ou physiques sous l'action d'un gradient de force motrice appliqué sur celle-ci. Une séparation par membrane peut être définie comme une opération durant laquelle une alimentation est divisée en deux phases distinctes de nature différente (Figure 1-1):

- un perméat (ou filtrat) contenant les substances ayant traversé la membrane
- un rétentat (ou concentrat) qui est la phase contenant les composés auxquels la membrane n'est pas perméable.

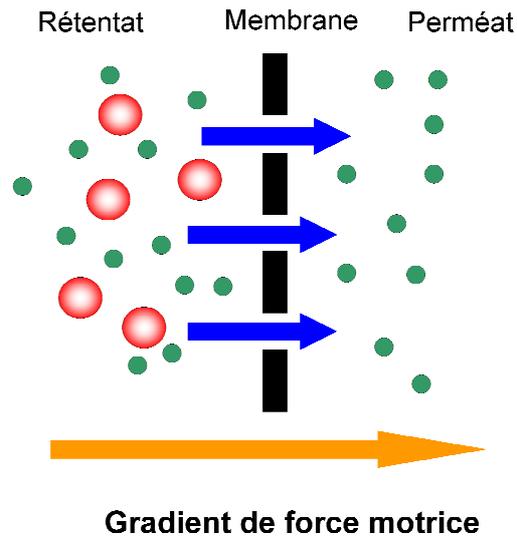


Figure 1-1 : Principe général du fonctionnement d'une membrane

Il est possible de classer les différentes technologies membranaires en fonction du gradient de force motrice appliqué. Cela peut être un gradient de pression, de concentration, de potentiel électrique ou de température. La suite de cette étude est consacrée aux procédés membranaires à gradient de pression. La différence de pression exercée de part et d'autre de la membrane est alors appelée pression transmembranaire (PTM).

1.1.1 Procédés membranaires à gradient de pression

Il existe quatre types de techniques membranaires à gradient de pression : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Ces techniques peuvent être classées, par exemple, selon la taille moyenne des pores de la membrane ou selon la taille des composés retenus (Figure 1-2). Les travaux présentés ici se focalisent sur les membranes d'ultrafiltration (UF). Lorsque leur seuil de coupure est bien choisi, ces membranes permettent notamment de retenir les particules, les colloïdes ainsi que les bactéries et les virus. Cependant, elles ne permettent pas de retenir les plus petits composés organiques ni les sels dissous.

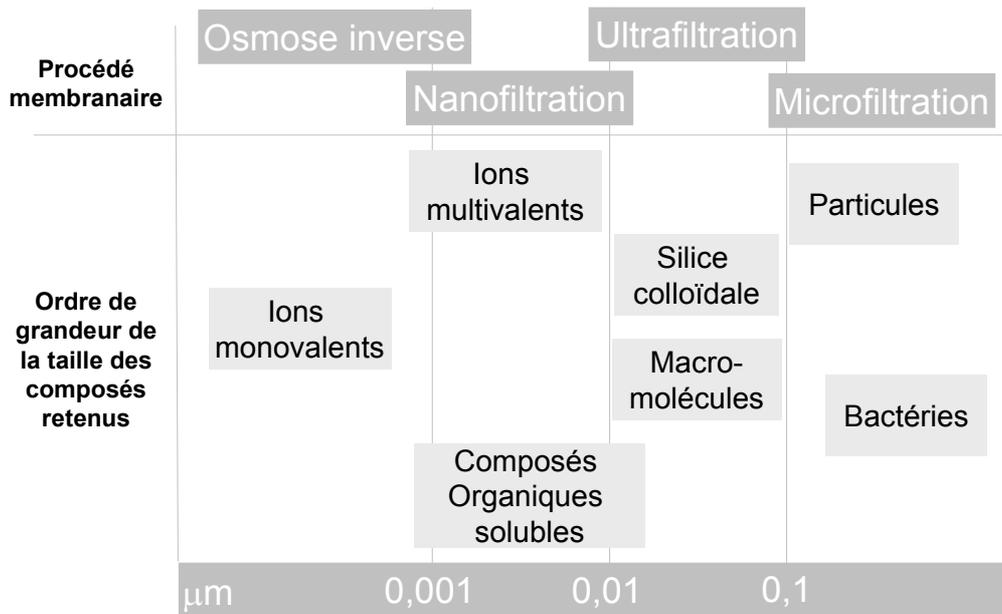


Figure 1-2 : spectre des composés retenus par les différents procédés membranaires à gradient de pression

1.1.2 Configurations et mise en œuvre

Les membranes sont regroupées sous forme d'unités appelés modules. Ces modules doivent respecter certains critères d'ordre mécanique (étanchéité), hydrodynamique (minimisation des volumes morts), économique (compacité élevée, facilité d'entretien, coûts d'investissements) ou encore pratique (facilité d'assemblage).

Trois principaux types de modules d'UF sont commercialisés. Les modules plans, dérivés des filtres-presses, sont constitués d'un assemblage de membranes planes séparées par des cadres intermédiaires assurant la fonction d'espaceurs afin de garantir la circulation du fluide à traiter et du perméat. Les modules tubulaires comprennent une ou plusieurs membranes tubulaires ayant des diamètres internes compris entre 6 et 25 mm. Enfin, les modules fibres creuses sont des assemblages de quelques dizaines à plusieurs milliers de fibres creuses de diamètre interne de l'ordre du millimètre. L'alimentation peut alors se faire par l'intérieur de la fibre (on parle alors de filtration interne/externe) ou par l'extérieur de la fibre (c'est alors une filtration de type externe/interne). Ces modules ont l'avantage d'être très compacts. Pour cette raison, ils sont largement répandus dans le secteur du traitement de l'eau.

Les procédés membranaires à gradient de pression peuvent être mis en œuvre selon deux modes d'écoulements différents : la filtration tangentielle ou la filtration frontale (Figure 1-3).

Lors de la filtration tangentielle, une circulation de liquide à traiter est maintenue tangentiellement à la surface de la membrane entraînant ainsi un cisaillement permettant de limiter l'accumulation de matière à la surface de la membrane. Ce mode de

fonctionnement nécessite la mise en œuvre de deux pompes. L'une pour assurer la mise sous pression du système, et donc fournir au fluide la pression nécessaire pour franchir la membrane. La seconde permet d'assurer la circulation du fluide à traiter. En filtration frontale, le flux de sortie de concentrat est nul et toute matière entrant dans le module et retenue par la membrane s'accumule à sa surface. De ce fait, ce mode de fonctionnement implique une alternance fréquente de phases de filtration et d'actions de nettoyage. La filtration frontale possède cependant l'avantage de ne pas nécessiter de pompe de circulation. Par conséquent, sous réserve de conditions opératoires adaptées, ce mode de fonctionnement permet une consommation énergétique inférieure à celle du mode tangentiel.

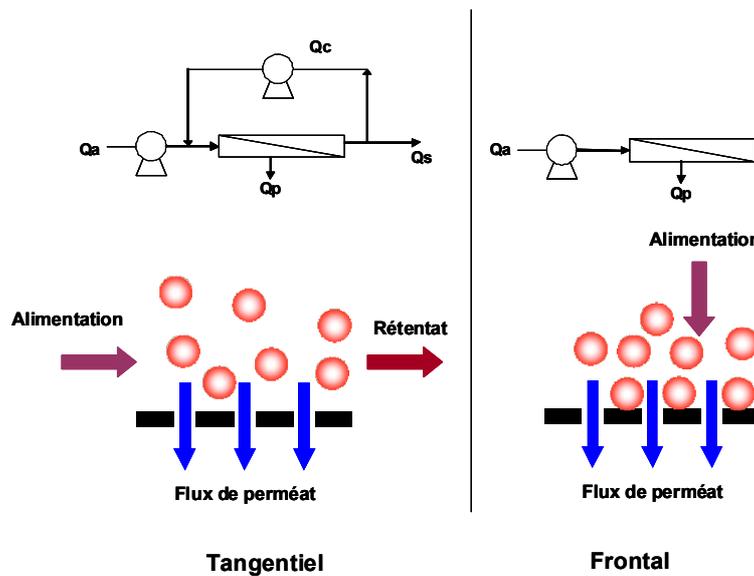


Figure 1-3 : mode de fonctionnement des procédés membranaires

L'eau potable étant un produit à faible valeur ajoutée, il est nécessaire de limiter ses coûts de production. Dès que la qualité de l'eau le permet, la filtration est donc réalisée en mode frontale de sorte à pouvoir minimiser les consommations énergétiques et donc réduire les coûts d'exploitation. De même, les eaux usées étant rejetées après traitement, ce mode de filtration est largement utilisé au sein des BAM. Ainsi, la grande majorité des BAM implantés ces dernières années possèdent des membranes immergées dans le bioréacteur fonctionnant en filtration frontale. Ce type d'installation est capable de traiter des débits supérieurs à $100\,000\text{ m}^3/\text{j}$ (2006)

Les travaux présentés dans ce manuscrit se sont donc focalisés sur les dépôts formés en filtration frontale.

1.1.3 Applications

Les procédés membranaires sont largement utilisés dans de nombreux domaines industriels tels que l'agroalimentaire, la pharmaceutique ou l'environnement. La filtration est utilisée afin de valoriser des composés présents dans le fluide filtré et/ou le purifier.

Un des domaines majeurs pour l'application de l'UF est le traitement de l'eau. En potabilisation de l'eau, ce type de membranes permet de garantir la qualité sanitaire des eaux (rétention des virus et bactéries) et d'obtenir un perméat de qualité constante malgré de fortes variabilités des propriétés du fluide d'alimentation. Elles peuvent également être utilisées afin de prétraiter les eaux de mers ou eaux saumâtres en vue de leur dessalement par nanofiltration ou osmose inverse. Dans le domaine du traitement des eaux résiduaires, le couplage de la séparation membranaire (micro ou ultrafiltration) à un bioréacteur permet d'augmenter la qualité des effluents rejetés tout en augmentant la compacité des installations par rapport aux traitements conventionnels. Ainsi, des modules de filtration remplacent le décanteur de la filière boue activée conventionnelle permettant ainsi un net gain sur la surface au sol de l'installation. Ce type d'installation est appelée bioréacteur à membrane (BAM).

Enfin, des filières de réutilisation des eaux usées peuvent être mises en œuvre en couplant les procédés de filtration basse pression (ultrafiltration ou microfiltration) avec une filtration à plus haute pression (nanofiltration ou osmose inverse).

Dans ce contexte, le marché des membranes d'UF/MF de type fibre creuse pour le traitement de l'eau est estimé, pour l'année 2012, à 800 millions de dollars correspondant à 20 millions de mètres carrés installés. Il pourrait être multiplié par plus d'un facteur trois d'ici 2020 (Coté, 2012)

Bien que les procédés membranaires soient de plus en plus répandus, la limitation majeure réside, et ce quel que soit le mode de fonctionnement utilisé, dans la diminution des performances due à l'accumulation de matière à la surface de la membrane.

1.2 Transfert de masse à travers une membrane et phénomènes limitants

Lors de la filtration d'un solvant pur (absence de composés pouvant être retenus à la surface de la membrane ou dans ses pores), le flux de perméat (J) est proportionnel à la pression transmembranaire (PTM) appliquée. La loi de Darcy (Équation 1-1) permet alors de décrire le flux de solvant au travers de la membrane.

$$J = L_{p0} PTM = \frac{PTM}{\mu R_m} \quad \text{Équation 1-1}$$

Avec :

- J le flux de perméat ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- L_{p0} la perméabilité de la membrane au solvant pur à la température de la filtration ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
- PTM la pression transmembranaire (Pa)
- μ la viscosité dynamique du perméat (Pa.s)
- R_m la résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})

La résistance hydraulique de la membrane (R_m) est une propriété intrinsèque de la membrane. Sa valeur est notamment fonction de ses propriétés structurelles telles que son épaisseur, le diamètre des pores ou encore sa porosité. La perméabilité de la membrane au solvant pur, définie comme le volume de solvant qu'il est possible de faire passer au travers de la membrane par unité de temps, de surface et de pression transmembranaire est donc directement liée aux propriétés structurelles de la membrane. C'est un paramètre permettant de caractériser de manière pratique la capacité de filtration d'un fluide pur par la membrane.

Lors de la filtration d'un fluide contenant des espèces retenues par la membrane, ces espèces vont s'accumuler à sa surface ou en son sein. Ce phénomène va donc engendrer une variation des propriétés structurelles de la membrane (obstruction de pore, augmentation de l'épaisseur du média filtrant) et/ou de ces propriétés physico-chimiques. La résistance hydraulique est par conséquent elle aussi modifiée et le transfert de matière à travers la membrane limité. Afin de prendre en compte ces variations, la loi de Darcy est corrigée par l'ajout d'une résistance additionnelle, R' . La résistance totale du système filtrant est alors maintenant représentée par deux résistances en série : celle de la membrane propre et celle engendrée par les composés retenus par la membrane.

$$J = L_p PTM = \frac{PTM}{\mu.(R_m + R')} \quad \text{Équation 1-2}$$

Avec :

- L_p la perméabilité de la membrane à la température de filtration ($m^3.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$)
- R' la résistance hydraulique engendrée par la rétention de composés par la membrane (m^{-1}).

Différents phénomènes peuvent donner lieu à l'apparition d'une limitation au transfert de solvant à travers la membrane. Ainsi, dans le cas d'une accumulation de matière réversible par simple relâchement de la PTM on parlera de polarisation de concentration. Dans le cas d'une accumulation non réversible par relâchement de la PTM, le terme de colmatage est utilisé. Différents mécanismes de colmatage existent (Figure 1-4). Un colmatage par dépôt ou formation de gel peut avoir lieu lors de l'accumulation de composés à la surface de la membrane. Une accumulation de particules ou de colloïdes à l'intérieur des pores conduira à un colmatage par blocage de pores. Enfin, une adsorption des molécules à la surface de la membrane, ou à l'intérieur de ses pores peut également engendrer un colmatage de la membrane. Enfin, dans le cas de la filtration d'une suspension complexe ces différents mécanismes peuvent se produire successivement ou simultanément.

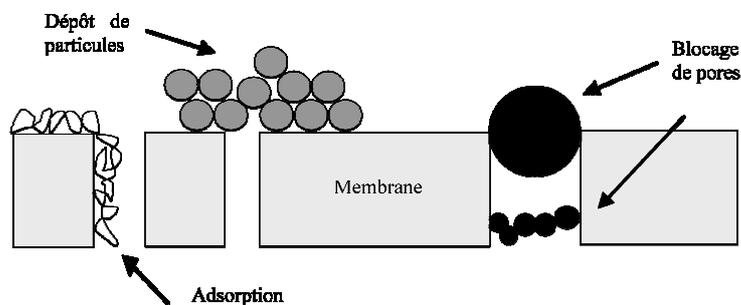


Figure 1-4 : Les différents mécanismes de colmatage

La résistance additionnelle (R') est un terme global prenant en compte la totalité des interactions entre les composés retenus et la membrane sans tenir compte de la nature de ces interactions. Si tous ces phénomènes ont lieu simultanément, alors la résistance additionnelle est la conséquence de l'ensemble des contributions de chacun de ces phénomènes.

1.3 Polarisation de concentration et formation de dépôts : définitions

Lors de la filtration de fluides contenant des particules, des colloïdes, ou encore des bactéries ou floccs bactériens, le colmatage par formation d'un dépôt est l'un des verrous majeurs. Ce mécanisme de colmatage est l'objet des travaux présentés ici. Aussi, une définition plus précise du terme dépôt est proposée ci-dessous. Par ailleurs, lors de la filtration, les phénomènes de colmatage par formation d'un dépôt et la polarisation de concentration ont généralement lieu simultanément. Le phénomène de polarisation de concentration va donc également être présenté.

Au voisinage de la membrane, l'existence d'un flux convectif vers la surface, couplé à la rétention membranaire, conduit à l'apparition d'un gradient de concentration en composés retenus (macromolécules, colloïdes, particules). Il s'agit du phénomène de polarisation de concentration. La différence de concentration entre le cœur du fluide à filtrer et la surface de la membrane engendre un flux de rétrodiffusion des composés de la surface de la membrane vers le cœur de la solution. Dans le cas de colloïdes, l'existence de ce flux peut être favorisée par la présence de phénomènes de répulsion interparticulaires. L'épaisseur de la couche de polarisation est alors fonction de l'équilibre entre le flux convectif et le flux diffusif.

Lorsqu'une couche de polarisation est formée, si une situation d'équilibre n'est pas atteinte entre le flux convectif et le flux diffusif, la concentration en espèces retenues par la membrane devient de plus en plus importante jusqu'à atteindre une concentration critique pour laquelle la couche est déstabilisée. Il se produit alors un changement de phase et la couche passe d'un état liquide à un état solide. Ainsi, dans le cas d'une couche polarisée de macromolécules, dès que la limite de solubilité est atteinte, il se forme un gel à la surface de la membrane. Dans le cas de colloïdes, une transition peut être observée d'une phase dispersée à une phase condensée sous l'effet de l'agrégation des colloïdes. Il se formera alors un dépôt sur la surface de la membrane. Dans le cas de plus grosses particules, c'est le flux convectif qui peut maintenir les particules plaquées à la surface de la membrane.

Le dépôt (encore appelé gâteau de filtration) ou le gel formé, est alors un milieu poreux additionnel responsable de l'existence d'une nouvelle résistance hydraulique dont la valeur sera dépendante des propriétés structurelles du dépôt. Contrairement aux couches de polarisation, les dépôts ne sont pas réversibles par un simple relâchement de la PTM. La formation de dépôts est l'un des mécanismes majeurs de colmatage des membranes de micro- et ultrafiltration.

En pratique, lors de la filtration d'une suspension de particules, la couche de polarisation et le dépôt sont susceptibles d'exister simultanément. Ainsi, les particules vont se répartir entre la couche polarisée et le dépôt et un important gradient de concentration existe depuis le dépôt vers le cœur de la suspension à filtrer. Lors du fonctionnement normal de la filtration, il peut donc être difficile de distinguer ces deux zones. Des méthodes de filtration

spécifiques par paliers de pression ou de flux, destructrices de la couche de polarisation permettent cependant de distinguer ces deux mécanismes (Bacchin et al., 2006).

1.3.1 Formation de dépôts : forces mises en jeu

D'un point de vue procédé, la formation des dépôts et leurs propriétés dépendent des conditions opératoires telles que le flux convectif à la surface de la membrane, le mode de filtration (frontale ou tangentielle) mais aussi des propriétés de la suspension (taille des particules, charge, force ionique) et de la membrane (géométrie, propriétés physico-chimiques) (Figure 1-5).

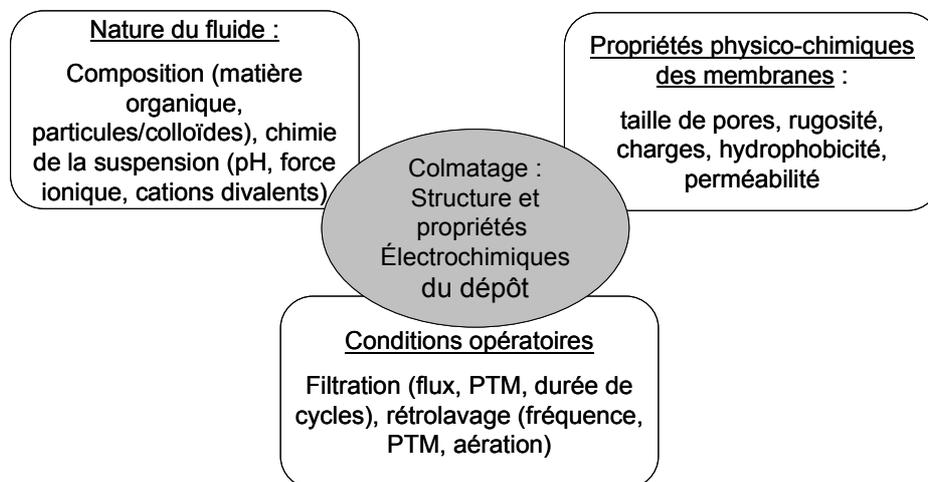


Figure 1-5 : Facteurs influençant les propriétés des dépôts formés en filtration

A l'échelle locale, ces paramètres opératoires se traduisent par différentes forces s'exerçant sur les particules. Ces forces sont de différente nature : hydrodynamique, interactions physico-chimiques, diffusion ou encore liée à un champ extérieur (gravité par exemple). L'apparition ou non d'un dépôt et sa structuration sont alors fonction de l'équilibre entre les différentes forces s'exerçant sur les particules au voisinage de la membrane.

Cette section présente les principales forces s'exerçant sur des particules sphériques chargées, de masse volumique proche de celle de l'eau, de dimension colloïdale (500 nm). Une filtration frontale en milieu confiné (telle qu'une fibre creuse interne/externe) avec un écoulement laminaire au sein du canal est considérée. Ce cas correspond aux conditions opératoires des expériences réalisées lors de cette étude.

Compte-tenu de la taille et de la masse des particules, le phénomène de diffusion brownienne et les forces de gravité seront négligés.

1.3.1.1 Forces hydrodynamiques

- Force de convection vers la membrane

En filtration frontale, la principale force hydrodynamique s'exerçant sur les particules à la surface de la membrane est la force convective perpendiculaire à la membrane. Cette force est liée au flux de convection du fluide à travers la membrane. Elle a tendance à entraîner les particules vers la surface de la membrane. Ainsi, pour une sphère isolée dans de l'eau au sein d'un écoulement rampant la loi de Stokes permet de calculer la force visqueuse :

$$F_V = 6\pi\mu a U_r \quad \text{Équation 1-3}$$

Avec

- F_V la force visqueuse convective (N)
- μ la viscosité du solvant (Pa.s)
- a le rayon des particules (m)
- U_r la vitesse relative de la particule (m.s^{-1})

Pour des petites particules de masse volumique peu différente de celle de l'eau, les effets d'inertie peuvent être négligés et les particules suivent les lignes de courant. Dans ces conditions, la vitesse des particules est alors égale à la vitesse du fluide. A la surface de la membrane, supposant la vitesse du fluide uniforme et égale à la vitesse de perméation on a :

$$F_V = 6\pi\mu a J \quad \text{Équation 1-4}$$

Avec

- J le flux de perméat (m.s^{-1})

Pour un type de particule donné, la force convective s'exerçant sur les particules est donc proportionnelle au flux de perméat à travers la membrane.

Pour une concentration élevée en particules, l'écoulement du fluide autour d'une particule est perturbé par la présence de ses plus proches voisines. Un terme supplémentaire peut alors être ajouté à la force de Stokes afin de prendre en compte ces effets. Ainsi au sein du dépôt, un calcul des forces visqueuses plus rigoureux est donné par la relation de Happel (Harmant and Aimar, 1998). La particule est alors considérée comme étant incluse au sein

d'une sphère de liquide (couche d'hydratation des particules) et c'est la force s'exerçant sur cette sphère qui est calculée.

$$F_V = 6\pi\mu a J \cdot f(\gamma) \quad \text{Équation 1-5}$$

Et :

$$f(\gamma) = \frac{3 + 2\gamma^5}{3 - 9/2\gamma + 9/2\gamma^5 - 3\gamma^6} \quad \text{avec} \quad \gamma = (1 - \varepsilon)^{1/3} \quad \text{Équation 1-6}$$

Avec

- ε la porosité du milieu poreux constitué par les particules
- γ le facteur de Happel

La porosité dépend de la distance moyenne interparticulaire. Il est possible de la calculer en faisant l'hypothèse d'un empilement régulier de sphères. Par exemple dans le cas d'un empilement de type cubique centré, l'évolution de la porosité en fonction de la distance entre les particules est donnée par la relation :

$$\varepsilon = 1 - \sqrt{3}\pi \left(\frac{a}{h + 2a} \right)^3 \quad \text{Équation 1-7}$$

Avec :

- h la distance interparticulaire (m)

La Figure 1-6 représente la variation de $f(\gamma)$ en fonction de la distance de séparation interparticulaire.

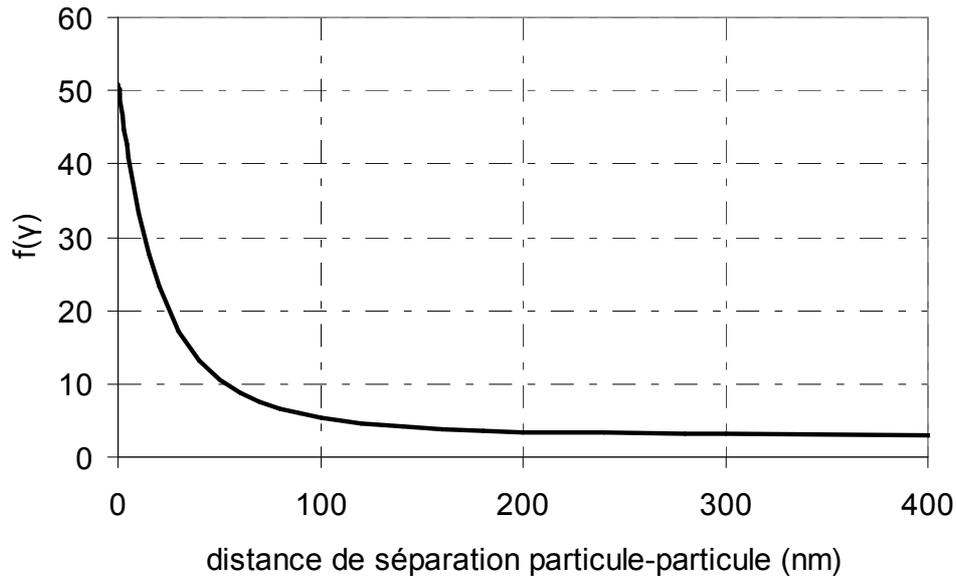


Figure 1-6 : Variation de $f(\gamma)$ en fonction de la distance interparticulaire

La fonction $f(\gamma)$ décroît avec la distance particule-particule. Pour des faibles distances entre particule (< 50 nm) la décroissance est rapide et plus lente ensuite. Par conséquent, pour une particule donnée, plus ses particules voisines sont proches plus leur effet sur la force convective est important.

- Autres forces hydrodynamiques

Dans le cas d'une vitesse longitudinale du fluide plus importante (filtration tangentielle par exemple), d'autres forces hydrodynamiques sont susceptibles de s'exercer sur les particules. En effet, l'écoulement parallèle à la surface de la membrane peut conduire à l'apparition de force de rétrodiffusion des particules de la surface de la membrane vers le cœur de la suspension à filtrer. Ainsi, dans le cas d'un régime laminaire et pour une taille de particule importante (de l'ordre de quelques millimètres) une force de lift, créée par une différence de pression s'exerçant sur les différents points de la particule peut engendrer une migration latérale de la particule vers le cœur de la suspension (Green and Belfort, 1980). Des phénomènes de rétrodiffusion engendrés par le cisaillement du fluide à la surface de la membrane peuvent également être observés (en particulier pour des particules de diamètre supérieur à quelques micromètres). Cependant, dans le cas de notre étude, ces forces sont négligeables compte-tenu du diamètre des particules (500 nm) et de la très faible vitesse de l'écoulement longitudinal à la surface de la membrane (Bacchin et al., 2002).

1.3.1.2 Forces d'interactions particule-particule

Les particules colloïdales étant chargées, elles interagissent. Les interactions colloïdales sont importantes pour les petites particules car elles peuvent facilement devenir prépondérantes sur les forces hydrodynamiques ou sur la gravité. Cependant, elles deviennent moins importantes pour de grosses particules (diamètre de l'ordre du micromètre).

Ces interactions peuvent être approximées au moyen de la théorie DLVO développée par Derjaguin, Landeau, Verwey et Overbeek. Cette théorie présente le potentiel d'interaction total des particules comme la somme de la contribution des forces attractives de Van Der Waals et des forces électrostatiques répulsives.

- Attraction de Van Der Waals

Ces forces d'attraction sont la conséquence des interactions entre dipôles induits générés par la proximité entre deux particules chargées. Lorsque deux corps sont suffisamment proches, il se crée un champ électromagnétique donnant naissance aux interactions attractives.

Pour deux sphères de rayon a très proches l'une de l'autre ($h \ll a$), le potentiel de Van der Waals (V_a) est donné par :

$$V_a(h) = -\frac{Ha}{12h} \quad \text{Équation 1-8}$$

Avec

- H la constante de Hamaker (J)
- a le rayon des particules (m)
- h la distance particule/particule (m)

La constante de Hamaker est comprise entre 10^{-19} et 10^{-21} J. Sa valeur dépend du type de particule, du milieu et de la forme des particules. Pour des particules de latex, sa valeur est fixée à $H = 10^{-20}$ J (Harmant and Aimar, 1998).

La force associée à ce potentiel est alors obtenue par la dérivation du potentiel par rapport à la distance entre les particules.

- Répulsions électrostatiques

Lorsqu'une particule chargée est placée dans un liquide contenant des ions, une structure ionique en deux couches se forme à la surface du solide. A proximité de l'interface liquide/solide, une couche compacte de charge opposée à celle du solide est créée. A plus grande distance de l'interface liquide/solide, une couche plus diffuse est présente. Cette structure est appelée double couche électronique. L'existence de cette double couche donne naissance à une énergie de répulsion interparticulaire fonction notamment de la charge des particules et de la force ionique de la phase liquide. Le potentiel induit (V_r), pour deux particules de même taille et de potentiel modéré (~ 25 mV), prend alors la forme suivante :

$$V_r(h) = 32\pi\epsilon\epsilon_0 a \left(\frac{kT \cdot \tanh\left(\frac{ze\psi_p}{4kT}\right)^2}{ez} \right) \exp(\kappa h) \quad \text{Équation 1-9}$$

Avec

- $\epsilon\epsilon_0$ la permittivité électrique totale du milieu ($80 \times 8,8 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹)
- a le rayon des particules (m)
- k la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ m² .kg. s⁻² . K⁻¹)
- T la température (K)
- z la valence du sel présent dans la solution contenant les particules (-)
- e la charge électrique élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C)
- ψ_p le potentiel de surface, assimilé au potentiel zêta de la particule (V)
- κ longueur inverse de Debye (m⁻¹)
- h la distance particule/particule (m)

De même que pour la force de Van der Waals, la force associée est alors obtenue par la dérivation du potentiel par rapport à la distance entre les particules.

- Théorie DLVO

La théorie DLVO, développée par Derjaguin, Landau Verwaey et Overbeek (1930), permet la quantification des interactions interparticulaires et l'étude de la stabilité des suspensions colloïdales. Le potentiel d'interaction total est donné par la relation suivante :

$$V_T(h) = V_A(h) + V_R(h) \quad \text{Équation 1-10}$$

La Figure 1-7 représente un exemple de l'évolution des différents potentiels en fonction de la distance entre les particules. Classiquement, ces potentiels sont représentés adimensionnalisés par kT . Une valeur négative du potentiel indique un caractère attractif du potentiel alors qu'une valeur positive traduit un potentiel répulsif.

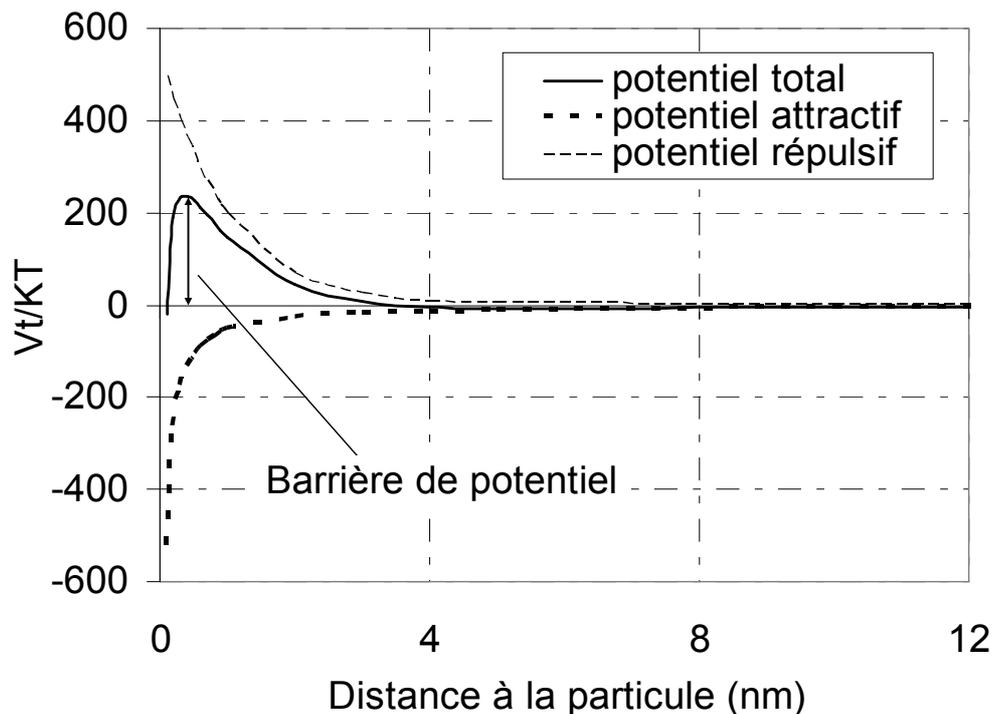


Figure 1-7 : profils d'énergie en fonction de la distance de séparation interparticulaire pour des particules de diamètre 500 nm de potentiel zêta 48 mV au sein d'un électrolyte 1-1 de force ionique 0,1mM et une constante de Hamaker $H=10^{-20}$ J.

Les forces attractives de Van Der Waals sont prédominantes à très faible distance de séparation. Les forces répulsives sont dominantes à une distance de séparation de l'ordre de quelques nanomètres. Par conséquent, la courbe du potentiel total passe généralement par un maximum appelé barrière d'énergie. Afin de s'agglomérer, les particules s'approchant l'une de l'autre doivent donc vaincre cette barrière de potentiel. Si les particules ne peuvent pas passer la barrière de potentiel, il n'y a pas d'agrégation et la suspension est stable.

Notons que cette théorie présente d'importantes limites. Pour une meilleure estimation des interactions particules-particules, il peut, par exemple, être judicieux de prendre en compte d'autres forces d'interactions telles que les forces de proximités, ou de solvation (Tourbin, 2006). Notons également que les calculs de potentiel sont réalisés sur la base de l'interaction de deux particules sphériques et ne prennent pas en compte d'éventuels effets d'interactions multiples entre plusieurs particules. Cependant, la théorie DLVO est largement utilisée pour une approximation du comportement des suspensions colloïdales et pour l'analyse de sensibilité aux paramètres opératoires (force ionique, potentiel zêta...).

Notons enfin que les interactions DLVO s'exercent également dans le cas de l'interaction d'une sphère et d'un plan (particule/membrane ou particule/dépôt par exemple)

1.3.2 Conséquences de la formation de dépôts

La présence d'un dépôt conduit à une baisse des performances de filtration. Il en résulte une dépense énergétique plus importante afin de vaincre la résistance au transfert additionnelle. Pour limiter la formation des dépôts, différents moyens préventifs peuvent être mis en œuvre : l'optimisation de la géométrie des modules de filtration, la présence de promoteurs de turbulence ou encore l'aération par exemple. Néanmoins, dans la majorité des cas, ces méthodes permettent uniquement de ralentir l'apparition du colmatage mais n'empêchent pas totalement sa présence. Il est alors nécessaire de mettre en œuvre des protocoles curatifs tels que des rétrolavages (assistés à l'air ou non), des nettoyages chimiques, voire le remplacement des membranes irréversiblement colmatées. Ces différents dispositifs de lutte contre le colmatage augmentent la consommation énergétique, génèrent des pertes en eau, entraînent la consommation de produits chimiques et peuvent réduire la durée de vie des membranes. Ils sont donc coûteux et augmentent l'impact environnemental du procédé.

Une optimisation de la conduite du procédé nécessite une meilleure compréhension des mécanismes de formation des dépôts et de leurs propriétés physico-chimiques. La résistance des dépôts étant directement liée à leur structure, il apparaît nécessaire de caractériser leurs propriétés morphologiques.

Par ailleurs, nous avons vu que les propriétés de charges des particules et de la membrane (propre ou colmatée), par le biais des interactions DLVO, sont susceptibles de jouer un rôle sur la structuration des dépôts. Il est donc également intéressant d'étudier les propriétés électrocinétiques des dépôts particuliers.

1.4 Propriétés structurelles des dépôts formés en filtration

Cette section propose une revue de la problématique de la structuration de dépôts en filtration. Dans un premier temps, les différentes méthodes permettant l'étude de la structure des dépôts seront présentées. Par la suite les caractéristiques de dépôts simples (suspension d'un seul type de particules) seront discutées.

1.4.1 Méthodes pour la caractérisation des propriétés structurelles des dépôts

Les propriétés structurelles d'intérêt sont l'épaisseur des dépôts, leur porosité ou encore leur cinétique de croissance. En effet, ces paramètres impactent les performances de filtration.

La méthode la plus simple et la plus ancienne pour étudier les propriétés structurelles des dépôts est basée sur le suivi de la variation du flux (ou de la PTM, selon le mode de filtration mis en œuvre) au cours de la filtration. Connaissant les propriétés des particules constituant le dépôt et la valeur du flux de perméat, cette méthode permet l'obtention de l'épaisseur et de la porosité du dépôt. Néanmoins, le calcul de ces paramètres nécessite de réaliser l'hypothèse de l'homogénéité de la structure du dépôt dans le temps et l'espace. Il n'est donc pas possible d'obtenir d'informations sur les propriétés locales des dépôts ni sur d'éventuelles variations spatio-temporelles de ces propriétés. Il s'agit donc d'une caractérisation globale des propriétés des dépôts et qui renseigne sur leurs propriétés structurelles moyennes. Le détail de la méthode sera présenté ultérieurement (voir 2.1.1.2).

Afin d'obtenir des informations plus locales, la structure des dépôts peut également être étudiée par une méthode destructive basée sur une autopsie de la membrane colmatée (Tarabara et al., 2004; Le-Clech et al., 2007; Hwang et al., 2008; Gao et al., 2011). En fin de filtration, des échantillons de membranes sont découpés et analysés au moyen de différentes techniques de microscopie. Cette méthode possède l'avantage de permettre l'utilisation de différentes techniques analytiques afin d'étudier la composition du dépôt. De plus, l'étude de plusieurs échantillons prélevés en différents endroits de la membrane peut permettre l'étude de la variation spatiale des propriétés des dépôts. Cependant, cette méthode est destructive et la manipulation de la membrane entre la filtration et l'observation du dépôt risque de conduire à une perte et/ou une modification de la structure du dépôt. Par conséquent, cette méthode est principalement intéressante pour l'étude de dépôts cohésifs fortement liés à la membrane (en particulier des dépôts biologiques). Enfin, elle ne permet pas l'étude dynamique des caractéristiques des dépôts. Elle permet donc uniquement l'obtention d'une image des propriétés du dépôt à un instant donné (en fin de filtration).

Afin d'obtenir des informations dynamiques, au cours de la filtration, un certain nombre d'autres méthodes ont été développées ces 15 dernières années. Elles permettent la caractérisation des dépôts de manière *in-situ*, non intrusive et à l'échelle locale (quelques centaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres). Dans un premier temps, un

important travail de développement de ces méthodes a été réalisé au sein de différents groupes de recherche. Les méthodes développées permettent ainsi l'étude de la structure des dépôts, en un point de la surface de la membrane, au cours de la filtration (différents instants). Plus récemment, ces méthodes ont été utilisées afin de permettre l'étude simultanée des propriétés des dépôts en différents lieu de la surface de la membrane. Il est ainsi possible d'étudier la variation des propriétés structurelles des dépôts dans le temps et l'espace.

Les principales méthodes permettant la caractérisation *in-situ* des propriétés structurelles locales des dépôts vont maintenant être présentées. Leur principe ainsi que leurs avantages et inconvénients vont être discutés.

1.4.1.1 Observation directe : microscopie optique

La méthode la plus simple consiste à observer directement le dépôt des substances colmatantes à la surface de la membrane. Pour cela différentes études basées sur l'utilisation d'un microscope et d'une caméra ont été développées. Selon la configuration choisie pour le système de visualisation, ces méthodes portent des noms différents. Ainsi, la formation d'un dépôt à la surface de la membrane peut être observée au travers d'une membrane plane transparente (Direct Observation Through the Membrane (DOTM), UNESCO Sydney), ou par le dessus (Direct Visual Observation (DVO), ou Direct Visualization Above the Membrane (DVAM) selon les auteurs, Univ. Colorado, Boulder) ou encore par le côté d'une fibre creuse externe-interne (Direct Observation (DO), UNESCO Sydney).

La méthode DOTM a été dans un premier temps développée par Li et al., (1998). Elle est basée sur l'utilisation d'une membrane transparente quand elle est humide. Un microscope positionné côté perméat et l'existence d'une fenêtre de visualisation sur le module permettent l'observation du dépôt de particules à la surface de la membrane. Cependant, afin d'être observées individuellement, les particules doivent avoir une taille supérieure à 1 μm . Le microscope étant placé sous la membrane, il est uniquement possible de visualiser la formation de la première couche de particules. Cette méthode est donc une méthode de choix pour l'observation des interactions particules-membrane mais ne permet pas d'obtenir des informations sur la morphologie d'un dépôt. Compte- tenu de ces caractéristiques, cette méthode a principalement été utilisée afin d'étudier le phénomène de flux critique et le comportement de particules (billes de latex, levures) entrant en contact avec la membrane (Li et al., 1998, 2003; Zhang et al., 2006b, 2010).

Mores et Davies (2001) ont positionné le dispositif optique côté alimentation. Le choix de la membrane est alors moins restrictif. Cependant, le module de filtration doit toujours posséder une fenêtre de visualisation et la suspension colmatante doit être suffisamment transparente (faiblement concentrée) afin de permettre la visualisation de la surface de la membrane. Cette méthode permet donc l'étude des interactions membranes/particules et en particulier les conditions de capture des particules par la membrane propre ou par le dépôt. En revanche, puisqu'elle permet uniquement la visualisation de la dernière couche de dépôt formée (couche la plus supérieure) elle permet difficilement l'étude de la morphologie des dépôts au cours du temps. Ainsi, elle ne permet pas le suivi d'une éventuelle

restructuration du dépôt pendant la filtration. Cette méthode est cependant intéressante afin d'étudier les effets hydrodynamiques d'arrachement du dépôt (cisaillement à forte vitesse tangentielle ou rétrolavage).

Plus récemment, le dispositif optique a été adapté afin de pouvoir observer la formation d'un dépôt à la surface d'une membrane fibre creuse en mode de filtration tangentielle externe-interne. Le dispositif optique étant placé perpendiculairement à la membrane, il est possible de suivre l'épaisseur des dépôts au cours du temps sur une longueur de fibre de quelques millimètres environ. Cette technique a permis l'étude de la formation et de l'élimination de dépôts de bentonite ($50 - 200 \text{ mg.L}^{-1}$) ou de mélanges bentonite/alginate ($100 \text{ mg.L}^{-1}/500 \text{ mg.L}^{-1}$ et $50 \text{ mg.L}^{-1}/50 \text{ mg.L}^{-1}$) ou bactéries/alginate (Le-Clech et al., 2007; Marselina et al., 2008, 2009; Ye et al., 2011). Ainsi, les auteurs ont mis en évidence la formation de dépôts de structure hétérogène, constitués de plusieurs couches de densité différente. Par ailleurs, la DO permet le suivi de la trajectoire de particules isolées à la surface de la membrane. Ainsi, cette méthode rend possible la détermination des mécanismes de capture des particules par la membrane propre et le dépôt conduisant à sa formation et sa croissance.

La DO permet donc le suivi de la croissance d'un dépôt au cours du temps, à condition de travailler avec un module de filtration dont le carter est transparent et une suspension peu turbide. En revanche, en raison de leur transparence, il est impossible de détecter la présence d'un dépôt d'alginate seul. C'est le comportement (vitesse, trajectoire) des particules ajoutées qui permet leur détection. Par ailleurs, le positionnement sur les images des interfaces suspension/dépôt est délicat. Cela conduit à une résolution relativement faible, de 10 microns. Enfin, la mesure de l'épaisseur des différentes couches nécessite un traitement particulier des images : à l'image acquise à un instant t est soustraite une image de référence (avec membrane propre) acquise à l'instant $t=0s$. La position de la fibre doit donc être constante au cours de la filtration. Par conséquent, il n'est possible de travailler qu'à faible vitesse de circulation tangentielle afin d'éviter tout mouvement de la fibre. Par ailleurs aucune étude ne porte sur l'utilisation de cette méthode en filtration frontale. Dans ces conditions, une accumulation trop importante de particules à la surface de la membrane est susceptible de rendre impossible la mesure de l'épaisseur du dépôt.

Cette méthode a également été reprise par Ngene et al., afin d'étudier le dépôt de particules en milieu confiné (Ngene et al., 2010, 2011). Pour cela, une cellule de microfluidique composée de deux canaux (largeur $200 \mu\text{m}$, longueur 2 mm) séparés par une paroi poreuse (membrane) a été conçue. Le premier canal reçoit la suspension à filtrer alors que le second constitue le côté perméat. La paroi poreuse est fabriquée en même temps que la cellule et constitue un élément indissociable du reste de la cellule de filtration. Une des faces de cette cellule est transparente pour permettre l'observation de l'accumulation des particules à la surface de la membrane. Il est possible de visualiser la filtration par le côté de la membrane et donc de déterminer la trajectoire des particules à la surface de la membrane ainsi que de mesurer l'épaisseur du dépôt en différents points de la longueur du canal et en milieu confiné. Cependant, la membrane étant réalisée en même temps que la cellule de filtration, cette méthode requiert la fabrication de membranes spécifiques (non commerciales). La résolution de la méthode n'est pas précisée par les auteurs, nous l'estimons à environ $1 \mu\text{m}$. Les auteurs ont notamment utilisé cette cellule pour l'étude de la répartition spatiale du

dépôt le long du canal. Néanmoins, compte-tenu de la très faible longueur du canal (2 mm) les observations réalisées ne peuvent être considérées comme représentatives des phénomènes de colmatage dans des membranes de type fibre creuse.

Enfin, le principe de l'observation directe a été appliqué à l'observation de la capture de particules ou de bactéries à l'échelle des pores (Bacchin et al., 2011). Pour cela une suspension de particules de diamètre environ égal à 5 μm a été filtrée au moyen de « micro-séparateurs » constitués de 27 micro-canaux parallèles de largeur minimum 20 μm . Les auteurs ont montré que, selon les propriétés de surface du séparateur, les particules peuvent former des dendrites à la surface du micro-séparateur (empilement de particules entre les pores) ou bien obstruer les pores.

En résumé, les méthodes d'observation directe actuelles permettent la visualisation de la formation de dépôt aussi bien à l'échelle de la membrane qu'à l'échelle de pores de large diamètre (20 μm). Néanmoins, il est nécessaire de travailler avec des suspensions peu turbides et des modules de filtration possédant une fenêtre de visualisation (ou un carter transparent). Les composés formant les dépôts doivent avoir une taille suffisamment importante (>1 μm) et ne pas être transparents. Enfin, quand toutes ces conditions sont réunies, la résolution de la méthode est de l'ordre de 10 μm (DO).

1.4.1.2 Microscopie confocale à balayage laser et microscopie multiphotons

La microscopie confocale à balayage laser est basée sur l'utilisation d'un rayon laser focalisé sur un échantillon à analyser ayant des propriétés de fluorescence. L'excitation de ces molécules fluorescentes par un photon conduit à l'émission de rayons lumineux. Ces rayons sont ensuite filtrés en fonction de leur longueur d'onde puis atteignent des photomultiplicateurs et sont convertis en signal numérique. La particularité de ce dispositif est que seule la fluorescence émise par la zone dans laquelle est focalisé le laser est détectée par les photomultiplicateurs. Ainsi, comparativement aux méthodes de fluorescence classique, des images de meilleure résolution sont obtenues en évitant l'excitation de fluorochromes présents hors du champ focal. Par ailleurs, cette méthode permet le sectionnement optique d'un échantillon. La microscopie confocale à balayage laser permettant de réaliser des images à très faible profondeur de champ, il est possible de réaliser une série d'images en déplaçant le plan focal en différents niveaux de profondeur de l'échantillon. A partir de cette série d'images, la structure tridimensionnelle de l'échantillon peut être reconstituée. Ainsi, en couplant l'analyse par microscopie confocale à balayage laser avec un traitement d'image spécifique il est possible de déterminer le profil de porosité dans l'épaisseur du dépôt (Park et al., 2007; Lee et al., 2008).

Même si quelques molécules possèdent naturellement des propriétés de fluorescence, il est souvent nécessaire de marquer les composés cibles au moyen de fluorochromes. Il en existe de nombreux possédant des affinités différentes pour certaines molécules telles que les protéines, les polysaccharides ou certains acides nucléiques. La microscopie confocale à balayage est donc une méthode de choix pour étudier la répartition de différents composés

au sein de dépôts complexes. Ferrando et al. (2005) et Zator et al. (2007) ont par exemple étudié la filtration de protéines et polysaccharides préalablement marqués. Les différentes espèces présentes ont pu être identifiées et leur répartition au sein des dépôts formés et à l'intérieur de la membrane a pu être mise en évidence. Cependant, Zator et al. ont montré que le traitement nécessaire afin de pouvoir réaliser le ciblage de protéines ou polysaccharides pouvait engendrer un impact sur le colmatage comparativement aux molécules non marquées (modification de la variation du flux de perméat au cours de la filtration). Afin d'éviter ces phénomènes, Beaufort et al, (Beaufort et al., 2011) proposent d'étudier des dépôts formés par des microorganismes modifiés afin de sécréter des protéines fluorescentes. Ainsi, lors de la filtration d'une suspension binaire de microorganismes il a été possible d'étudier *in-situ*, la répartition des deux types de microorganismes au sein du dépôt. Cependant, il est à noter que toutes ces études sont réalisées après la filtration et ne donnent aucune information sur la dynamique de formation des dépôts.

Cette méthode a également été utilisée afin de caractériser des dépôts complexes formés dans les bioréacteurs à membrane ou en potabilisation de l'eau (Jin et al., 2006; Yun et al., 2006; Hwang et al., 2007, 2012; Gao et al., 2011; Peter-Varbanets et al., 2011). Dans de tels cas, un échantillon de membrane est prélevé et les espèces sont marquées après filtration.

Quelques études concernent également le suivi *in-situ* du colmatage de membranes ou microtamis par des particules de latex fluorescentes de différents diamètres compris entre 1 et 10 μm (Kromkamp et al., 2006; Brans et al., 2007). Les expériences ont été menées en filtration tangentielle et les images obtenues indiquent que les particules se déposent individuellement ou forment des amas. Néanmoins, un dépôt couvrant la totalité de la membrane n'a pas été formé. Le taux de recouvrement de la membrane par les particules a pu être calculé au moyen des images acquises.

La microscopie confocale à balayage laser est une méthode intéressante permettant l'étude des dépôts formés en filtration. Elle possède l'avantage de permettre de caractériser simultanément la structure des dépôts mais surtout leur composition. Elle permet également d'évaluer la porosité des dépôts. Toutefois, la porosité est calculée uniquement vis-à-vis des espèces fluorescentes et ne prend pas en compte d'éventuels autres composés non fluorescents.

La résolution de la méthode est de 180 à 200 nm dans le plan xy (surface de la membrane) et de 500 à 800 nm selon l'axe z (épaisseur du dépôt). Par ailleurs, la résolution reste limitée par la puissance des objectifs actuellement disponibles (de l'ordre de 1000 X) (Ferrando et al., 2009). Enfin, la pénétration du laser au sein du dépôt engendre des pertes d'énergie lorsqu'il traverse des zones denses ou des bactéries. De la même manière, une perte de la fluorescence émise par les composés du dépôt est observée. Ainsi, dans le cas d'un dépôt complexe formé dans un bioréacteur à membrane, Meng et al., (2010) indiquent que la fluorescence devient nulle pour une épaisseur de dépôt traversée de 55 μm . La profondeur d'échantillon analysable est donc limitée.

Le développement de la microscopie multiphotonique permet de réduire les phénomènes d'atténuation du laser et de la fluorescence. Le principe est le même que celui de la microscopie confocale à balayage laser, mais ici l'échantillon est excité par plusieurs photons simultanément. La méthode a été appliquée à l'étude de la formation de dépôts de

protéines ou levures marquées (Hughes et al., 2006, 2007; Field et al., 2009). Néanmoins, à chaque acquisition d'images, la filtration a dû être stoppée afin d'obtenir des images nettes.

1.4.1.3 Techniques laser

Plusieurs méthodes permettant la mesure de *in-situ* l'épaisseur des dépôts sont basées sur l'utilisation d'un laser.

Hamachi et Mietton-Peuchot (1999) ont utilisé la méthode du capteur optique laser pour étudier la croissance de dépôts de bentonite à la surface d'une membrane tubulaire. Un faisceau laser est focalisé tangentiellement à la surface de la membrane propre. L'image du point focalisé est ensuite recueillie par un photomultiplicateur et l'intensité du signal est mesurée. L'énergie est alors maximale et diminue lors de la croissance du dépôt qui absorbe une partie de l'énergie. Une courbe de calibration permet la détermination de l'épaisseur du dépôt à partir de l'intensité mesurée. La résolution de la méthode est de 10 μm .

Schluep et Widmer (1996) puis Altmann et Ripperger (1997) ont utilisé la triangulation laser afin de mesurer l'épaisseur de dépôts de levures et de diatomées. Un faisceau laser est pointé vers la surface de la membrane. A l'instant initial il est réfléchi par la membrane. Lors de la croissance d'un dépôt, le faisceau est dévié de sa position d'origine et l'amplitude de la déviation est proportionnelle à l'épaisseur du dépôt.

Cette méthode a ensuite été modifiée au LISBP (Mendret et al., 2007) pour donner naissance à la méthode LSGI (Laser Sheet at Grazing Incidence). Le faisceau laser classique a été remplacé par une nappe laser en incidence rasante avec la membrane et la lumière réfléchie est captée au moyen d'une caméra CCD. L'utilisation d'une nappe laser permet la caractérisation du dépôt sur une plus grande surface qu'un simple point. La connaissance de l'angle d'incidence de la nappe laser sur la membrane et de l'amplitude de sa déviation durant la croissance du dépôt permet de calculer l'épaisseur du dépôt au cours du temps. Cette méthode a été utilisée pour la caractérisation de la formation et de l'élimination de dépôts de bentonite à la surface de membranes planes au sein d'un canal de géométrie confiné. Compte-tenu de sa bonne résolution (3 μm), elle permet l'étude de la croissance des dépôts dès l'apparition des premières couches du dépôt.

Les méthodes laser possèdent une bonne résolution et sont relativement simples à mettre en œuvre. Néanmoins, elles nécessitent l'utilisation d'une cellule de filtration transparente de sorte à ce que le laser atteigne la surface de la membrane. Par ailleurs, la concentration de la suspension d'alimentation ne doit pas être trop importante pour éviter la diffusion de la lumière par les particules. Ainsi, dans le cas de la méthode LSGI, la concentration maximum acceptable pour une suspension de bentonite est de 3 g.L^{-1} (turbidité de 750 NTU). Enfin, pour pouvoir effectuer la mesure, le dépôt doit être constitué de composés reflétant la lumière du laser.

1.4.1.4 Photos-interrupteurs

Les photointerrupteurs sont des émetteurs-récepteurs de lumière. Une diode électroluminescente infrarouge éclaire la membrane. La lumière réfléchiée est captée au moyen d'une photorésistance. L'intensité de la lumière réfléchiée est fonction de la distance de séparation entre le capteur et la surface de réflexion. Lors de la croissance d'un dépôt, la distance de séparation entre le capteur et la surface diminue et l'intensité reçue par le récepteur augmente. Au moyen d'une courbe de calibration, il est possible de relier l'intensité à l'épaisseur du dépôt.

Cette méthode a été appliquée à la filtration tangentielle de suspensions de particules de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de diamètre 5,15 μm (Tung et al., 2001). Elle permet de mesurer l'épaisseur de dépôts allant de 10 μm à 5 mm avec une résolution de 10 μm .

Les auteurs ont par la suite utilisé cette méthode pour caractériser le dépôt de particules de dioxyde de titane ($d_p=280\text{ nm}$) à la surface de membranes planes immergées (Tung et al., 2012). Un réseau de photointerrupteurs a été immergé dans la suspension à proximité des membranes. L'épaisseur du dépôt a été suivie au cours du temps par 7 photointerrupteurs positionnés de manière à analyser différents emplacements de la surface de la membrane. De plus, afin de balayer une plus grande surface de la membrane, un système automatisé permet la translation verticale des capteurs le long de la membrane. A la fin de la filtration, une reconstruction 3D du dépôt est proposée.

Cette méthode est peu coûteuse et relativement simple à mise en œuvre. Cependant, elle apparaît être sensible à la couleur du plan de réflexion de la lumière (membrane ou dépôt) et de la suspension. Supposant la suspension de couleur homogène et constante, la perturbation liée à sa couleur peut être éliminée par calibration de la mesure directement avec la suspension à filtrer. Néanmoins, si la membrane et les particules ne sont pas de même couleur, la mesure est faussée jusqu'à l'obtention d'un recouvrement total de la surface filtrante par les particules. Enfin, une trop forte concentration en particules dans la suspension perturbe la mesure en raison de la dispersion de la lumière par les particules. Pour les particules de PMMA, une concentration massique particulière de 1% conduit à une erreur d'environ 6% sur la mesure de l'épaisseur. Cependant, cette concentration étant relativement importante, la précision de la mesure reste satisfaisante.

1.4.1.5 Réflectométrie ultrasonore

La réflectométrie ultrasonore est une méthode de caractérisation non intrusive largement utilisée dans différents domaines industriels, dans le secteur médical ou l'armement. Elle permet de déterminer la position d'une interface fixe ou mobile sans altération de l'objet sondé.

La vitesse d'une onde ultrasonore au sein d'un milieu dépend de sa densité et de sa résistance au passage de l'onde (impédance acoustique). Lorsqu'une onde acoustique rencontre une interface entre deux milieux de propriétés différentes (densité, impédance acoustique), une partie de son énergie pourra être réfléchiée produisant une onde réfléchiée appelée écho (Figure 1-8). La caractérisation par réflectométrie ultrasonore en domaine temporel (UTDR, pour l'anglais Ultrasonic Time-Domain Reflectometry) est basée sur le suivi

de la propagation des échos au cours du temps. Le temps de vol d'un écho, défini comme le temps mis par l'onde ultrasonore pour faire un aller-retour entre le transducteur et l'interface, est fonction de la position de l'interface. Ainsi, mesurant le temps de vol d'un écho et connaissant la vitesse de propagation des ondes dans le milieu considéré, il est possible de calculer la distance entre le transducteur et l'interface réfléchissante. De plus, l'amplitude de l'écho réfléchi est notamment fonction de la différence de densité entre les deux milieux constituant l'interface. Ainsi, l'amplitude des échos peut également renseigner sur les propriétés des milieux constituant l'interface.

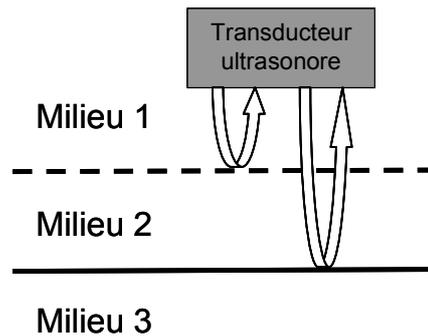


Figure 1-8 : comportement des ondes ultrasonores à l'interface entre différents milieux d'impédance acoustique différente

La première application de la réflectométrie ultrasonore à la filtration membranaire remonte à 1995 dans le but d'étudier la compaction de membranes (Bond et al., 1995). Par la suite, cette méthode a été appliquée à l'étude de différents types de colmatage. Ainsi, Mairal et al., (1999, 2000) ont étudié la précipitation de sulfate de calcium à la surface d'une membrane plane d'osmose inverse. Les auteurs ont montré qu'il était possible de relier l'amplitude du signal acoustique (écho) à la formation et à l'élimination (nettoyage) de cristaux de sulfate de calcium à la surface de la membrane. A partir des années 2000, cette méthode a également été utilisée pour étudier la formation de dépôts à la surface de membrane d'ultrafiltration ou de microfiltration.

Ainsi, Li et al., (2002) ont montré qu'il est possible de suivre l'apparition et la croissance d'un dépôt formé lors de la microfiltration d'un effluent d'industrie papetière sur une membrane plane. Les auteurs indiquent que la formation d'un dépôt à la surface de la membrane conduit à l'apparition d'un écho propre au dépôt. Ensuite, lorsque le dépôt croît, le temps de vol de l'écho créé tend à diminuer en raison de la diminution de la distance entre le transducteur ultrasonore et la surface du dépôt. Les auteurs ont ensuite calculé l'épaisseur du dépôt au cours de la filtration à partir du suivi du temps de vol au cours du temps. Par ailleurs, une variation de l'amplitude de l'écho est observée au cours du temps, de 0V pour la membrane propre (absence d'écho propre au dépôt) à 4V en fin de filtration. Les auteurs relient ce phénomène à une évolution de la densité du dépôt durant la filtration : plus le dépôt devient dense, plus la différence d'impédance entre le fluide à filtrer et le dépôt devient importante et plus l'amplitude du signal augmente.

Pour l'application de cette méthode, la principale difficulté consiste à réussir à identifier l'écho créé par le dépôt. En effet, chaque signal contient différents échos réfléchis à diverses interfaces (fluide/dépôt et dépôt/membrane par exemple). En particulier, en début de filtration ou dans le cas de la formation de dépôt de densité proche de celle du fluide filtré, l'écho créé par le dépôt peut être de très faible amplitude et corrélé à l'écho correspondant à la surface de la membrane. Il est alors très difficile de déterminer avec précision le temps de vol de l'écho. La Figure 1-9 par exemple, représente l'écho obtenu lors du colmatage d'une membrane d'ultrafiltration par des protéines. L'image de gauche représente l'écho de la membrane propre. Lorsque la membrane est colmatée (image au centre), une légère modification de l'amplitude et de la forme du pic D est observée en raison de l'apparition d'un dépôt. Cependant, le nouvel écho n'est pas suffisamment différent de l'écho initial pour pouvoir tirer des informations quantitatives au sujet du dépôt.

Afin d'isoler l'écho correspondant au dépôt et donc améliorer la précision des mesures, un traitement du signal par soustraction a été utilisé par différents auteurs (Li et al., 2005a, 2006; Mendret et al., 2009b; Andre et al., 2011). Ce traitement du signal consiste à déduire de l'écho acquis à un instant t celui de la membrane propre acquis à $t=0$. L'écho créé par l'apparition d'un dépôt est ainsi isolé simplement (image de droite sur la Figure 1-9). Ce traitement du signal permet donc de pouvoir détecter des dépôts ayant un faible pouvoir de réflexion des ultrasons tels qu'un dépôt peu épais et faiblement compact ou un dépôt de protéines par exemple (Li et al., 2006).

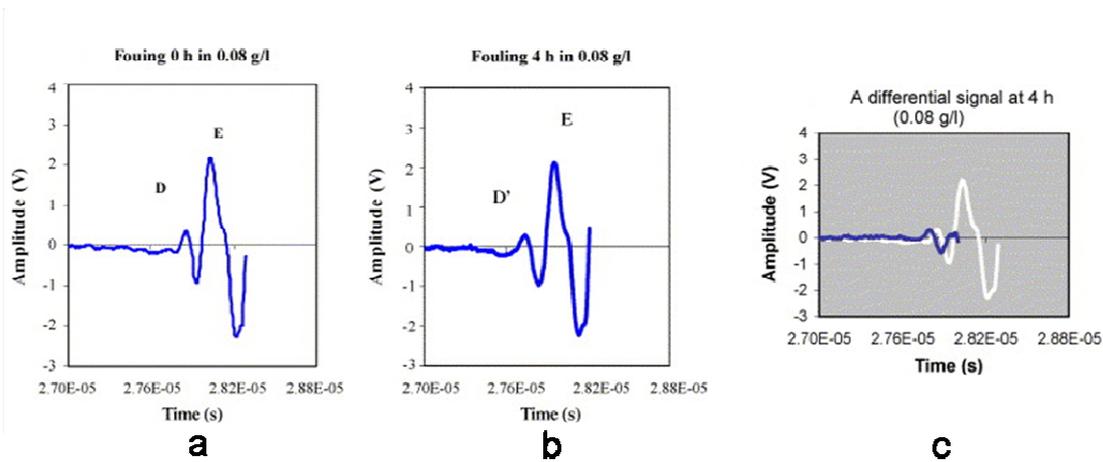


Figure 1-9 : traitement différentiel des signaux acoustiques (Li et al., 2006)

Par la suite, cette méthode de caractérisation a été étendue à des modules de filtration de géométrie plus complexe : interface courbe dans le cas de membranes tubulaires (Li et al., 2006), milieu confiné pour des fibres creuses interne-externe (Xu et al., 2009) et fibres creuses immergées (Li et al., 2012), ou encore module spiralé contenant plusieurs « couches » de membranes (An et al., 2011).

La réflectométrie ultrasonore est l'une des seules méthodes potentiellement applicables à l'échelle industrielle. En effet, elle ne nécessite pas l'utilisation d'un module de filtration spécifique (transparent par exemple), s'adapte à toutes les géométries, est relativement simple de mise en œuvre et peu coûteuse. Sa résolution est de l'ordre de 5 μm . Elle souffre en revanche d'un manque de connaissance du comportement des ondes ultrasonores au sein de milieux poreux à interface « molle ». Enfin, la composition du dépôt demeure un des verrous

majeurs à l'utilisation de l'UTDR : le dépôt doit posséder une densité suffisamment différente de celle de la suspension filtrée pour permettre la réflexion de l'onde à sa surface.

1.4.1.6 Imagerie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Certains noyaux atomiques, tels que le ^1H ou le ^{13}C , lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique, possèdent une propriété appelée spin pouvant être visualisée comme un mouvement de rotation d'un noyau autour de son axe. Ce mouvement induit un moment magnétique de spin dont la force est une propriété du noyau et dont la position est arbitraire. Placé dans un champ magnétique, les noyaux vont absorber de l'énergie et les spins vont s'organiser de manière cohérente. Lors d'une étape de relaxation, quand les noyaux vont revenir à leur état d'équilibre, une onde électromagnétique va être générée et captée par le dispositif de RMN. Son intensité étant proportionnelle au nombre de noyaux il va être possible de déterminer la quantité de noyaux présents dans l'échantillon. Finalement, une image RMN est une matrice de l'intensité du signal des noyaux de l'échantillon.

Dans le domaine de la filtration membranaire, la RMN a d'abord été utilisée afin d'étudier l'hydrodynamique au sein de modules de filtration. Il a ainsi été possible d'analyser les écoulements au sein de membranes tubulaires ou fibres creuses (Pangrle et al., 1992; Hardy et al., 2002). Un intérêt majeur de cette technique est de pouvoir permettre l'étude de la distribution locale du flux de perméat le long de la membrane (Airey et al., 1998; Buetehorn et al., 2011). Ainsi, par exemple, Buetehorn et al, mettent en évidence une augmentation du flux local de perméat le long de la fibre lorsque l'on s'approche du point d'extraction du perméat.

La RMN a été utilisée par Schmitz et al., (1993) afin d'analyser *in-situ* la formation de dépôts lors de la microfiltration tangentielle de suspensions de bentonite par des fibres creuses interne-externe. Il a été mis en évidence l'apparition du dépôt et l'effet de l'hydrodynamique sur sa structure. Ainsi, pour un écoulement tangentiel laminaire de Reynolds 220 le dépôt est compact et sa porosité de l'ordre de 40 %. Pour un écoulement moins rapide ($Re=60$) le dépôt est plus épais et plus poreux (80 %). Cependant, compte-tenu de la faible résolution de la mesure (20 μm) les résultats restent assez imprécis.

Airey et al., (1998) ont appliqué la RMN à l'étude de la formation de couches de polarisation de concentration lors de la filtration tangentielle de silice colloïdale ($d_p=12$ nm) au sein d'une membrane tubulaire de microfiltration. Pour une membrane utilisée de manière horizontale, les auteurs observent une épaisseur de la couche plus importante dans la partie basse de la section de la membrane que dans la partie haute. Cela est expliqué par des effets de gravité.

Par la suite Buetehorn et al., (2011) ont également appliqué cette méthode pour étudier l'influence de la longueur d'une fibre creuse sur la formation de dépôts de silice colloïdale en filtration externe-interne. Une résolution de 5 μm a été obtenue. La dynamique de croissance du dépôt a été étudiée en fonction de la distance au point de succion du perméat.

La RMN est une méthode lourde de mise en œuvre. Cependant, elle présente l'atout majeur de permettre la visualisation simultanée de l'hydrodynamique locale (répartition de flux, circulation de l'alimentation et du perméat dans le carter de filtration) et de la formation

d'un dépôt à la surface de la membrane. De plus, elle ne nécessite pas l'utilisation de module de filtration de géométrie ou de matériau particulier.

1.4.1.7 Diffusion aux petits angles

Le principe de la diffusion aux petits angles est basé sur un faisceau de rayons X (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) ou de neutrons (Small-Angle Neutrons Scattering, SANS) parallèles émis en direction du dépôt à étudier. Au contact des hétérogénéités du dépôt (de densité, de concentration), le faisceau est alors diffusé. L'analyse des rayons diffusés permet la caractérisation du dépôt en termes de taille et de forme des composés le constituant.

La SANS a été appliquée à l'étude de la formation de dépôts de Laponite (plaquettes de longueur 30 nm, épaisseur 1 nm) à la surface de membranes en polysulfone en filtration frontale (Pignon et al., 2000). Il a ainsi été mis en évidence l'existence d'un arrangement anisotrope des particules au sein du dépôt. Que les particules soient isolées ou agrégées au sein de la suspension d'alimentation, elles ont tendance à se positionner parallèlement à la membrane. Par ailleurs, l'arrangement des particules au sein du dépôt est d'autant plus régulier que l'on s'approche de la membrane. Les auteurs ont également pu évaluer les distances entre particules au sein du dépôt. Pour un dépôt de laponite agrégée avant filtration, elle est au minimum de 78 Angström et décroît avec la distance à la membrane.

La SANS a également été utilisée pour étudier le colmatage par des protéines de BSA (Su et al., 1999, 2000). En comparant les spectres de diffusion de la membrane propre et des membranes colmatées, les auteurs ont pu mettre en évidence l'existence de mécanismes de colmatage différents en fonction du pH de la suspension. Ainsi, pour un pH de 3, le colmatage de la membrane a principalement lieu en surface, alors que pour un pH plus élevé, un important colmatage interne est mis en évidence.

La méthode SAXS a été utilisée afin d'étudier la formation de couche de polarisation lors de la filtration d'une suspension de Laponite. Cependant, les rayons X interagissant fortement avec la matière, ils sont moins pénétrants que les faisceaux de neutrons (Chen et al., 2004).

La diffusion aux petits angles permet donc d'identifier différents mécanismes de colmatage. Dans le cas de l'étude de dépôt, sa résolution est très bonne (0,1 à 10 nm) mais elle requiert l'utilisation d'un module de filtration transparent aux neutrons (silice, quartz ou alumine). Par ailleurs, l'équipement à mettre en œuvre est très lourd et l'exploitation des résultats est complexe. Enfin, compte-tenu de la résolution de la méthode et du niveau actuel de connaissance, il est difficile de relier la structure observée du dépôt avec les performances de filtration.

1.4.1.8 Fluid Dynamic Gauging

La méthode de "Fluid Dynamic Gauging" (FDG) est une méthode de mesure de l'épaisseur des dépôts basée sur l'étude de l'hydrodynamique à proximité d'une surface (Chew et al., 2004, 2007). Une buse d'aspiration est placée perpendiculairement et à proximité de la surface à étudier. La buse doit être proche de la surface mais ne doit pas la toucher. Une différence de pression est alors appliquée de telle sorte qu'un débit de liquide soit aspiré

dans la buse. Connaissant cette différence de pression et le débit de liquide aspiré, il est alors possible de calculer un « coefficient de décharge » fonction de la distance entre l'extrémité de la buse et la surface étudiée. Lors de la croissance du dépôt sur la membrane, la valeur du coefficient varie. Il est donc possible, après étalonnage du dispositif, de relier la valeur de ce coefficient à l'épaisseur du dépôt.

Cette méthode a été utilisée pour étudier la formation de dépôts de billes de verres (diamètre moyen 7,3 μm) à la surface d'une membrane de microfiltration en filtration tangentielle (Jones et al., 2010; Lister et al., 2011). Elle a également été appliquée à la caractérisation des dépôts formés lors de la filtration de suspensions de levure (Lewis et al., 2012) et de mélasse de betterave sucrière (Jones et al., 2012). Les auteurs indiquent que la résolution théorique de la méthode est de 10 μm . Cependant, la plus petite épaisseur de dépôt mesurée durant leurs études est de 20 μm . Cette méthode est techniquement relativement simple à mettre en œuvre, mais nécessite l'utilisation d'une cellule de filtration particulière afin de pouvoir positionner la buse à la surface de la membrane. Elle demande également un important travail de calibration. Enfin, cette méthode étant basée sur la variation de la distance entre la buse et la surface étudiée, on peut se demander quelle est l'influence de la rugosité de surface sur la mesure d'épaisseur réalisée.

Par ailleurs, afin d'étudier l'influence de la présence de la buse d'aspiration sur l'hydrodynamique à proximité de la membrane, les auteurs ont eu recours à la mécanique des fluides numérique (Chew et al., 2007; Lister et al., 2011). Ces études mettent en évidence que la présence de la buse d'aspiration à la surface de la membrane dévie les lignes de courant et crée des zones de recirculation verticales le long de la paroi de la buse. Par ailleurs, sous la buse, une contrainte de cisaillement 10 fois supérieure à celle exercée sur le reste de la surface de la membrane est observée. L'écoulement est donc fortement perturbé par la buse. Les auteurs précisent également que le flux local à travers la membrane propre n'est pas influencé par la présence du dispositif. Cependant, l'influence des recirculations et de l'augmentation de la contrainte de cisaillement sur la structure du dépôt n'est pas discutée.

1.4.1.9 Synthèse des méthodes de caractérisation des dépôts

Nous avons pu mettre en évidence l'existence d'un nombre important de méthodes permettant la mesure de l'épaisseur de dépôts. La quasi-totalité de ces méthodes est basée sur l'interaction d'une onde (électromagnétique, de pression...) avec le dépôt. De plus, la grande majorité d'entre elles est applicable uniquement à l'échelle du laboratoire et requiert l'utilisation de cellules de filtration spécifiques.

Ainsi, les méthodes optiques telles que l'observation directe et les techniques mettant en œuvre des lasers ou un faisceau lumineux nécessitent l'utilisation de modules de filtration avec un carter transparent. Cependant, l'observation directe (DO) apparaît comme une méthode intéressante car elle permet, selon la cellule de filtration, l'étude des mécanismes conduisant à la formation d'un dépôt à différentes échelles (du pore à un échantillon de la surface de la membrane). En outre, elle est simple à mettre en œuvre et permet également

le suivi de la trajectoire des particules à proximité de la surface membranaire. Néanmoins, la suspension filtrée doit être peu turbide et cette méthode ne permet pas la visualisation de dépôts constitués de composés transparents tels que les dépôts de matières organiques (polysaccharides ou levure par exemple). Afin de pouvoir visualiser de tels dépôts, il est nécessaire d'ajouter des particules au sein de la suspension. Enfin, pour la mesure d'épaisseur de dépôts à la surface d'une fibre creuse, la DO a une résolution relativement faible (10 μm) comparativement à d'autres méthodes. L'utilisation d'une nappe laser en incidence rasante, par exemple, permet la mesure de l'épaisseur de dépôts avec une résolution de 3 μm . Néanmoins, elle requiert également l'utilisation d'une suspension peu turbide. De plus, la nature du dépôt doit permettre la réflexion de l'onde laser, ainsi cette méthode sera limitée dans le cas de dépôts de composés organiques transparents. Les méthodes de diffusion aux petits angles possèdent la meilleure résolution puisqu'elles permettent l'étude des dépôts à l'échelle nanométrique. Cependant, compte-tenu de l'état actuel des connaissances, il est pour l'instant délicat de relier les propriétés du dépôt, à cette échelle, avec les conditions opératoires.

La réflectométrie ultrasonore (UTDR) et l'imagerie par RMN sont les deux seules méthodes applicables pour un module de filtration réel. Ainsi, la RMN peut permettre non seulement la caractérisation des propriétés des dépôts mais aussi l'étude de l'hydrodynamique locale (flux locaux, circulation des fluides dans le module de filtration). Elle est ainsi potentiellement applicable à la détection de passages préférentiels au sein du module apparaissant en raison de la croissance d'un dépôt par exemple. Cette méthode est également applicable pour l'étude du biocolmatage. Ainsi, elle a été utilisée pour l'étude de la formation de biofilms à la surface de membranes d'osmose inverse et sur les espaceurs présents au sein des modules spiralés (Creber et al., 2010). Cette méthode, est cependant très lourde à mettre en œuvre.

L'UTDR est plus simple de mise en œuvre. Par ailleurs, le développement de cette méthode est le plus avancé en termes d'application industrielle. Ainsi, deux études concernant le colmatage en osmose inverse, proposent l'application de l'UTDR pour contrôler la formation de cristaux à la surface de la membrane (Lu et al., 2012; Mizrahi et al., 2012). Ainsi lorsque des cristaux se forment à la surface de la membrane et sont détectés par les capteurs ultrasonores, le sens de circulation de l'alimentation au sein du module est automatiquement inversé. Les auteurs montrent que la méthode est plus sensible que le simple suivi de la perméabilité de la membrane au cours du temps et permet la détection de cristaux de petite taille (20 μm) couvrant une faible proportion de la surface de la membrane (5 %). L'UTDR est alors ici non seulement un outil permettant l'analyse de l'état de surface de la membrane, mais également le contrôle de la conduite du procédé. Des travaux sont cependant encore nécessaires afin d'évaluer la robustesse de la méthode. Néanmoins, l'application d'une telle approche au contrôle de la formation de dépôt en UF ou MF demande encore un effort de recherche important. En effet, le comportement des ondes ultrasonores au sein des milieux poreux, et notamment ceux de faible densité, reste relativement méconnu. Il apparaît donc encore compliqué de relier de manière quantitative le signal obtenue (complexe) aux propriétés structurelles des dépôts.

Par ailleurs, l'application de l'UTDR au cas de dépôts organiques tels que ceux rencontrés dans les BAM se heurte à la faible capacité de ces dépôts à pouvoir réfléchir les ondes ultrasonores. Ainsi, ces dépôts possédant une densité (et donc une impédance acoustique) proche de celle de l'eau aucun écho n'est réfléchi à l'interface suspension/dépôt, rendant la mesure de l'épaisseur impossible (Sim et al., 2013). Afin de pallier à ce problème, les auteurs proposent d'injecter périodiquement des colloïdes de silice avant la mesure. Ainsi, les

colloïdes se déposent à la surface du dépôt augmentant sa densité et rendant ainsi la mesure possible. Une fois la mesure effectuée, les particules sont éliminées par un simple flush. Les épaisseurs obtenues pour des dépôts de bactéries sont en bon accord avec celles mesurées par microscopie confocale à balayage (autopsie de la membrane en fin de filtration). Néanmoins, si l'ajout des colloïdes ne semble pas perturber la filtration en osmose inverse, les auteurs montrent qu'en ultrafiltration les performances de filtration sont largement impactées par la présence des colloïdes et que le simple flush ne permet pas l'élimination totale des particules.

Les techniques de microscopie laser possèdent l'avantage de permettre non seulement la mesure de l'épaisseur des dépôts, mais également la détermination de leur porosité et l'identification des espèces le composant. Par conséquent, ces méthodes sont très intéressantes pour l'étude des propriétés des dépôts formés lors de la filtration de fluides complexes (tels que des biofluides). Néanmoins, dans la majorité des cas, cela requiert un marquage des composés avant filtration ou bien un prétraitement des échantillons rendant la méthode destructive et *ex-situ*.

Enfin, la FDG est la seule méthode ne mettant pas en jeu l'interaction d'une onde avec le dépôt. Cependant, nous avons vu que l'influence de la présence de la buse d'aspiration sur la structure du dépôt n'est pas clairement définie. L'application de cette méthode pour la caractérisation *in-situ* des dépôts apparaît donc limitée. En particulier, dans le cas de dépôts formés lors de la filtration de fluides biologiques, l'existence d'un important cisaillement sous la buse d'aspiration est susceptible d'impacter la formation du dépôt.

Le Tableau 1-1 récapitule les potentialités de chaque méthode et leurs avantages et inconvénients. Nous voyons ici qu'il n'existe pas de méthode idéale permettant l'étude des dépôts formés en filtration. Chaque méthode présente ses avantages et inconvénients et le choix d'une méthode dépend des objectifs de l'étude. Enfin, nous constatons que ces méthodes, dans la grande majorité des travaux, ont été utilisées afin de caractériser des dépôts formés lors de suspensions simples (billes de latex, de verre, bentonite) et relativement peu d'études concernent l'application de ces méthodes au cas de fluides complexes tels que des mélanges de matière organique et de particules ou encore de biofluides issus de BAM.

Tableau 1-1: synthèse des méthodes de caractérisation des dépôts

Méthode	Informations obtenues	Avantages	Inconvénients
Observation directe	<ul style="list-style-type: none"> - épaisseur des dépôts - trajectoire des particules 	<ul style="list-style-type: none"> - simplicité - visualisation des phénomènes - applicable à différentes échelles - peu coûteux 	<ul style="list-style-type: none"> - module de filtration avec carter transparent - applicable uniquement aux suspensions peu turbides - dépôt de substances non transparentes
Microscopie confocale à balayage laser et microscopie multiphotons	<ul style="list-style-type: none"> - identification des composés constituant le dépôt - épaisseur du dépôt 	<ul style="list-style-type: none"> - reconstruction 3D de la structure du dépôt - répartition des différentes espèces au sein du dépôt - évaluation de la porosité vis-à-vis des espèces fluorescentes 	<ul style="list-style-type: none"> - faible épaisseur de dépôt analysable - le marquage des espèces pour leur identification rend la méthode destructive - faible épaisseur de dépôt analysable
Techniques laser	épaisseur des dépôts	<ul style="list-style-type: none"> - simplicité - bonne résolution (3 μm) - peu coûteux 	<ul style="list-style-type: none"> - module de filtration avec carter transparent - applicable uniquement aux suspensions peu turbides
Photos-interrupteurs	épaisseur des dépôts	<ul style="list-style-type: none"> - reconstruction 3D de la structure du dépôt au cours du temps - peu coûteux 	<ul style="list-style-type: none"> - applicable uniquement aux suspensions peu turbides - sensible à la couleur de la membrane/du dépôt - important travail de calibration
Réflectométrie ultrasonore	épaisseur des dépôts	<ul style="list-style-type: none"> - applicable à de nombreuses configurations de modules industriels - Peu coûteux 	<ul style="list-style-type: none"> - manque de connaissances sur le comportement des ondes acoustiques en milieu poreux - difficulté d'application aux dépôts peu denses
Imagerie par résonance magnétique nucléaire	<ul style="list-style-type: none"> - hydrodynamique locale - épaisseur des dépôts 	<ul style="list-style-type: none"> - distribution locale de flux à la surface de la membrane - applicable à de nombreuses configurations de modules industriels 	<ul style="list-style-type: none"> - complexe à mettre en œuvre - coûteux
Diffusion aux petits angles	<ul style="list-style-type: none"> - distance de séparation entre les particules, - orientation des particules 	excellente résolution (1 Angström)	<ul style="list-style-type: none"> - complexe à mettre en œuvre - coûteux - module de filtration transparent aux neutrons (SANS) ou au rayon X (SAXS)
Fluid dynamic gauging	épaisseur des dépôts	simplicité	<ul style="list-style-type: none"> - faible résolution (20 μm) - impact de la buse d'aspiration sur l'hydrodynamique locale

1.4.1.10 Comparaison des épaisseurs obtenues par différentes méthodes

Les différentes méthodes de mesure étant basées sur des phénomènes physiques différents, il apparaît intéressant de comparer les épaisseurs obtenues par les différentes méthodes.

La seule étude portant sur cette question a été réalisée au LISBP. Elle a visé à comparer l'épaisseur de dépôts de bentonite obtenus par une méthode optique laser (LSGI) et par une méthode acoustique (UTDR) (Mendret et al., 2009b). Les auteurs ont réalisé les mesures par chacune des deux méthodes, simultanément sur la même cellule de filtration, pour une même expérience de filtration. Ils observent une cinétique de croissance identique pour les deux méthodes. Cependant, un écart important existe dans les épaisseurs mesurées.

Lors de ces travaux, il n'a pas été possible de conclure à la raison de l'existence de ces écarts. On peut alors se demander si ces écarts sont dus aux méthodes elles-mêmes ou bien aux propriétés de structure des dépôts.

1.4.2 Structure des dépôts particulaires

Cette section propose une revue bibliographique concernant la formation et la structuration des dépôts particulaires en filtration membranaire. Les dépôts considérés ici sont uniquement ceux constitués de particules simples (billes de latex, bentonite, colloïdes inorganiques) en l'absence de matière organique. De plus, bien que certains liens soient possibles, cette section ne traite pas du cas particulier des dépôts de floccs (ou agrégats particulaires).

Une attention particulière est portée sur les propriétés structurelles locales et leurs variations dans l'épaisseur des dépôts et le long de la surface de filtration.

1.4.2.1 Problématique de la notion d'interface suspension/dépôt

Nous avons vu précédemment que, dans la plupart des situations, les phénomènes de polarisation de concentration et de formation de dépôt (ou de gel) existent simultanément en microfiltration ou ultrafiltration. Par conséquent, si d'un point de vue théorique une transition nette peut-être mise en évidence entre une phase dispersée et un dépôt, ce n'est pas le cas de manière expérimentale. En effet, il existe un gradient de concentration en composés retenus depuis la membrane vers le cœur de la suspension.

Lors de la filtration tangentielle d'une suspension de bentonite, Marselina et al, (2009) ont mis en évidence, par observation directe (DO), l'existence de deux couches de propriétés différentes. L'une, éloignée de la membrane et surconcentrée par rapport à la suspension d'alimentation est fluidisée et mobile. La seconde, à la surface de la membrane, est dense et immobile. Les auteurs attribuent la présence de ces deux couches respectivement aux phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage par dépôt. Cependant, selon

les images acquises, l'interface entre ces deux couches n'est pas nette (Figure 1-10). De plus, une autre étude des mêmes auteurs (Marselina et al., 2008) met en évidence l'existence de particules ou de groupes de particules se déplaçant ou roulant directement en contact avec la couche immobile de particules.

La même technique d'observation, appliquée à la formation de dépôts mixtes alginate/bentonite, montre la formation de trois couches distinctes après 2h de filtration à 53 L/h.m² (Le-Clech et al., 2007). La couche la plus proche de la membrane est dense et immobile. La seconde, est également immobile mais beaucoup moins dense. Enfin la troisième est un gel majoritairement composé d'alginate au sein duquel les particules se déplacent lentement. Cette dernière est la couche la plus épaisse et est attribuée au phénomène de polarisation de concentration. Les deux couches les plus proches de la membrane sont considérées comme deux sous-couches du dépôt. Dans ce cas, les auteurs identifient donc la nature des différentes couches en fonction du comportement des particules en leur sein et non de par leur réversibilité lors d'un relâchement de pression. Si les particules sont immobiles, la couche est considérée comme faisant partie du dépôt. Si elles sont mobiles, la couche est attribuée au phénomène de polarisation de concentration.

Ces études indiquent que l'interface entre dépôt et suspension d'alimentation n'est pas nette. En particulier, en filtration frontale, en l'absence de circulation de fluide tangentielllement à la membrane, il n'existe pas de balayage des particules non déposées.

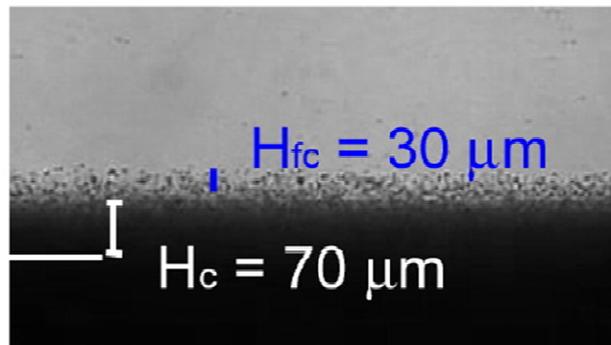


Figure 1-10 : Observation directe d'un dépôt de bentonite après 1h de filtration (200 mg/L, fibre creuse externe/interne vitesse tangentielle 15 mm/s, flux 75 L/h.m²). H_c est l'épaisseur de la couche stagnante, H_{fc} celle de la couche fluidisée. Tiré de Marselina et al, (2009)

1.4.2.2 Variation des propriétés structurales dans l'épaisseur des dépôts

Un grand nombre d'études concernant le suivi de l'épaisseur des dépôts à l'échelle locale mettent en évidence une cinétique de croissance non linéaire du dépôt au cours de la filtration.

Ainsi, par exemple, durant la filtration tangentielle de bentonite à PTM constante (1,1 bar), Hamachi et Mietton-Peuchot (1999) au moyen d'un capteur optique laser mettent en évidence une diminution de la cinétique de croissance du dépôt avec le volume filtré. La croissance du dépôt est dans un premier temps linéaire. Elle tend ensuite à diminuer et à se stabiliser. La stabilisation est d'autant plus rapide que la vitesse tangentielle est élevée

(0,055 à 0,414 m.s⁻¹). Le même type de profil est obtenu par Sim et al., (2012) lors de la filtration tangentielle de silice colloïdale (20 nm) à flux constant.

En filtration frontale, Mendret et al., (2009a) observent, par une méthode optique basée sur la déviation d'une nappe laser en incidence avec la membrane, un profil de croissance différent. En effet, le dépôt croît d'abord lentement puis de manière plus rapide au-delà d'une certaine masse déposée. Dans le même temps, le flux chute de manière importante en début de filtration puis de manière plus lente ensuite. Par ailleurs, les auteurs observent que la cinétique de croissance est indépendante de la PTM lors de la première phase, alors que dans la seconde phase la cinétique de croissance est d'autant plus grande que la PTM est faible (de 0,5 à 1 bar).

Cependant, ces profils de croissance sont difficilement comparables les uns aux autres en raison des grandes différences de conditions opératoires : géométrie de la membrane, filtration frontale ou tangentielle, à PTM ou flux constant, nature du fluide filtré. Néanmoins, dans le cas d'une répartition homogène des dépôts à la surface de la membrane, ces résultats montrent l'existence d'une structure de dépôt non homogène dans le temps et donc le long de l'épaisseur du dépôt. Cela a pu être mis en évidence expérimentalement et par différents travaux de modélisation ou simulations numériques.

Ainsi, Tarabara et al., (2004) ont étudié des dépôts de particules de latex de différentes tailles (30-110-760 nm) formés en filtration tangentielle. Des coupes de membranes ont été observées par microscopie optique. Quelle que soit la taille des particules, une structure en deux couches existe. La première, proche de la membrane, est dense alors que la seconde, à la surface du dépôt, est beaucoup plus poreuse. Les auteurs suggèrent un mécanisme de croissance en deux étapes. Dans un premier temps, les particules s'accumulent à la surface de la membrane formant un dépôt poreux. Lorsque une masse suffisante de particule est déposée, le dépôt s'effondre formant une couche beaucoup plus compacte. Ces deux étapes se répètent ensuite jusqu'à obtenir un état stationnaire. Par ailleurs, d'après les auteurs, les propriétés de la couche la plus lâche dépendraient de la force ionique de la suspension (10^{-5} - 10^{-1} M) alors que celles de la couche la plus dense en sont indépendantes. Cependant, compte-tenu de la fragilité des échantillons, les dépôts formés par de plus petites particules se sont désintégrés lors de l'autopsie de la membrane.

Le même type de mécanisme est mis en évidence par Hwang Hsueh., (2003) lors de la filtration frontale de colloïdes « mous » (dioxyde de manganèse enrobé de Dextran, 550 nm) à PTM constante (1-3 bar). Les auteurs montrent que la formation du dépôt se produit en trois étapes : croissance d'un dépôt particulaire fortement poreux, compression soudaine du dépôt puis de nouveau une croissance régulière d'un dépôt plus poreux. L'effet de compression a pour conséquence de former un dépôt très compact à proximité de la membrane et beaucoup plus poreux à la surface du dépôt. Ainsi, après compaction, les premières couches représentent 10 à 20 % de l'épaisseur totale du dépôt mais 90% de la résistance totale.

Ces études montrent l'existence de couches de propriétés structurales, et donc de propriétés de transfert, différentes au sein de l'épaisseur des dépôts. Afin de quantifier plus précisément ces variations de propriétés, différentes études ont visé à évaluer la porosité des dépôts et sa variation le long de l'épaisseur des dépôts.

Ainsi, pour calculer la porosité locale des dépôts, Mendret et al., (2009a) ont couplé des mesures d'épaisseur locale réalisées de manière *in-situ* pendant la filtration avec un bilan massique sur les particules déposées. Un important gradient de porosité apparaît dans l'épaisseur du dépôt. La porosité est de 5 % à la surface de la membrane et de l'ordre de 40 % au sommet du dépôt. De la même manière, Chen et al., (2010) couplant des mesures d'épaisseur réalisées au moyen de photointerrupteurs mettent en évidence l'existence d'un gradient de porosité au sein d'un dépôt de levures depuis la surface de la membrane vers le sommet du dépôt. Par ailleurs, ils montrent que pour une position donnée au sein du dépôt, la porosité tend à décroître au cours du temps.

De tels profils de porosité au sein de l'épaisseur des dépôts sont également retrouvés par simulations numériques (Harmant and Aimar, 1998; Hwang et al., 1998). Par exemple Hwang et al., (1998) ont développé un modèle unidimensionnel basé sur un bilan de forces s'exerçant sur des particules submicroniques rigides (480 nm). Le bilan de forces est réalisé à la surface de membrane en filtration tangentielle. Les forces considérées sont la pression de compression liée à la force de trainée s'exerçant sur les particules en raison du flux convectif ainsi que les interactions interparticulaires. Les auteurs mettent ainsi en évidence qu'il existe un gradient de porosité locale au sein du dépôt : les couches les plus proches de la membrane sont les plus compactes (porosité de l'ordre de 0,4 à 0,5) alors que les couches constituant la surface du dépôt peuvent avoir une porosité allant jusqu'à 80%. Par ailleurs, les auteurs indiquent que le potentiel zêta n'a pas d'influence sur la structure des couches compactes du dépôt. En revanche, les couches proches de la surface du dépôt sont d'autant plus poreuses que le potentiel zêta augmente.

Ces travaux mettent clairement en évidence l'hétérogénéité de la structure des dépôts dans leur épaisseur. La cinétique de croissance des dépôts (dérivée de l'épaisseur en fonction du temps) n'est pas constante durant la filtration et il existe un gradient de propriétés de transfert au sein du dépôt. Ainsi, une augmentation de la porosité du dépôt a été observée le long de sa hauteur. Les couches les plus proches de la membrane sont les moins poreuses et donc les plus résistantes. Ces couches sont alors susceptibles de contrôler les performances du procédé.

Cependant, les mécanismes conduisant à la formation de ces hétérogénéités structurelles ne sont pas clairs. Ainsi, dans le cas des études menées par Hwang et Hsueh (2003) ainsi que Tarabara et al, (2004) un dépôt poreux se forme dans un premier temps. Puis lorsqu'une quantité suffisante de particules est déposée, une compaction des couches les plus proches de la membrane est observée. En revanche, lors des travaux de Mendret et al, (2009a) les premières couches se forment de manière compacte et les dernières de manière plus lâche. Ces couches sont alors formées successivement et aucun mécanisme de compaction n'est alors mis en évidence. Des efforts de recherche sont donc encore nécessaires afin de relier les mécanismes de formation des dépôts et les propriétés de ces différentes couches aux conditions opératoires telles que le flux de convection à travers la membrane ou encore la physico-chimie de la suspension (propriétés de charges des particules notamment).

1.4.2.3 Répartition spatiale du dépôt à la surface de la membrane

Nous avons mis en évidence l'existence d'une hétérogénéité de la structure du dépôt dans son épaisseur. Nous pouvons alors nous demander ce qu'il en est de la variabilité spatiale des propriétés du dépôt sur la surface de la membrane. Nous allons maintenant étudier la répartition spatiale des propriétés des dépôts au sein de systèmes de filtration frontale avec un écoulement longitudinal dans le compartiment alimentation ou perméat (type fibre creuse interne-externe ou externe-interne ou encore canal rectangulaire). Néanmoins, compte-tenu de la difficulté d'accès, peu d'auteurs ont pu étudier expérimentalement les propriétés structurelles des dépôts formés en filtration frontale au sein de milieux confinés et c'est pourquoi certains ont eu recours à des études numériques. Le paragraphe ci-dessous propose une synthèse de différents travaux réalisés sur cette question.

Ngene et al, (2010) ont réalisé des expériences de filtration frontale pour un micro-canal horizontal de section carrée de très faible dimension (largeur et hauteur environ 200 μm et longueur 2 mm). Une suspension de particules de latex (diamètre 6 μm) à 13,45 mg.L^{-1} dans de l'eau ultrapure a été filtrée à flux constant (2,85.103 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) par une membrane fabriquée par les auteurs (diamètre de pore compris entre 3 et 8 μm). L'alimentation est réalisée par une extrémité du canal alors que la seconde est bouchée. En début de filtration, les auteurs observent une accumulation préférentielle des particules de latex en fin de canal (extrémité bouchée). Ce phénomène peut être dû à l'existence d'une variation du flux local le long du canal de filtration. Néanmoins, compte-tenu de la taille relativement importante des particules ($> 1 \mu\text{m}$), l'accumulation de celles-ci à l'extrémité bouchée du canal peut également être expliquée par leur entraînement en raison de l'écoulement longitudinal. Cependant, après environ 12h, l'épaisseur du dépôt est identique à l'entrée du canal et à son extrémité bouchée. Dans ces conditions, le dépôt formé tend donc à devenir homogène au cours du temps.

Bessiere et al, (2008) ont étudié numériquement la formation de dépôt de latex (40 nm de diamètre) au sein d'une fibre creuse interne-externe. La filtration est réalisée à flux constant (50-140 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) par une membrane de diamètre interne 0,94 mm et de longueur 1,2 m. L'influence des forces hydrodynamiques et la diffusion des particules ont été prises en compte. L'accumulation des particules à la surface de la membrane est alors évaluée en termes de fraction volumique de particules à la surface de la membrane. Une accumulation préférentielle des particules à l'extrémité bouchée de la fibre est observée quelle que soit la valeur du flux de perméat. Par ailleurs, la fibre peut être subdivisée en deux zones. Une première, à l'entrée de la fibre, au sein de laquelle la fraction volumique de particules est constante au cours du temps. Pour la seconde, en fin de fibre, l'accumulation de matière est permanente. Il est également mis en évidence que le degré d'hétérogénéité longitudinale du dépôt diminue avec l'augmentation du diamètre de la fibre (0,5 à 6 mm). Ainsi, pour une fibre de 6 mm de diamètre, la répartition des particules est tout à fait homogène le long de la fibre. Par ailleurs, les auteurs montrent que l'hétérogénéité du dépôt tend à augmenter lorsque le flux diminue.

Ces phénomènes peuvent être attribués à l'hydrodynamique au sein de la fibre creuse. En effet, en raison de l'existence d'un écoulement longitudinal, parallèle à la surface de la membrane, le fluide subit une perte de charge. Ainsi, suivant les conditions opératoires (flux

de perméat, diamètre et longueur de la fibre) la PTM est susceptible de varier localement le long de la fibre et donc d'engendrer une variation locale du flux de perméat responsable de l'accumulation préférentielle des particules en certains emplacements de la fibre (Kim and DiGiano, 2006; Buetchorn et al., 2011). De plus, les pertes de charge longitudinales sont d'autant plus importantes que le diamètre de la fibre est faible.

De tels phénomènes ont aussi été observés en filtration externe-interne. Ainsi, les travaux numériques de Chang et al., (2006) concernent la filtration de particules de latex à flux constant ($30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) par une fibre creuse verticale de longueur 93 cm. Les calculs prenant en compte les interactions DLVO entre les particules montrent une répartition non homogène des particules le long de la fibre. L'épaisseur du dépôt est alors minimale à l'extrémité bouchée de la fibre et augmente à l'approche du point de succion du perméat. Par ailleurs, le degré de non uniformité semble augmenter avec le flux de perméat ($15\text{-}50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Il s'agit d'une tendance contraire à celle observée, en filtration interne-externe, par Bessiere et al., Enfin, comme indiqué précédemment dans le cas d'une filtration interne-externe, les résultats indiquent que plus le diamètre de la fibre est important, plus le dépôt est homogène dans l'espace.

Expérimentalement, l'apparition d'un dépôt hétérogène à la surface d'une fibre creuse externe/interne a également été observée par imagerie RMN (Buetchorn et al., 2011). Lors de la filtration d'une suspension de silice colloïdale (86 nm) à un flux constant de $20 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, l'épaisseur du dépôt est maximale à proximité du point de succion. En revanche, il existe peu de différences dans l'épaisseur du dépôt à 20 ou 40 cm du point de succion. Après 20 minutes de filtration, le dépôt formé a une épaisseur deux fois plus importante à proximité du point de succion que pour les points éloignés de celui-ci. De la même façon, Li et al, (2012) ont observé la croissance d'un dépôt de levures par réflectométrie ultrasonore au moyen de 5 capteurs positionnés le long d'une fibre creuse de 1 m. Ils ont montré que, même en régime de flux sous-critique, un dépôt pouvait apparaître localement à la surface de la membrane. Il se forme d'abord à proximité du point de succion puis s'étend progressivement le long de la fibre.

Pour ces résultats obtenus en filtration externe-interne, la variation des propriétés structurelles locales peut aussi s'expliquer par des effets hydrodynamiques. Comme en filtration interne-externe, la circulation du perméat à l'intérieur de la fibre est susceptible d'engendrer des pertes de charges et une non-uniformité de la PTM locale.

Nous avons vu que l'hydrodynamique du système de filtration est susceptible d'être responsable d'une répartition non homogène de la structure des dépôts à la surface de la membrane. Cependant, il existe des cas pour lesquelles les variations locales de flux ne peuvent pas expliquer à elles seules la répartition non uniforme des dépôts à la surface des membranes.

Ainsi, Mendret et al., (2010) ont observé de manière in-situ la formation d'un dépôt de bentonite (diamètre équivalent $5\text{-}6 \mu\text{m}$) au sein d'un canal de largeur 2 mm et de longueur de 28,2 cm (même cellule de filtration que celle utilisée dans le cadre de cette étude). La cellule de filtration est utilisée verticalement, le canal de filtration étant alimenté par le bas. Pour une membrane de perméabilité environ égale à $250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, et une PTM de 0,5 à 1 bar, la perte de charge longitudinale subit par le fluide est négligeable (inférieure à 1%).

Néanmoins, un profil longitudinal d'épaisseur du dépôt est également observé pour des PTM de 0,5 et 0,8 bar. Cependant, c'est à l'entrée du canal que le dépôt est le plus épais. En revanche, pour une pression de 1 bar, le dépôt apparaît être homogène. Une homogénéisation du dépôt est donc observée avec une augmentation de la PTM.

De même, une étude de Van de Ven et al., (2008) a montré que la filtration d'acide humique par une fibre creuse interne-externe conduit à une distribution non homogène à la surface de la membrane alors que la perte de charge longitudinale est négligeable (2,5%). Cinq petits modules de filtration de 8 cm de long et de diamètre interne 0,8 mm sont placés horizontalement en série et la filtration réalisée en mode frontal. Une accumulation de matière organique est alors observée préférentiellement au sein du dernier module. Les auteurs suggèrent que les effets combinés de la charge des molécules avec la faible vitesse d'écoulement parallèle à la membrane sont responsables de ce phénomène. En effet, les interactions répulsives membrane-molécules favorisent leur maintien en suspension. La circulation du fluide entraîne alors les molécules vers l'extrémité de la fibre où la vitesse est nulle. De même, l'étude numérique de Chang et al., citée précédemment (Chang et al., 2006) montre l'existence d'une répartition hétérogène du dépôt le long de la fibre. La résistance locale du dépôt est toujours maximale à proximité du point de succion et diminue le long de la fibre. Cependant, les auteurs indiquent que le degré d'hétérogénéité des dépôts formés diminue avec l'augmentation du diamètre des particules (25-250 nm) et de leur potentiel zêta (25-100 mV).

Ces résultats indiquent donc que la variabilité des propriétés spatiales des dépôts pourrait être non seulement fonction des conditions hydrodynamiques mais également des propriétés des espèces se déposant à la surface de la membrane. Ainsi, des paramètres tels que la nature des particules ou leurs propriétés de surface sont également susceptibles de jouer un rôle sur la répartition spatiale des dépôts à la surface de la membrane.

Nous voyons ici que la filtration de particules ou de matières organiques colloïdales par des fibres creuses peut conduire à l'existence d'une variabilité spatiale des propriétés du dépôt. Néanmoins, compte-tenu de la difficulté d'accès, la majorité des études expérimentales réalisées de manière non invasive ont porté sur une filtration externe-interne. Par ailleurs, ces études ont notamment mis en évidence l'importance que pouvaient avoir les propriétés de charge des particules sur la répartition spatiale des propriétés du dépôt. Il apparaît donc intéressant de pouvoir étudier l'influence de ces propriétés, en lien avec l'hydrodynamique, sur la répartition spatiale du dépôt dans un milieu confiné.

1.4.3 Dépôts formés dans les bioréacteurs à membranes (BAM)

L'un des verrous technologiques majeurs des bioréacteurs à membrane (BAM) demeure le colmatage. En effet, certains composés présents au sein de la boue activée bloquent les pores ou se déposent à la surface de la membrane. Il peut alors se former un dépôt complexe contenant de nombreuses espèces telles que des bactéries, des particules ou encore des substances organiques. Ces dernières sont initialement présentes dans les eaux usées ou secrétées par les bactéries (exopolymères, EPS). Les EPS peuvent se trouver sous forme de colloïdes ou d'espèces dissoutes. Ils incluent des protéines, des polysaccharides, des acides nucléiques ou encore des acides humiques.

La filtration étant conduite à flux constant dans les BAM, l'apparition de ce dépôt va engendrer une augmentation de la pression durant la filtration. La Figure 1-11 représente

l'évolution typique de la PTM en fonction du temps. Dans un premier temps, la PTM augmente lentement de manière linéaire. Par la suite, une rupture de la pente est observée et la PTM augmente de manière beaucoup plus rapide. Cette variation brutale de la pression est connue sous le nom de « TMP jump » (Cho and Fane, 2002). Néanmoins, si ce saut de pression apparaît largement rapporté dans la littérature, les mécanismes pouvant conduire à l'apparition de ce phénomène sont encore très discutés.

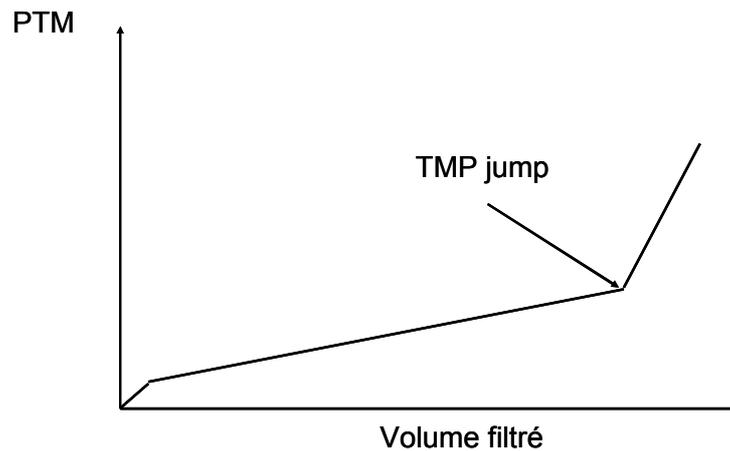


Figure 1-11 : Variation brutale de pression

Différentes études ont porté sur l'identification des processus conduisant à cette variation brutale de pression et trois hypothèses principales ont été proposées. Cho and Fane (2002) indiquent que ce saut peut être engendré par une modification du flux local de filtration. Ainsi, au sein des BAM, la filtration est généralement conduite à un flux imposé inférieur au flux critique. Le dépôt de substances colmatantes à certains emplacements de la membrane réduit alors le flux local de perméat dans ces zones. Afin de maintenir un flux de perméat constant, le flux augmente alors dans les zones les moins colmatées. Localement le flux de perméat dépasse alors le flux critique accélérant le colmatage de la membrane et entraînant une augmentation rapide de la PTM. Cependant, pour Hwang et al., (2008) la variation de pression serait dû à la mort de cellules au sein du dépôt. La lyse des cellules engendre alors une augmentation importante de la concentration en EPS à la base du dépôt. Enfin, pour d'autres auteurs (Massé, 2004; Zhang et al., 2006a; Gao et al., 2011) le saut de pression est causé par une restructuration du dépôt. En effet, les dépôts d'origine biologique formés à la surface de la membrane sont fortement compressibles (ex : Le-Clech et al., 2006; Massé et al., 2006; Iritani et al., 2007). Par conséquent une augmentation de la PTM augmente leur résistance. Durant la filtration, la formation du dépôt engendre une dérive de la PTM, lorsque celle-ci atteint une certaine valeur, une compression importante du dépôt peut se produire engendrant une modification brutale des propriétés du dépôt.

Si les mécanismes conduisant au saut de pression ne sont pas clairement définis, il apparaît que l'un des facteurs pouvant entrer en jeu est la compressibilité des dépôts. Afin d'obtenir une meilleure compréhension du colmatage au sein des BAM, il apparaît donc intéressant d'étudier les propriétés structurelles des dépôts formés en lien avec les conditions

opératoires et les performances du procédé. La section suivante synthétise quelques travaux portant sur cette thématique.

1.4.3.1 Structure des dépôts formés en BAM

Un certain nombre d'études concernant la structure des dépôts formés en BAM sont basées sur l'autopsie de membranes ayant servi à la filtration de boues. Différentes techniques de visualisation sont alors mises en œuvre pour caractériser les dépôts formés : microscopie électronique à balayage (Meng et al., 2007; Teychene et al., 2008), microscopie confocale à balayage laser (Hwang et al., 2008; Gao et al., 2011) ou encore microscopie environnementale (Wang et al., 2011). Ces études permettent l'obtention de données intéressantes sur la structure des dépôts formés. Elles mettent notamment en évidence la non homogénéité des dépôts formés.

Hwang et al., (2008) ont étudié l'influence du flux de perméat sur la structure et la composition des dépôts formés. Différents bioréacteurs à membrane alimentés par un effluent synthétique ont été mis en œuvre avec des flux de perméat inférieurs et supérieurs au flux critique. Les auteurs ont étudié la structure des dépôts formés par microscopie confocale à balayage laser. Un protocole de marquage par divers fluorophores permet l'identification des polysaccharides et la distinction entre les cellules vivantes ou mortes. Pour un flux sous-critique ($13 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2$), la pression évolue en deux portions linéaires et le phénomène de saut de pression est observé. Les auteurs évaluent la porosité du dépôt vis-à-vis de chaque type de composé. Le saut de pression est alors corrélé avec une forte diminution de la porosité en termes de polysaccharides. Cela est dû au décès des cellules les plus proches de la membrane, générant une augmentation importante de la concentration en polysaccharides à la base du dépôt. Pour une filtration avec un débit de perméat supérieur au flux critique ($27 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2$), la pression augmente linéairement et de manière très rapide. Dans ce cas, l'augmentation de la PTM au cours du temps est associée à un mécanisme de compression du dépôt. La porosité associée à la répartition des bactéries au sein du dépôt, décroît avec le temps passant de 0,86 à 0,79 en 15 jours.

Wang et al, (2011) ont observé la structure de dépôts formés pendant la filtration de boues par microscopie électronique à balayage environnementale. Les échantillons sont d'abord congelés au moyen d'azote liquide. Comparativement à un protocole de déshydratation classiquement utilisé pour préparer les échantillons à analyser au MEB, cette méthode permet de conserver l'eau présente dans l'échantillon, limitant ainsi sa déstructuration lors du prétraitement. Les auteurs mettent en évidence l'existence d'un fin gel (quelques μm) de composés solubles agglomérés à la surface de la membrane. Cette couche est fortement résistante et présente une structure réticulée. Ce gel est surmonté d'une couche plus épaisse (plusieurs dizaines de μm) et beaucoup plus poreuse. Par ailleurs cette couche est facilement détachable alors que le gel est plus cohésif.

Gao et al., (2011) ont utilisé une méthode de cryosectionnement afin d'observer de fines couches ($100 \mu\text{m}$) d'un dépôt formé au sein d'un bioréacteur à membrane anaérobie par microscopie optique. Un protocole de traitement des images spécifique leur a permis d'étudier la porosité de surface de chacune des sections. Pour un dépôt dont l'épaisseur est de $1600 \mu\text{m}$, la porosité augmente progressivement de 12% à 40% depuis la surface de la

membrane vers le sommet du dépôt. Il apparaît également une bonne corrélation entre l'augmentation de la PTM et la diminution de la porosité du dépôt dans le temps durant la filtration. Les auteurs attribuent la baisse de porosité à des effets de compressibilité du dépôt. Encore une fois la concentration en EPS est plus importante à proximité de la membrane qu'à la surface du dépôt.

Nous voyons ici que différentes études portant sur l'autopsie de membrane ont permis de mettre en évidence l'existence de différentes couches de propriétés différentes au sein des dépôts. En particulier, un gel fortement hydraté composé d'EPS se forme à la surface de la membrane contribuant de manière importante au colmatage. Cette couche semble dense et cohésive. Cependant, compte-tenu des protocoles opératoires, les études par autopsie de la membrane sont destructives et les informations obtenues doivent être considérées comme qualitatives. De plus, elles ne donnent qu'une image des propriétés du dépôt à un instant donné et ne permettent pas une caractérisation dynamique lors de la croissance du dépôt. Ainsi, deux revues récentes concernant le colmatage au sein des BAM (Drews, 2010; Meng et al., 2010) mettent en évidence un manque de méthode permettant la caractérisation *in-situ*, de manière non invasive, des dépôts formés. En effet, à notre connaissance et à ce jour, aucune étude ne porte sur la caractérisation *in-situ* et non invasive des propriétés structurelles des dépôts formés au sein des BAM.

1.4.3.2 Contrôle du colmatage par ajout d'additifs au sein des boues

De nombreuses études mettent en évidence l'impact important des composés macromoléculaires présents dans le surnageant des boues sur le colmatage au sein des BAM (Le-Clech et al., 2006; Drews, 2010). Les exopolymères solubles ou colloïdaux présents dans le surnageant sont en effet susceptibles de former un gel fortement résistant à la surface de la membrane. Afin de limiter l'impact des ces composés sur les performances de filtration, de nombreuses études visent à ajouter différentes substances au sein de la boue afin d'augmenter leur filtrabilité. Ainsi, il a été montré l'effet bénéfique sur le colmatage que pouvait avoir l'ajout de sels ou de polymères (Koseoglu et al., 2008; Iversen et al., 2009), de composés particuliers tels que du charbon actif en poudre (Pirbazari et al., 1996; Lesage et al., 2008; Jamal Khan et al., 2012) ou encore de suspensions colloïdales (fullerène, billes de latex ou mélamine) (Chae et al., 2009; Teychene et al., 2011a).

Néanmoins, les mécanismes conduisant à l'amélioration des performances de filtration ne sont pas encore clairement établis. Ainsi dans le cas de l'ajout de composés solides tels que les charbons actifs ou des colloïdes, différents mécanismes sont proposés.

Dans le cas de l'ajout de particules ayant un fort pouvoir absorbant, tel que du charbon actif en poudre, le mécanisme le plus évident semble être l'adsorption des composés colmatants à la surface des particules (Fang et al., 2006; Akram and Stuckey, 2008; Lesage et al., 2008). Une fois adsorbés sur le charbon actif, ces composés ne sont plus susceptibles de se déposer sur la membrane. Pour Ying et Ping (2006) ces effets d'adsorptions peuvent être couplées avec un effet abrasif des particules de charbon sur le dépôt réduisant ainsi sa résistance hydraulique.

Les particules sont également susceptibles de renforcer la structure des floccs. Ainsi, Remy et al., (2010) rapporte que les particules de charbon actif sont incorporées à l'intérieur des

flocs durant leur croissance les rendant plus résistants aux cisaillements induits à proximité de la membrane et réduisant ainsi le relargage d'EPS par les bactéries.

Cependant, d'autres auteurs mettent en évidence l'impact de la présence des particules de charbon sur la structure des dépôts. Ainsi, il a été montré que la formation d'une membrane dynamique de charbon actif peut protéger la membrane des composés fortement colmatants (Pirbazari et al., 1996; Ying and Ping, 2006). Le dépôt formé contenant les particules de charbon actif est ainsi moins résistant et moins compressible (Pirbazari et al., 1996; Li et al., 2005b; Jamal Khan et al., 2012). De la même manière, Teychene et al., (2011a) ont mis en évidence que l'inclusion de particules sphériques de latex ou mélamine sub-micronique (500 nm) pouvait avoir un effet bénéfique lors de la filtration de surnageant de BAM. Dans le cas de la filtration frontale du surnageant, une faible quantité de particule ajoutée dans un surnageant de BAM (112 mg/L) pouvait augmenter la rétention et rendre le dépôt non compressible. Les particules ayant été choisies pour leur faible interaction avec les composés organiques du surnageant, les auteurs indiquent que l'effet bénéfique de l'ajout des particules serait lié à leur capacité à structurer le dépôt de matière organique.

Il apparaît donc que l'ajout de composés particuliers au sein des dépôts peut améliorer la filtrabilité. Néanmoins, à ce jour, l'impact de ces particules sur les propriétés de structures du dépôt (épaisseur, cinétique de croissance) n'a pas été étudié.

1.5 Caractérisation des propriétés électrocinétiques des dépôts

Lors de la filtration d'un fluide contenant des particules ou des matières organiques, les interactions physico-chimiques entre les composés colmatants et la membrane (ou un dépôt formé à sa surface) influencent le colmatage (interactions interparticulaires). Une meilleure compréhension de la formation de dépôts demande donc une meilleure connaissance des interactions physico-chimiques à l'interface fluide/membrane. En effet, ces dernières sont susceptibles de jouer un rôle non négligeable sur l'apparition ou non d'un dépôt (Bacchin et al., 2006), sa structuration (ex : Tarabara et al., 2004) ou encore sur les performances de rétention (ex : Van de Ven et al., 2008).

La méthode la plus couramment utilisée pour étudier les propriétés de charges des milieux poreux est la mesure du potentiel d'écoulement. Le potentiel d'écoulement apparaît lorsqu'un mouvement relatif est induit entre un fluide chargé et un solide chargé sous l'influence d'un gradient de pression.

Lorsqu'un milieu poreux, dans notre cas une membrane, est placé dans un liquide contenant des ions, une structure ionique en deux couches se forme à la surface du solide. A proximité de l'interface entre le liquide et le solide, une couche compacte de charge opposée à celle du solide est créée. A plus grande distance de cette interface, une couche plus diffuse est présente. Cette structure est appelée double couche électronique. Lorsqu'un fluide s'écoule au sein du milieu poreux, la couche diffuse subit un cisaillement engendrant un courant convectif (I_{ec}) dans le sens de l'écoulement (Figure 1-12). En l'absence de rétention ionique par le milieu poreux ($\Delta c = 0$), un courant de conduction (I_{cond}) de même intensité mais de sens opposé apparaît alors afin de rééquilibrer les charges de part et d'autre du milieu poreux. La différence de potentiel de part et d'autre du milieu poreux induite par la

circulation des ions est appelée potentiel d'écoulement transversal et notée $\Delta\psi$ (Figure 1-12). La valeur du potentiel d'écoulement transversal est alors fonction de la nature de l'électrolyte, de la pression appliquée et des propriétés de charge du milieu poreux considéré. C'est une valeur globale, moyennée sur la totalité de la surface offerte à l'écoulement de l'électrolyte. En particulier, dans le cas d'un milieu poreux constitué de différentes couches (membrane + dépôt par exemple), la valeur du potentiel d'écoulement transversal du milieu multicouche sera dépendante des propriétés de surface des différentes couches. Ainsi, Szymczyk et al., (2001) ont montré que, dans de tels milieux poreux, la valeur du potentiel dépend de la charge des différentes couches mais également de la perte de charge subie par l'électrolyte dans chaque couche.

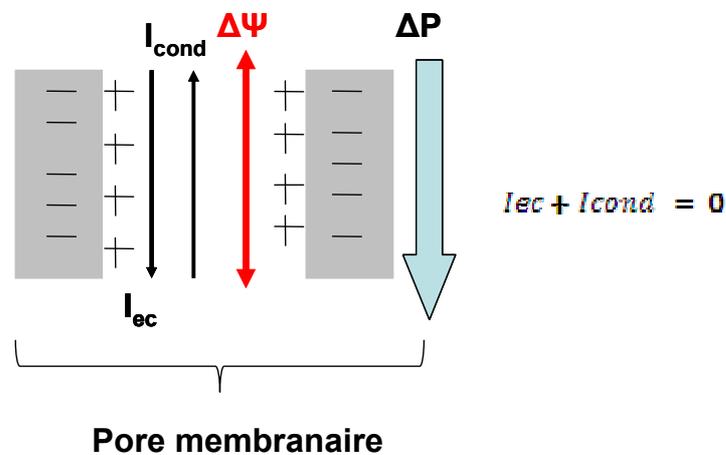


Figure 1-12 : Apparition d'un potentiel d'écoulement au sein d'un pore

Le potentiel d'écoulement étant fonction de la PTM appliquée aux bornes de la membrane, il est possible de définir un coefficient de potentiel d'écoulement comme le ratio entre la différence de potentiel d'écoulement transmembranaire et la PTM (Équation 1-11)

$$SP = \left(\frac{\Delta\phi}{PTM} \right)_{I=0, \Delta C=0} \quad \text{Équation 1-11}$$

Avec :

- SP le coefficient de potentiel d'écoulement ($\text{mV} \cdot \text{bar}^{-1}$)
- $\Delta\psi$ le potentiel électrique transmembranaire (mV)

Par ailleurs, la détermination du coefficient de potentiel d'écoulement permet, moyennant l'utilisation de la relation d'Helmholtz-Smoluchowski (Équation 1-12), le calcul du potentiel zêta du milieu poreux considéré. Cependant, l'application de cette relation est limitée aux

conditions pour lesquelles la conduction de surface du matériau considéré est faible comparée à celle de la solution et les doubles couches électroniques formées à l'intérieur des pores ne se recouvrent pas. En d'autres termes, le diamètre des pores de la membrane doit être supérieur à la longueur de Debye au sein des pores. Si ces hypothèses ne sont pas vérifiées, le potentiel zêta calculé (ζ) est alors un « potentiel zêta apparent » et peut être fortement différent du potentiel zêta « réel » du matériau. Cependant il permet l'obtention d'une information sur le signe de la charge du matériau considéré.

$$SP = \left(\frac{\Delta\varphi}{PTM} \right) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\mu \lambda_0} \quad \text{Équation 1-12}$$

Avec :

- ϵ_0 la permittivité du vide ($F.m^{-1}$)
- ϵ_r la permittivité relative du fluide (-)
- μ la viscosité du fluide (Pa.s)
- λ_0 la conductivité du milieu ($S.m^{-1}$)

En raison de sa grande simplicité expérimentale, la mesure du potentiel d'écoulement a déjà largement été utilisée pour l'étude des propriétés de surface de membranes propres (ex : Fievet et al., 2003; Egueh et al., 2010) et colmatées (ex: Nyström et al., 1994; Benavente and Jonsson, 1998) ou bien encore afin d'évaluer l'efficacité de procédures de rétrolavage par comparaison des propriétés de surface de la membrane propre et de la membrane nettoyée (Pontié et al., 1998). En effet, la simple mesure de la différence de potentiel électrique de part et d'autre de la membrane, pour différentes valeurs de PTM, permet la détermination du coefficient de potentiel d'écoulement.

La méthode classique de mesure du potentiel d'écoulement consiste à filtrer un électrolyte (généralement une solution de KCl à 1mM) à différentes PTM tout en relevant la valeur du potentiel électrique pour chaque palier de pression. Le tracé des potentiels transmembranaires en fonction de la PTM est une droite qui permet la détermination du coefficient de potentiel d'écoulement (Figure 1-13)

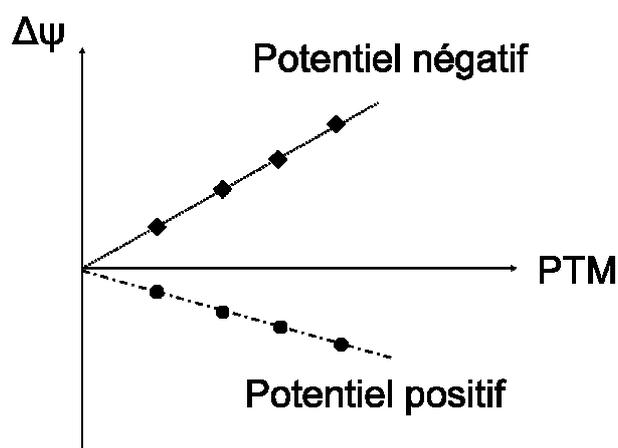


Figure 1-13: Variation du potentiel d'écoulement en fonction de la PTM pour une membrane de charge positive et une membrane de charge négative

Cette méthode a été appliquée à l'étude de la formation de dépôts de protéines à la surface de membranes d'ultrafiltration (ex : Causserand et al., 1994; Nyström et al., 1994; Benavente and Jonsson, 1998). Pour une force ionique donnée, il a été mis en évidence que le point isoélectrique d'une membrane fortement colmatée par de la BSA varie avec le pH de manière similaire à celui des protéines. Le colmatage par les protéines induit donc un déplacement du point isoélectrique de la membrane propre vers celui des protéines. Il a également été montré que le potentiel d'écoulement de la membrane colmatée est d'autant plus proche de celui des protéines que le colmatage induit par les protéines est important. Ainsi, il est possible de relier qualitativement le taux de recouvrement de la surface de la membrane et de l'intérieur de ses pores par le dépôt et/ou l'adsorption de protéines. Cependant, l'influence de l'application de paliers de pressions sur les dépôts compressibles de protéines n'est pas commentée. En effet, comme indiqué précédemment, la mesure du potentiel d'écoulement à travers un milieu multicouche est directement liée à la perte de charge dans chaque couche. Dans le cas d'un dépôt compressible, une augmentation de la résistance du dépôt conduit à une modification de la structure du dépôt et est donc susceptible de conduire à des résultats imprécis.

De la même manière, cette méthode permet la mise en évidence de la modification des propriétés de surface de la membrane et/ou du déplacement de son point isoélectrique en raison de l'adsorption de surfactant (Pontié et al., 1998) ou de matière organique naturelle à sa surface (Jermann et al., 2007; Thekkedath et al., 2007). Soffer et al., (2002) ont également utilisé cette méthode afin d'étudier le colmatage de membranes planes d'ultrafiltration (polysulfone, 50 kDa) par formation d'un dépôt de colloïdes de fer. Une suspension de colloïdes de FeCl_3 à 100 mg.L^{-1} dans du KCl à 10^{-2} M est filtrée à deux pH différents (5 et 7). Les auteurs mettent en évidence qu'il existe, pour les deux pH, une relation linéaire entre la variation du potentiel zêta de la membrane et la chute de flux observée pour différents volumes filtrés. Ces résultats suggèrent qu'il est possible de relier la variation du potentiel zêta de la membrane au cours de la filtration avec son degré de colmatage. Cependant, ces mesures sont réalisées de manière *ex-situ* : après filtration, la membrane colmatée est retirée de la cellule de filtration et placée dans une autre cellule dédiée à la mesure du potentiel d'écoulement. L'influence de ce déplacement de la membrane sur la structure du dépôt n'est pas discutée. De plus, ce protocole ne permet pas l'étude dynamique des phénomènes de colmatage.

Ce protocole, par paliers de pression, a également été adapté afin de permettre l'étude *in-situ* des propriétés de surface des membranes pendant la filtration. Ainsi, Le Bolay et Ricard (1995) ont suivi le coefficient de potentiel d'écoulement pendant le colmatage d'une membrane par de l'albumine en appliquant plusieurs variations soudaines de PTM. Les auteurs ont ensuite relié les variations temporelles du potentiel d'écoulement à un éventuel changement des mécanismes de colmatage. Plus récemment, le même protocole a été appliqué à l'étude du colmatage de membranes planes ou fibres creuses par des colloïdes de latex ou de la BSA (Chun et al., 2002; Sung et al., 2003; Chun and Park, 2004). Ainsi, lors de la filtration frontale d'une suspension de colloïdes de latex chargés négativement sur une membrane d'ultrafiltration de charge de même signe, les auteurs montrent que le coefficient potentiel d'écoulement décroît en valeur absolue. En filtration tangentielle, le phénomène inverse est observé. Les auteurs attribuent ces différents comportements à des mécanismes de colmatage différents : l'écoulement tangentiel tend à maintenir les particules en suspension (couche diffuse de type polarisation de concentration) alors qu'un dépôt est formé en filtration frontale. De la même manière que pour les études réalisées *ex-situ*, l'influence de la variation de PTM sur la mesure du potentiel d'écoulement de la membrane colmatée par des dépôts compressibles n'est pas commentée.

Plus récemment, des travaux ont été réalisés afin de rendre la méthode de mesure du potentiel d'écoulement transversal applicable au cas de dépôts complexes formés lors de la filtration de biofluides. En effet, ces dépôts étant bien souvent compressibles (Iritani et al., 2007; Teychene et al., 2011a) le protocole de mesure par paliers de pression n'est pas applicable. Teychene et al (2011b), et Lanteri et al (2011), ont donc développé un protocole permettant le suivi du potentiel d'écoulement au cours du temps et à pression constante. Ce protocole, en trois étapes, permet la détermination du potentiel d'écoulement de la membrane propre, de la membrane colmatée, mais également le suivi dynamique des propriétés de surface durant le colmatage de la membrane. Lors de la première étape, un électrolyte est filtré à PTM constante et le potentiel d'écoulement de la membrane propre est mesuré. Dans une deuxième étape, le fluide colmatant est filtré à même pression. Enfin, l'électrolyte est de nouveau filtré afin de mesurer le potentiel d'écoulement de la membrane colmatée. Lors de chacune des trois étapes, le potentiel d'écoulement transversal et le flux de perméat sont mesurés au cours du temps. Ce protocole permet ainsi l'étude dynamique des propriétés de surface de la membrane et des performances de filtration durant le colmatage.

Teychene et al., ont validé ce protocole, pour des membranes planes, par comparaison des valeurs de potentiel d'écoulement de la membrane colmatée obtenues à PTM constante et par le protocole classique (avec paliers de pression). Ceci a été réalisé pour la filtration d'une suspension de latex ($d_p=200$ nm dans KCL à 10^{-3} M) sur une membrane en polysulfone (diamètre de pore moyen 0,1 micron). Les dépôts formés sont alors incompressibles. Afin d'introduire l'influence éventuelle des effets de confinement, Lanteri et al, ont appliqué cette méthode au cas de filtration de suspensions de particules de latex négativement chargées et de mélamine positivement chargées au sein d'un étroit canal rectangulaire (largeur*hauteur*longueur : 2*1*278 mm) formé entre deux membranes planes. Dans les

deux cas, un bon accord entre les valeurs déterminées par la méthode classique et par le nouveau protocole est obtenu.

Par ailleurs, ces travaux confirment que la charge de la membrane colmatée (membrane + dépôt) est fonction des propriétés des espèces formant le dépôt. Les membranes utilisées par Lanteri et al., sont des membranes en polyethersulfone de charge négative ($-5,2 \pm 0,2$ mV). Lors de la filtration de particules de latex (diamètre 500 nm) négativement chargées, le potentiel électrique transversal à la membrane colmatée (membrane+dépôt) devient de plus en plus négatif avec l'augmentation de la masse particulaire déposée. En revanche, dans le cas de la formation d'un dépôt de particules de mélamine (diamètre 500 nm) positivement chargées, le potentiel s'annule puis devient de plus en plus positif.

De plus, considérant le dépôt et la membrane comme deux couches en séries de perméabilité et de propriété de surface différentes Lanteri et al., (2011) calculent le coefficient de potentiel d'écoulement du dépôt seul. Ils montrent que, pour une quantité de matière déposée et une pression donnée, la concentration de la suspension d'alimentation n'a pas d'influence sur le coefficient de potentiel d'écoulement des dépôts formés. Un calcul par la relation de Helmholtz-Smoluchowski indique des potentiels zêta apparents de $-12,6$ et $+8,4$ mV pour des dépôts de latex et mélamine. Cependant, puisque la longueur de Debye de la suspension et le diamètre des pores du dépôt sont du même ordre de grandeur, ces valeurs pourraient sous estimer les valeurs réelles du potentiel zêta en raison d'effets de conduction de surface non négligeables. Les auteurs soulignent également que le calcul du coefficient de potentiel d'écoulement du dépôt seul est possible uniquement si la résistance hydraulique du dépôt est significative devant celle de la membrane, c'est-à-dire pour une masse de particules déposées suffisante.

Par la suite, Ahmed (Ahmed, 2011) a montré que ce protocole à pression constante était également validé dans le cas de la formation de dépôts de particules (sphères de latex et mélamine, 500 nm) au sein de fibres creuses (polysulphone, diamètre de pore 0,02 micron) en filtration frontale interne /externe.

Ce protocole, à PTM constante, permet donc le suivi, au cours de la filtration, de manière *in-situ* et non invasive des propriétés électrocinétiques de membranes colmatées par un dépôt particulaire. Cette méthode est validée aussi bien pour des membranes planes que pour des fibres creuses. Pour une résistance hydraulique de dépôt non négligeable devant celle de la membrane, ce protocole permet également de remonter au potentiel zêta (apparent) du dépôt seul.

Par ailleurs, une étude théorique proposée par Teychene et al (2011b), montre que le couplage des mesures du potentiel d'écoulement et du flux de perméat permet d'obtenir des informations sur la structure du dépôt. En l'absence de colmatage interne, considérant la membrane colmatée comme un système multicouche (dépôt + membrane propre), le potentiel électrique mesuré transversalement à la membrane colmatée est notamment fonction de la résistance du dépôt. Le potentiel d'écoulement de la membrane colmatée dépend donc des propriétés structurelles du dépôt telles que son épaisseur ou sa porosité (Équation 1-13).

$$\Delta \psi_{colmatée I=0 \& \Delta C=0} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta_{colmatée}}{\lambda_0} (R_m + R_c) J = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta_{dépôt}}{\lambda_0} R_c \cdot J + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta_m}{\lambda_0} R_m \cdot J \quad \text{Équation 1-13}$$

Avec :

- $\Delta \psi_{colmatée}$ le potentiel d'écoulement de la membrane colmatée (membrane + dépôt) ($V \cdot Pa^{-1}$)
- ε_0 la permittivité du vide ($F \cdot m^{-1}$) et ε_r la permittivité relative du fluide
- ζ_m , $\zeta_{colmatée}$ et $\zeta_{dépôt}$ les potentiels zêta de la membrane propre, de la membrane colmatée et du dépôt seul (V)
- λ_0 la conductivité du milieu ($S \cdot m^{-1}$)
- R_m et R_d les résistances de la membrane et du dépôt (m^{-1})
- J le flux de perméat ($m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1}$)

Cette propriété est utilisée par les auteurs pour mettre en évidence la relation entre les propriétés de dépôts formés sous différentes conditions opératoires (masse de particules déposées, PTM) et le potentiel transmembranaire mesuré au cours de la filtration. Ainsi, dans le cas de la formation d'un dépôt incompressible, à masse déposée constante, il apparaît que la PTM (et donc la cinétique de croissance du dépôt) n'a pas d'influence sur le potentiel transmembranaire. Cependant, pendant la formation du dépôt, la cinétique de variation du potentiel d'écoulement transversal ($d\Delta\psi/dt$) est proportionnelle à la vitesse de colmatage. De plus, cette étude démontre que, pour une pression constante, l'amplitude de la variation du potentiel est directement liée à la quantité de matière déposée à la surface de la membrane. La mesure du potentiel d'écoulement est donc un outil permettant le suivi de l'état de surface de la membrane *in-situ* et en temps réel durant la filtration.

Suite à cette étude bibliographique, il apparaît donc que le suivi du potentiel d'écoulement transversal à la membrane permet d'obtenir des informations non seulement concernant les propriétés de charge des dépôts particuliers mais également au sujet de leurs propriétés structurales. De plus, l'utilisation du protocole à PTM constante permet l'étude dynamique et *in-situ* de ces propriétés. Cependant, ces résultats ont été obtenus dans le cas de la formation de dépôts de particules simples (suspensions de particules sphériques et monodisperses dans un électrolyte simple) non compressibles.

De premiers essais ont été réalisés afin d'évaluer la faisabilité de l'application de ce protocole au cas de la filtration d'un surnageant de BAM (Teychene, 2008). Cependant, les variations de potentiel observées étaient complexes et il n'a pas été possible de les relier à un quelconque phénomène de colmatage ou paramètre opératoire.

Il apparaît donc intéressant d'évaluer plus en détails l'application de ce protocole au cas de fluides complexes tels que ceux rencontrés en traitement de l'eau par procédés membranaires et notamment au cas de biofluides issus de BAM.

Ces fluides contiennent une matrice ionique complexe. Or, la mesure du potentiel d'écoulement est directement liée au comportement des ions au sein de la membrane et à sa surface. Dans un premier temps, il est donc nécessaire d'évaluer une éventuelle influence de cette matrice ionique sur la mesure du potentiel d'écoulement.

Par la suite, on peut se demander quelle est l'influence de la formation d'un dépôt de matières organiques sur la variation du potentiel d'écoulement pendant la filtration. Enfin, il est également intéressant d'étudier dans quelle mesure il est possible de relier ces variations au phénomène de colmatage et aux performances de filtration.

Un des aspects des travaux présentés ici a donc concerné l'application du protocole de mesure du potentiel d'écoulement à PTM constante au cas de dépôts complexes formés lors de la filtration de surnageant de BAM.

1.6 Objectifs de l'étude et structuration du manuscrit

1.6.1 Synthèse de l'étude bibliographique

La filtration de fluides complexes tels que ceux issus de BAM peut conduire à la formation de dépôts (ou gels) constitué de bactéries, de floccs biologiques et de composés organiques solubles ou colloïdaux contenus dans le liquide interstitiel des boues (surnageant). Ces dépôts, fortement compressibles, engendrent alors une forte résistance à l'écoulement à travers la membrane réduisant les performances de filtration.

Par ailleurs, quand la qualité du fluide à filtrer le permet, la filtration frontale est privilégiée en raison de sa plus faible consommation énergétique que la filtration tangentielle. Cependant, en l'absence de circulation de fluide à la surface de la membrane, la totalité des composés retenus par la membrane s'accumulent à sa surface engendrant un colmatage de la membrane.

La synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence l'importance des propriétés des dépôts sur le colmatage lors de la filtration de suspensions particulaires. Il a été montré l'intérêt de caractériser les propriétés structurelles et de surface (charge) des dépôts afin d'obtenir une meilleure compréhension de leur formation et de leur impact sur les performances de filtration. A plus long terme, cela permettra d'avoir des informations objectives pour la conduite optimale du procédé. L'étude de ces propriétés doit, de préférence, être réalisée *in-situ*, de manière non invasive, à l'échelle locale et en lien avec les performances du procédé.

L'existence d'un certain nombre de méthodes permettant ce type de caractérisation a été mise en évidence. Ces méthodes sont basées sur différents principes physiques et mettent bien souvent en jeu l'interaction d'une onde avec le dépôt. Compte-tenu de la non existence d'une interface nette entre le cœur de la suspension à filtrer et le dépôt, on peut se demander quelle est la nature de l'épaisseur mesurée par ces méthodes et que signifie la notion d'interface suspension dépôt. De plus, nous avons également montré le manque de méthode permettant la caractérisation *in-situ* des dépôts formés lors de la filtration de fluides complexes (issus de BAM par exemple).

Les propriétés électrocinétiques des dépôts peuvent être étudiées durant la filtration, grâce à l'existence d'un protocole de mesure du potentiel d'écoulement transmembranaire de manière *in-situ*. Ce protocole a été développé et validé pour la caractérisation de dépôts de particules modèles. Il apparaît alors intéressant d'étudier dans quelle mesure ce protocole peut être utilisé lors de la filtration de fluides complexes et comment les informations sur la charge du dépôt peuvent nous renseigner sur la façon dont ils se constituent.

L'application des méthodes de caractérisation des propriétés structurales des dépôts a permis de mettre en évidence l'existence de variations des propriétés structurales des dépôts au sein de leur épaisseur. Ces propriétés varient aussi bien sur l'épaisseur du dépôt (le long de sa hauteur) qu'à la surface de la membrane (variabilité spatiale du dépôt). Néanmoins, l'influence de paramètres opératoires tels que le flux de convection à travers la membrane ou encore les propriétés de surface des particules sur l'apparition de ces hétérogénéités n'apparaît pas encore clairement établie. En particulier, peu de résultats expérimentaux existent pour le cas de la filtration en milieu confiné.

Enfin, concernant la filtration de fluides issus de BAM, des travaux récents ont montré que l'ajout de composés particuliers au sein des biofluides issus de BAM (boues, surnageant) permet d'augmenter leur filtrabilité, rendant le gel moins compressible. Néanmoins, aucune étude ne porte à ce jour sur l'étude des interactions entre particules et matière organique et leur influence sur la structuration des dépôts.

Cette étude a pour objectif d'apporter des éléments de réponses à ces différents points.

1.6.2 Objectifs de l'étude

L'objectif global de cette étude est d'apporter une contribution à la compréhension de la dynamique de constitution de dépôts complexes impliquant des particules en filtration frontale. Pour cela, des outils permettant la mesure *in-situ* pendant la filtration des propriétés des dépôts ont été utilisés de manière à pouvoir relier ces propriétés aux performances de filtration.

La problématique de cette étude couvre trois aspects. Le premier, du point de vue technique, concerne la contribution au développement de méthodes permettant la caractérisation des propriétés structurales et de charge des dépôts. La seconde, du point de vue scientifique, vise à une meilleure compréhension des mécanismes conduisant à la formation de dépôts de particules. Enfin, du point de vue de l'application, il s'agit d'évaluer l'impact de l'ajout de particules au sein de biofluides issus de BAM sur leur filtrabilité et sur la structure des dépôts formés. La formation des dépôts sera étudiée à la surface de membranes d'UF, en filtration frontale au sein d'un canal confiné.

Après une présentation des matériels et méthodes (chapitre 2) mis en œuvre, ce manuscrit se compose de quatre parties dont les objectifs sont présentés ci-dessous.

La première partie (chapitre 3) est une contribution au développement d'une méthode de mesure des propriétés électrocinétiques des dépôts complexes.

Les questions scientifiques associées sont les suivantes :

- Dans quelle mesure le protocole de détermination du potentiel d'écoulement transversal à PTM constante, développé pour des dépôts de particules modèles, est-il applicable au cas des surnageants de BAM ?
- Quelle est l'influence de la matrice ionique du fluide colmatant sur la mesure du potentiel d'écoulement ?
- Quelle est l'influence de la charge de la membrane (modifiée par la formation d'une précouche de particules) sur les propriétés électrocinétiques du dépôt ?

Le chapitre 4, concerne une meilleure compréhension de la nature de l'épaisseur de dépôt de particules mesurée par une méthode optique (LSGI) et une méthode acoustique (UTDR). Ce chapitre propose également une évaluation de la faisabilité de la mesure d'épaisseur de dépôts complexes par ces deux méthodes.

Des éléments de réponse aux questions suivantes seront apportés :

- Les mesures réalisées par LSGI et UTDR conduisent-elles aux mêmes épaisseurs de dépôts et quel est le sens de l'épaisseur mesurée ?
- Cela dépend-il des conditions opératoires ?
- Dans quelles conditions est-il possible d'appliquer la LSGI et l'UTDR pour déterminer l'épaisseur de dépôts formés lors de la filtration de fluides complexes : boues activées et surnageant de BAM ou mélange de particules et surnageant de BAM ?

La partie suivante (chapitre 5) vise à caractériser les propriétés structurales locales de dépôts formés lors de la filtration de particules sphériques et monodisperses au moyen de la LSGI en fonction des conditions opératoires. Le lien avec les performances de filtration sera réalisé. Des éléments de réponses aux questions suivantes sont proposés :

- Quelles informations supplémentaires nous apporte la LSGI comparativement à l'approche globale classiquement utilisée ?
- Quelle est l'influence du flux convectif à travers la membrane sur la structure des dépôts formés ?
- Quelle est l'influence des interactions interparticulaires sur la structure des dépôts formés ?
- Quel est l'impact de ces paramètres sur la variabilité des propriétés structurales du dépôt le long de son épaisseur et à la surface de la membrane ?

Enfin, le chapitre 6 concerne la caractérisation de dépôts complexes par LSGI. Les propriétés de structure de dépôts formés lors de la filtration de mélanges de biofluides issus de BAM (boue/surnageant) et de particules modèles seront étudiées. L'impact de l'ajout des

particules au sein du surnageant sur les performances de filtration sera également évalué. Des éléments de réponses aux questions suivantes sont proposés :

- Comment se structurent les dépôts mixtes constitués de particules et de matière organique naturelle ?
- Quel est le rôle des interactions entre particules et matière organique sur la structure de ces dépôts ?
- Quelle est l'influence de la PTM sur les propriétés structurales locales des dépôts et les performances globales de filtration ?

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

2 Matériel et méthodes

Ce chapitre a pour objectif la description des matériels et protocoles mis en œuvre durant cette étude. Les différentes méthodes pour la caractérisation des propriétés structurales et de charges des dépôts seront détaillées. Les propriétés des membranes utilisées et des fluides filtrés seront présentées. Enfin, la dernière section traite des méthodes d'analyse utilisées afin de caractériser les fluides filtrés et les perméats de filtration.

2.1 Méthodes pour la caractérisation des dépôts

Cette section a pour objectif de présenter les différentes méthodes utilisées pour caractériser les propriétés des dépôts. Pour la caractérisation des propriétés structurales, les différentes méthodes utilisées, suivi du flux de perméat, méthodes optique et acoustique, sont présentées. Le matériel et les protocoles mis en œuvre pour la détermination des propriétés de charge des dépôts par mesure du potentiel d'écoulement transversal sont également détaillés. De même, une description des dispositifs de filtration utilisés est présentée.

2.1.1 Propriétés structurales

Les dépôts formés ont été analysés au moyen de deux approches différentes. Une méthode globale, basée sur le suivi du flux de perméat au cours de la filtration, a été utilisée afin d'obtenir les propriétés moyennes du dépôt.

L'épaisseur locale des dépôts a également été mesurée *in-situ* et de manière non-invasive lors de la filtration. Deux méthodes ont alors été utilisées : une méthode optique (LSGI) et une méthode acoustique (UTDR). Les dispositifs permettant la mise en œuvre de ces mesures vont être présentés.

2.1.1.1 Circuit de filtration

2.1.1.1.A Cellule de filtration

La cellule de filtration utilisée est constituée de deux plaques de plexiglas, l'une côté alimentation et l'autre côté perméat (Figure 2-1). Un canal de longueur 282 mm et de largeur et profondeur 2 mm est usiné sur la face interne de chaque plaque. Une membrane plane est insérée entre les deux plaques de la cellule et l'étanchéité est assurée par des joints toriques afin que la filtration ait lieu dans une géométrie confinée, uniquement au sein du canal. La surface de filtration est de $5,64 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. La cellule est transparente afin de

rendre possible l'utilisation de la méthode optique et est utilisée verticalement. La pression maximale supportée par la cellule est de 2 bars.

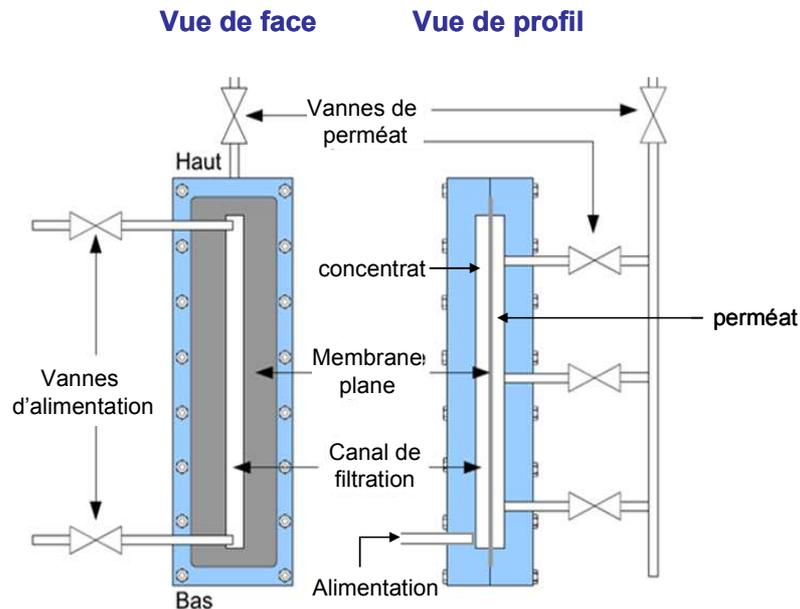


Figure 2-1 : Cellule de filtration pour la caractérisation *in-situ* des propriétés structurales des dépôts

Durant la filtration, la suspension est maintenue sous pression dans une cuve d'alimentation agitée (Sartorius Stedim, France). La cellule est alimentée par le bas du canal et en mode frontal (vanne d'alimentation haute fermée). Le liquide qui traverse la membrane se retrouve dans le canal côté perméat. Trois points de prélèvements le long du canal permettent alors d'évacuer le perméat de manière la plus uniforme possible sur la longueur du canal de filtration. Le perméat est ensuite récolté dans un bécher placé sur une balance (Sartorius Stedim, France) reliée à un système d'acquisition de la masse. De plus, la température du perméat est mesurée au moyen d'un thermomètre en début et fin de chaque essai de filtration. Ce système permet donc de suivre le flux de perméat au cours de la filtration.

Les filtrations ont été réalisées à PTM constante pour différentes valeurs comprises entre 0 et 1 bar.

L'installation comporte également un circuit de rétrolavage. L'eau ultrapure utilisée pour le rétrolavage est contenue dans une cuve pressurisée (Sartorius Stedim, France) et est injectée par les trois orifices côté perméat. Cela permet une répartition homogène du débit de rétrolavage sur la surface filtrante. Les eaux de rétrolavage sont ensuite évacuées par le bas de la cellule. Comme l'étape de filtration, le rétrolavage s'effectue à pression constante imposée au sein de la cuve de rétrolavage.

Un schéma de principe des circuits de filtration et de rétrolavage est donné Figure 2-2.

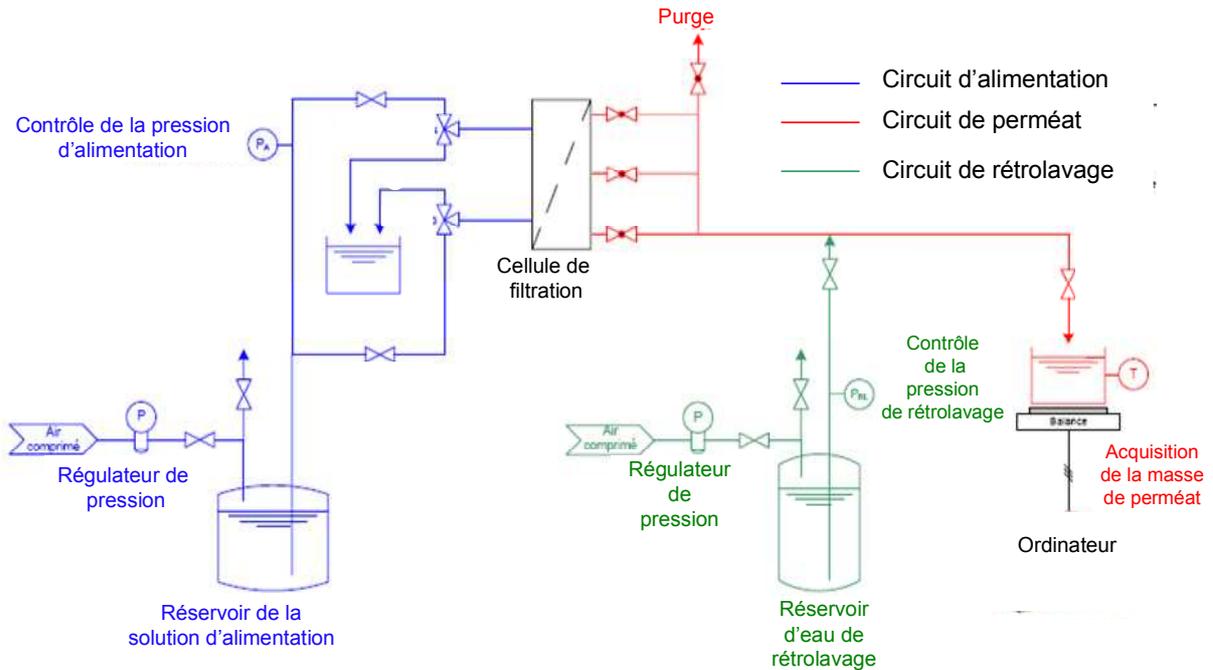


Figure 2-2 : Schéma de principe des circuits de filtration et de rétrolavage

2.1.1.1.B Hydrodynamique de la cellule de filtration

Lors de la filtration frontale au sein d'une fibre creuse ou d'un canal confiné, l'existence d'un écoulement longitudinal à la surface de la membrane est susceptible d'influencer la formation du dépôt. En effet, il a été montré lors de l'étude bibliographique (voir 1.4.2.3), que l'existence de cet écoulement pouvait générer une perte de charge conduisant à une diminution de la PTM locale le long du canal de filtration (ou de la fibre) (Figure 2-3). Par conséquent, le flux de perméat local étant directement proportionnel à la PTM locale (loi de Darcy) une hétérogénéité locale du flux de perméat est susceptible d'exister. Afin d'évaluer la présence ou non de telles variations de la PTM et du flux de perméat le long du canal de filtration, l'hydrodynamique de notre cellule a été étudiée.

En première approximation, le cas d'un écoulement entre deux plaques dont l'une est poreuse (porosité homogène) a été considéré. La géométrie est donc 2D. Le canal a une longueur L et une largeur (distance entre plaques) h . Le canal est ouvert à une extrémité et fermée à l'autre (en $x=L$).

En réalité, dans notre cellule de filtration, la section offerte à l'écoulement est carrée. Par conséquent, cette approche sous-estime légèrement les pertes de charges longitudinales mais permet une bonne approximation de leurs valeurs.

La géométrie du canal considéré est représentée Figure 2-3.

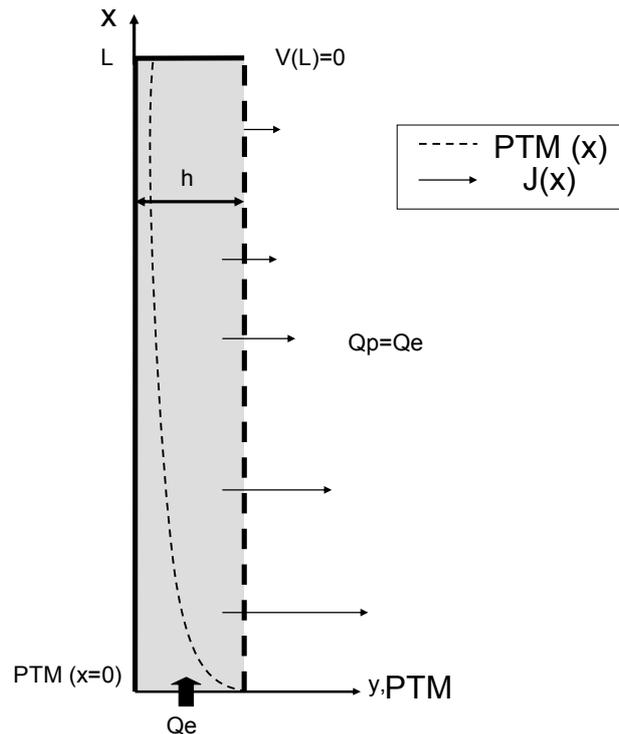


Figure 2-3 : Variation longitudinale de la PTM et du flux le long d'un canal comportant une paroi poreuse

La vitesse longitudinale (selon l'axe x), moyennée sur la section de passage de l'écoulement (indépendante de y), a été calculée le long du canal. De la même manière, la PTM et le flux local ont été calculés le long du canal.

Les calculs ont été réalisés pour de l'eau pure circulant sur toute la section de passage du canal, à 20°C et en l'absence de particules et de dépôt. Le fluide est supposé incompressible et les effets de gravité sont négligés. Le détail de la mise en équation et des calculs est présenté en annexe (Annexe 1).

L'écoulement longitudinal dans la cellule a été évalué pour deux cas différents : une membrane de perméabilité $200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}^{-1}$ à 20°C ($R_m=1,8\cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$) et une autre de perméabilité $60 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}^{-1}$ à 20°C ($R_m=6\cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$). Dans les deux cas, la PTM est de 1 bar. Ces conditions correspondent respectivement au plus grand et plus faible débit axial initial mis en œuvre lors de la réalisation des expériences avec les particules modèles.

La vitesse longitudinale de l'écoulement, moyennée sur la section de passage, est représentée sur la Figure 2-4.

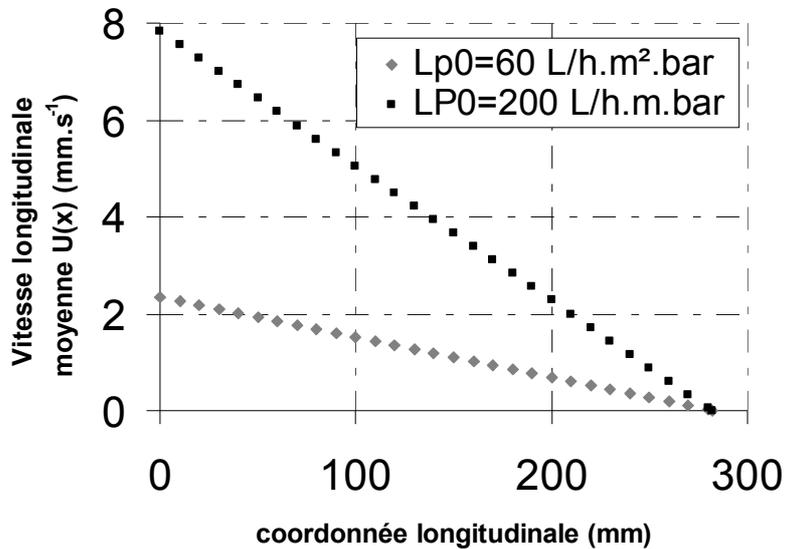


Figure 2-4 : Vitesse longitudinale moyenne en fonction de la position le long du canal pour de l'eau pure à 20°C et sous une PTM de 1 bar

Quelle que soit la perméabilité de la membrane, la vitesse longitudinale moyenne en entrée du canal est toujours de l'ordre de quelques mm.s^{-1} . La vitesse de l'écoulement longitudinale est donc faible. En particulier, cette valeur est bien inférieure aux vitesses traditionnellement mises en œuvre en filtration tangentielle afin de limiter l'accumulation de matière à la surface de la membrane (de l'ordre de quelques dizaines de cm.s^{-1} à quelques m.s^{-1}). Elle est également inférieure à la vitesse rencontrée en entrée d'une fibre creuse interne/externe utilisée pour une application de potabilisation de l'eau (de l'ordre de quelques dizaines de mm.s^{-1}). La vitesse décroît ensuite de façon linéaire le long du canal. L'écoulement est laminaire sur toute la longueur du canal de filtration (Re toujours inférieur à 20).

Par ailleurs, des flux de perméat de 60 et $200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, correspondent à une vitesse de perméation de l'eau à travers la membrane est respectivement de 17 et $55 \mu\text{m.s}^{-1}$. Par conséquent, cette valeur est très faible devant la vitesse longitudinale moyenne et donc la composante de la vitesse selon y est négligeable devant celle selon l'axe x .

Compte tenu de la faible vitesse longitudinale, les pertes de charge axiales sont très faibles. Ainsi, dans le cas de la membrane la plus perméable (débit d'entrée dans le canal le plus grand), la perte de charge subie par le fluide le long du canal de filtration est d'environ 3,5 Pa. Pour la membrane la moins perméable, elle est d'environ 1 Pa. Par conséquent, la variation longitudinale de la PTM est négligeable et le flux de perméat peut être considéré constant sur toute la longueur du canal de filtration si la structure de la paroi poreuse est homogène (Figure 2-5).

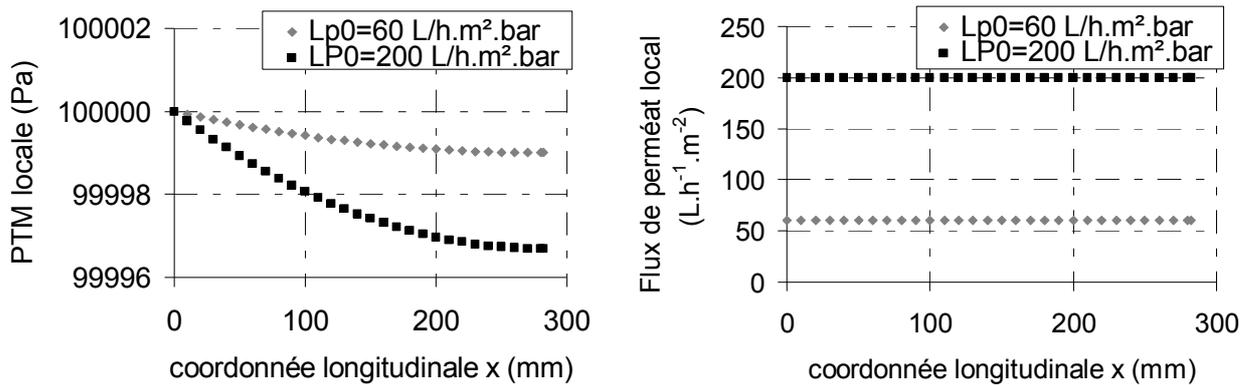


Figure 2-5 : PTM local et flux de perméat local fonction de la position le long du canal, pour de l'eau pure à 20°C et sous une PTM de 1 bar.

Pour notre cellule de filtration, et pour les gammes de valeur de flux de perméat mis on œuvre, il existe donc un faible écoulement de fluide longitudinal ne générant pas d'hétérogénéité locale de PTM ou de flux. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par CFD par Mendret et al (2007) pour cette même cellule de filtration.

Par ailleurs, la cellule de filtration étant orientée verticalement et alimentée par le bas, une décantation des particules le long du canal de filtration pourrait exister étant donné les faibles vitesses d'écoulement. Néanmoins, compte tenu de la taille des particules utilisées lors de cette étude (environ 500 nm) et de leurs masses volumiques ($\rho_{\text{mélamine}} = 1510 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $\rho_{\text{latex}} = 1050 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), la vitesse de chute d'une particule en milieu dilué, calculée par la loi de Stokes, est d'environ $7\cdot 10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le cas de la mélamine et $7\cdot 10^{-9} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les particules de latex. Ces valeurs sont donc largement inférieures à la vitesse longitudinale ascensionnelle, déterminée précédemment, de l'ordre du millimètre par seconde. Les particules ne sont donc pas supposées décanter au sein de la cellule de filtration.

Il a été montré que le flux initial de perméat est uniforme à la surface de la membrane et qu'il n'existe pas d'accumulation des particules en bas de la cellule en raison d'effet de décantation. Par conséquent, à l'instant initial, l'apport en composés colmatants peut être considéré comme identique en toute position le long du canal de filtration (axe x).

2.1.1.2 Méthode pour le calcul des propriétés structurelles globales des dépôts

L'approche traditionnellement utilisée afin de caractériser les dépôts formés à la surface d'une membrane est une approche globale basée sur le suivi au cours du temps de la valeur du flux (à PTM constante). Cette méthode, indirecte, permet le calcul de la résistance hydraulique du dépôt et de sa résistance spécifique. De plus, connaissant la masse particulaire déposée par unité de surface et la géométrie des particules il est possible de calculer l'épaisseur et la porosité du dépôt. Cependant, ces valeurs sont calculées en réalisant l'hypothèse de l'homogénéité du dépôt dans le temps (sur son épaisseur) et dans

l'espace (sur toute la surface de la membrane). La méthode permettant la caractérisation des propriétés globales du dépôt va être présentée ici.

Dans le cas du colmatage par dépôt particulaire, il est possible d'appliquer le modèle de filtration sur gâteau afin d'estimer la résistance spécifique du dépôt. Elle est alors déterminée à partir des paramètres globaux que sont le flux de perméat ou encore la PTM.

En filtration frontale à pression constante, le flux de perméat peut être exprimé en fonction de la résistance de la membrane et de celle du dépôt au moyen de la loi de Darcy couplée à la loi des résistances en série (Équation 1-13).

$$J = \frac{1}{S_f} \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{PTM}{\mu \cdot (R_m + R_d)} \quad \text{Équation 2-1}$$

Avec :

- J le flux de perméat ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
- S_f la surface de filtration (m^2)
- V le volume de perméat cumulé (m^3)
- PTM la pression transmembranaire (bar)
- μ la viscosité dynamique du solvant pur (Pa.s)
- R_m la résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})
- R_d la résistance hydraulique du dépôt (m^{-1})

Connaissant la masse particulaire déposée par unité de surface il est alors possible de définir la résistance spécifique moyenne du dépôt sur l'ensemble du système (longueur et épaisseur) à partir de sa résistance hydraulique totale (Équation 2-2).

$$R_d = \alpha \cdot m_d = \alpha \frac{cV}{S_f} \quad \text{Équation 2-2}$$

Avec :

- α la résistance spécifique du dépôt (m.kg^{-1})
- m_d la masse particulaire déposée par unité de surface (kg.m^{-2})
- c la concentration de particules par unité de volume de perméat récolté (kg.m^{-3})

En réinjectant cette expression dans l'Équation 1-13, et après réarrangement des termes, on obtient l'équation suivante (Équation 2-3) :

$$\frac{S_f \cdot dt}{dV} = \frac{\mu R_m}{PTM} + \frac{\alpha \cdot \mu \cdot c}{S_f \cdot PTM} V \quad \text{Équation 2-3}$$

Supposant la résistance spécifique du dépôt constante dans le temps et sur la surface de filtration on obtient alors après intégration la relation suivante (Équation 2-4) :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{PTM * S_f} + \frac{\alpha \cdot \mu \cdot C}{2 \cdot S_f^2 \cdot PTM} V \quad \text{Équation 2-4}$$

Le suivi de la masse de perméat récolté en fonction du temps permet alors la détermination de la résistance spécifique du dépôt. Elle est fonction de la pente de la droite représentant t/V en fonction de V . Le calcul de la résistance spécifique demande notamment la connaissance de la concentration en particules par unité de volume de perméat récolté. Dans le cas de la filtration d'une suspension à faible fraction volumique de particules, si la rétention des particules par la membrane est totale, cette concentration peut être assimilée à la concentration en particules de l'alimentation. Dans le cas d'une rétention partielle, il est nécessaire d'évaluer la rétention pour déterminer c .

L'évaluation de la résistance spécifique du dépôt, en fonction de la PTM, permet la caractérisation de la compressibilité des dépôts formés. Ainsi, pour un dépôt compressible, la résistance spécifique augmente avec la PTM appliquée. A l'inverse, pour un dépôt incompressible, la résistance spécifique est indépendante de la PTM. Traditionnellement, la compressibilité d'un dépôt est évaluée au moyen de la relation suivante (Équation 2-5) :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot PTM^n \quad \text{Équation 2-5}$$

Avec :

- α_0 une constante ($m \cdot kg^{-1} \cdot Pa^{-n}$)
- n le facteur de compressibilité du dépôt (-)

La compressibilité du dépôt augmente alors avec la valeur de n . Expérimentalement, cette valeur est déterminée par le tracé du logarithme de α en fonction de celui de la PTM. Le facteur de compressibilité du dépôt, n , est alors la pente de la droite obtenue. Pour un dépôt incompressible n est égal à 0. Si n est supérieur à 1, alors le dépôt est extrêmement compressible.

Connaissant la géométrie des particules déposées à la surface de la membrane, il est possible de déterminer la porosité moyenne du dépôt par la relation de Kozeny-Carman. Ainsi, dans le cas de dépôts de sphères, on a :

$$\alpha = \frac{180}{\rho_p \cdot d_p^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{moyenne})}{\varepsilon_{moyenne}^3} \quad \text{Équation 2-6}$$

Avec :

- ρ_p la masse volumique des particules (kg.m^{-3})
- d_p le diamètre des particules (m)
- $\varepsilon_{moyenne}$ la porosité moyenne du dépôt

Enfin, par un bilan matière, connaissant la porosité globale du dépôt, il est possible de calculer son épaisseur moyenne :

$$e_{moyenne} = \frac{V.c}{S_f \cdot \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_{moyenne})} \quad \text{Équation 2-7}$$

Avec :

- $e_{moyenne}$ l'épaisseur moyenne du dépôt (m)

A partir du suivi du flux de perméat au cours de la filtration, cette méthode permet donc la détermination de la résistance spécifique du dépôt à partir du tracé de t/V en fonction de V . Il est ensuite possible d'en déduire la porosité moyenne du dépôt puis son épaisseur moyenne.

2.1.1.3 Méthode optique : nappe laser en incidence rasante (LSGI)

La méthode optique utilisée à été développée précédemment au LISBP en collaboration avec l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (Mendret et al., 2007). Son principe est similaire à celui de la triangularisation laser. Une nappe laser est émise en incidence rasante en direction d'une membrane. A la surface de la membrane, une partie du faisceau laser est réfléchi et il se forme une ligne de contact entre la nappe et la membrane. Durant la filtration, la formation d'un dépôt engendre une déviation de la nappe laser. Connaissant l'angle d'incidence de la nappe laser (θ) et mesurant l'amplitude de la déviation de la nappe (Δ) au moyen d'une caméra CCD, il est possible de déterminer l'épaisseur du dépôt (e_d) (Figure 2-6).

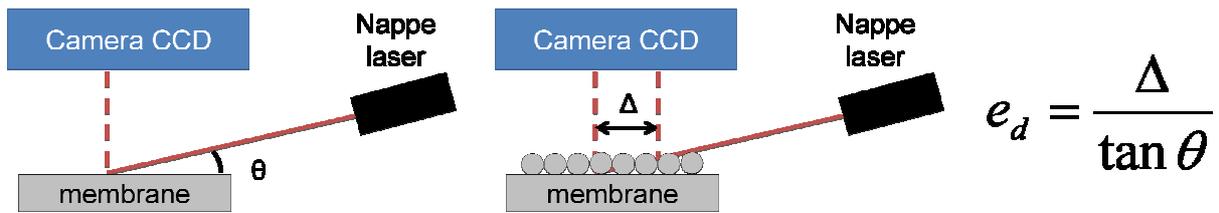


Figure 2-6 : Principe de la mesure d'épaisseur par LSGI

Dans la pratique, afin de suivre la croissance du dépôt pendant la filtration, la nappe laser est placée en incidence rasante à la surface du module de filtration. La caméra est alors positionnée de manière à visualiser la position de la réflexion de la nappe laser à la surface de la membrane (Figure 2-7).

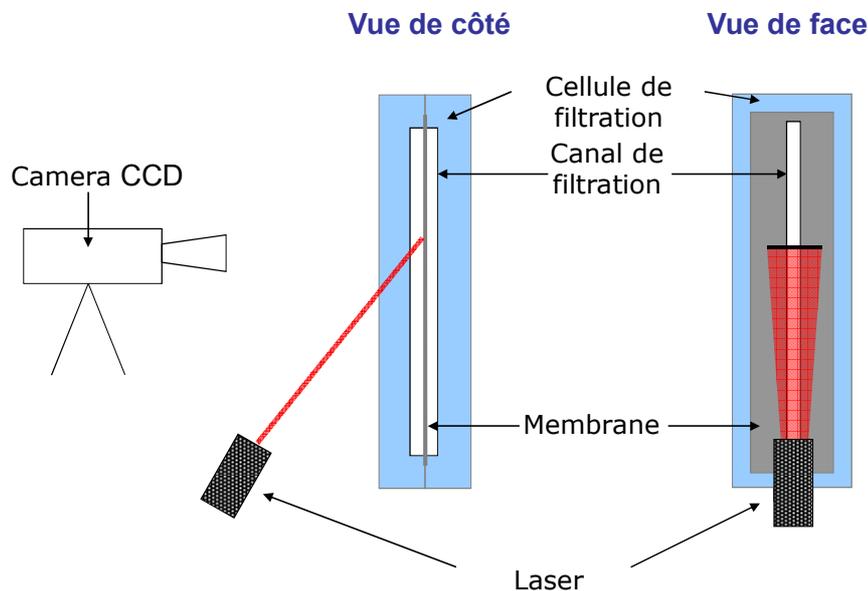


Figure 2-7 : Dispositif pour la mesure de l'épaisseur par LSGI

Dans le cas de notre cellule de filtration, la membrane est positionnée au sein du canal de filtration. La nappe laser va donc rencontrer différentes interfaces auxquelles elle sera diffractée. Par ailleurs, la nappe laser possédant une largeur supérieure à celle du canal, le comportement de la partie de la nappe laser frappant la cellule de filtration à l'extérieur du canal ne sera donc pas le même que celle frappant la cellule au sein du canal (Figure 2-8).

En effet, la partie de la nappe laser qui atteint le module à l'extérieur du canal subit une réfraction, à l'interface entre le milieu ambiant (l'air) et le plexiglas, avant d'atteindre la membrane. Celle qui atteint la membrane en subit deux : la première à l'interface entre l'air et le plexiglas puis une seconde entre le plexiglas et le liquide contenu dans le canal. Il existe donc un décalage, ΔX , dû à la différence d'indices de réfraction, entre la position de la ligne de contact du laser sur la membrane à l'extérieur du canal et à l'intérieur du canal. Quand un dépôt se forme au cours de la filtration, le laser est réfléchi à sa surface et ΔX varie au cours

du temps. La caméra permet de suivre en continu l'évolution de ce décalage au cours du temps, $\Delta X(t)$.

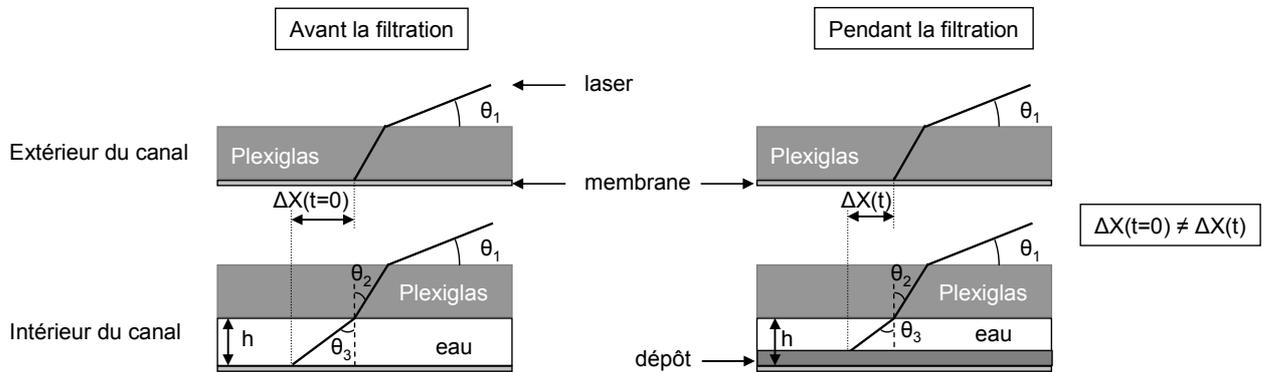


Figure 2-8 : Parcours du rayon laser suivant sa position dans le module avant et pendant la filtration

Tenant compte du comportement des ondes aux différentes interfaces, l'épaisseur du dépôt à l'instant t , $e_d(t)$, est donnée par la relation suivante :

$$e_d(t) = \frac{\Delta X(t) - \Delta X(t=0)}{\tan \theta_3} \quad \text{Équation 2-8}$$

A $t=0$, c'est-à-dire en absence de dépôt, le décalage $\Delta X(t=0)$, s'exprime en fonction de la hauteur h du canal (2 mm) et de l'angle θ_3 :

$$\Delta X(t=0) = h(\tan \theta_3 - \tan \theta_2) \quad \text{Équation 2-9}$$

Il est alors possible d'exprimer θ_2 en fonction de θ_3 par la loi de Snell-Descartes concernant la réfraction de la lumière à l'interface entre deux milieux :

$$n_2 \cdot \sin \theta_2 = n_3 \cdot \sin \theta_3 \quad \text{Équation 2-10}$$

Où n_2 et n_3 sont respectivement les indices de réfraction dans le Plexiglas ($n_2=1,5$) et dans l'eau ($n_3=1,33$).

Il est donc possible d'exprimer le décalage à $t=0$, $\Delta X(t=0)$, suivant l'équation :

$$\Delta X(t=0) = h \left[\tan \theta_3 - \tan \left[\arcsin \left(\frac{n_3}{n_2} \cdot \sin \theta_3 \right) \right] \right] \quad \text{Équation 2-11}$$

Et en résolvant cette équation, il est possible d'obtenir la valeur de l'angle θ_3 à partir de la mesure de $\Delta X(t=0)$ et donc de calculer l'épaisseur du dépôt au moyen de l'Équation 2-8.

Nous venons de voir qu'il est possible de déterminer l'épaisseur d'un dépôt formé à la surface d'une membrane de filtration au moyen du suivi de la déviation d'une nappe laser au cours du temps. Détaillons maintenant le matériel mis en œuvre pour l'acquisition des images ainsi que la démarche pour le traitement des images.

2.1.1.3.A Dispositif expérimental et traitement des images

Les éléments principaux constituant le dispositif (nappe laser, caméra, lentilles grossissantes) sont présentés ci-dessous.

La nappe laser est générée au moyen d'une lentille montée sur un laser SNF-501L (Lasiris, France). La puissance de la diode est de 3,5mW, sa longueur d'onde de 635 ± 5 nm. L'intensité lumineuse de la nappe est homogène suivant sa longueur et possède un profil de type gaussien sur la largeur.

L'acquisition des images est réalisée au moyen d'une caméra numérique 12 bits Sensicam QE (PCO, Etats-Unis). Elle possède un capteur refroidi (jusqu'à -12°C) de résolution (horizontal x vertical) 1376 x 1040 pixels. Chaque pixel a une taille de $6,45 \times 6,45 \mu\text{m}^2$. Grâce à ces caractéristiques, il est possible d'obtenir une grande sensibilité spectrale. La caméra est connectée à un système d'acquisition (camware V2.13) au moyen d'une fibre optique à haute vitesse. La caméra est équipée d'un objectif possédant un zoom de focale 18-108 (Japan Lens, Japon) et d'une bonnette de macroscopie de grossissement 24X (kit CM-3500, Raynox, Japon). Le grossissement est ajusté au moyen du zoom de l'objectif de telle sorte à ce que l'image du canal soit la plus large possible sur la fenêtre de visualisation tout en gardant une zone de référence à l'extérieur du canal. Le grossissement est un paramètre important de la manipulation puisqu'il permet de fixer le facteur de conversion de pixels/mètres et donc la résolution de la méthode. Il est également nécessaire de régler le temps d'exposition de la caméra. Il correspond au temps où le capteur CCD accumule les charges électriques dûes à l'arrivée de photons. Le laser fournissant une lumière à forte intensité, le temps d'exposition doit être faible afin de ne pas saturer le capteur ni de l'endommager. L'acquisition d'image est activée périodiquement au moyen d'un GBF (9613 P, Racal-Dana, USA).

Les images obtenues sont ensuite traitées au moyen d'un programme spécifiquement développé à l'aide du logiciel Matlab. Un exemple d'image est donné en Figure 2-9. Il est possible de déterminer, sur chaque image, différentes zones d'intérêt (Regions of interest, ROI). Pour chaque ROI, le profil d'intensité des niveaux de gris, suivant la direction X, est tracé. Il est moyenné sur la largeur de la ROI et possède un maximum lié au profil gaussien de l'intensité lumineuse du laser suivant la largeur de la nappe. Connaissant la position du maximum d'intensité d'une ROI dans le canal et d'une ROI hors du canal (référence), il est possible de connaître l'écart, ΔX , à l'instant de la photo. En effet, l'écart, ΔX , correspond à la différence entre la position du maximum d'intensité du signal dans le canal et celle hors du canal.

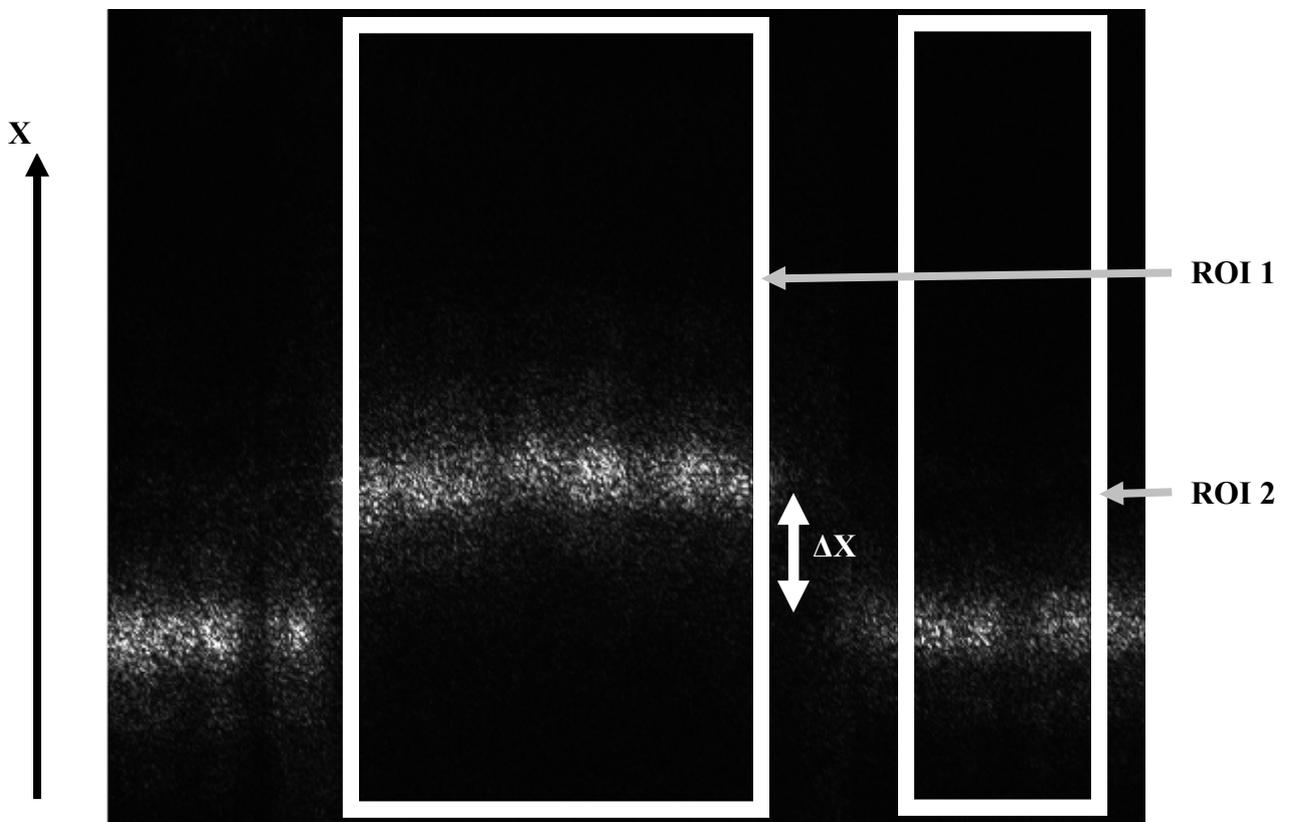


Figure 2-9 : Exemple d'image obtenue et de région d'intérêt : ROI 1 dans le canal, ROI 2 à l'extérieur du canal.

Il est donc possible de déterminer $\Delta X(t)$ à chaque instant et $\Delta X(t=0)$ et ainsi de calculer l'épaisseur du dépôt (Équation 2-8). La conversion pixels/mètre est réalisée en utilisant une image du canal sans la nappe laser. Cette image est prise dans les mêmes conditions de réglage de l'instrumentation optique que pour toute l'expérience. Sur cette image, la largeur précise du canal (2 mm) est mesurée en pixels. Il est ainsi possible de calculer le facteur de conversion des pixels en mètres.

2.1.1.3.B Résolution de la méthode et précision de la mesure.

La résolution de la méthode dépend principalement de la résolution du capteur CCD (ici 1376 x 1040 pixels en horizontal x vertical) et de la capacité du grossissement du dispositif optique. Elle est de 3 μm . Il est possible d'acquérir jusqu'à 10 images par seconde.

L'incertitude globale sur la mesure de l'épaisseur du dépôt est fonction notamment du facteur de conversion pixel/mètres mais également de l'incertitude sur le calcul de $\tan \theta_3$. Ces paramètres variant d'une expérience à une autre, l'incertitude globale variera d'une série de mesure à l'autre. Elle est généralement de l'ordre de 5 à 7 %. Le détail du calcul d'incertitude est proposé en annexe (annexe 2).

2.1.1.3.C Mise en œuvre de la mesure et profil d'épaisseur dans la longueur du canal de filtration

Afin d'étudier la variabilité spatiale des propriétés du dépôt, il est nécessaire de pouvoir réaliser des mesures d'épaisseur en différents points de la hauteur du canal. Lors des travaux réalisés précédemment (Mendret et al., 2010) le dispositif de mesure (laser + caméra) étant fixe, il était nécessaire de réaliser plusieurs expériences dans les mêmes conditions opératoires afin d'étudier la répartition longitudinale du dépôt dans le canal. Le dispositif de mesure était alors déplacé entre chaque expérience et il était alors nécessaire d'utiliser autant de membranes que de positions que l'on souhaitait étudier le long du canal.

Cependant, il apparaît plus intéressant de pouvoir étudier la répartition longitudinale du dépôt le long du canal durant une seule et même expérience. D'un point de vue technique, un travail important a donc dû être réalisé afin de rendre possible la mesure en différents points le long du canal lors d'une même expérience.

Après études de différentes possibilités (déplacement de la cellule, de la caméra et du laser ou implantation d'un second ensemble caméra + laser sur la même installation), il a été choisi d'utiliser un système de translation vertical de la cellule de filtration. Ainsi, la cellule de filtration est montée sur un système à crémaillère permettant sa translation verticale. Le système permet le positionnement vertical de la cellule avec une précision de 100 μm . Le laser et la caméra étant fixe, il est possible, après un déplacement de la cellule, de la repositionner avec une très grande précision de telle sorte à ce que le laser se réfléchisse sur la membrane au même endroit qu'avant le déplacement. Dans le cadre de cette étude, des mesures d'épaisseurs ont été réalisées, durant la même expérience, en trois points du canal : bas (15 % de la hauteur du canal), milieu (60% de la hauteur du canal) et haut (85 % de la hauteur du canal). La translation étant réalisée manuellement, une image est acquise en un même point toutes les 5 à 20 minutes suivant l'expérience.

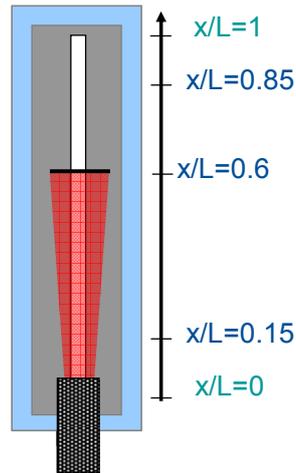


Figure 2-10 : Positions pour la mesure d'épaisseur du dépôt par la méthode optique

Par ailleurs, pour deux filtrations sous les mêmes conditions opératoires (particules de latex, membrane 1, PTM=1 bar) l'épaisseur des dépôts a été mesurée au cours du temps dans le cas de la cellule mobile et celui de la cellule fixe. L'évolution de l'épaisseur des dépôts mesurée en $x/L=0,60$ est représentée ci-dessous à titre d'exemple (Figure 2-11). Les deux séries de mesures conduisant à des épaisseurs similaires, il est mis en évidence que le déplacement de la cellule de filtration n'a pas d'influence sur l'épaisseur du dépôt. Il existe un bon accord entre les valeurs obtenues.

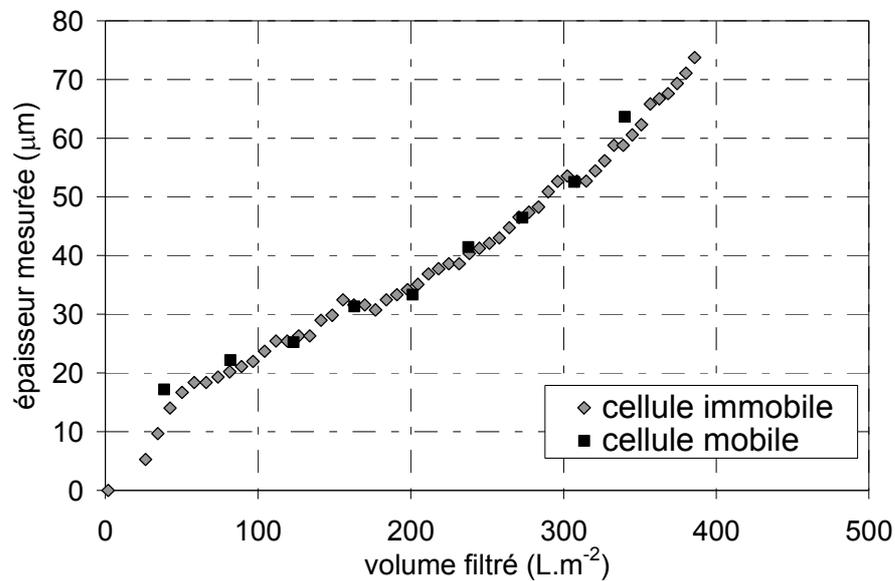


Figure 2-11 : variation de l'épaisseur de dépôts de latex lors de la filtration avec et sans déplacement de cellule

2.1.1.4 Méthode acoustique : réflectométrie ultrasonore en domaine temporel

Afin de comparer les résultats obtenus par les méthodes optique et acoustique, des mesures d'épaisseurs de dépôts de particules de mélamine ont été réalisées simultanément, lors du même test de filtration, par les deux méthodes avec la même cellule de filtration. Cette section a pour but de présenter le dispositif utilisé pour la méthode acoustique. Son implantation sur la cellule de filtration utilisée pour la méthode optique et le traitement des échos obtenus sont également détaillés.

2.1.1.4.A Dispositif expérimental

Pour cela un dispositif permettant l'émission et la réception d'ondes ultrasonores a été couplé au système optique. Un transducteur ultrasonore de fréquence 20 MHz et de diamètre 5 mm (Panametrics) relié à un émetteur-récepteur (5800PR, Olympus) est positionné sur la cellule de filtration, à proximité de la zone de réflexion de la nappe laser sur la membrane (Équation 2-7). Les échos réfléchis sont visualisés au moyen d'un oscilloscope et acquis puis traités grâce à un programme Labview développé par l'Institut d'Electronique du Sud (Montpellier). Le suivi du temps de vol des ondes ultrasonores réfléchies par la membrane et par le dépôt vers le transducteur permet la détermination de l'épaisseur du dépôt.

Vue de face

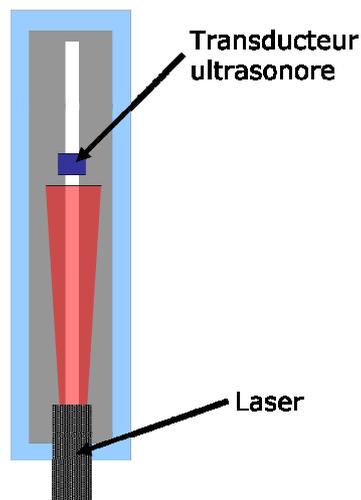


Figure 2-12 : positionnement du transducteur ultrasonore et de la nappe laser sur la cellule de filtration

2.1.1.4.B Traitement des signaux et détermination de l'épaisseur du dépôt

Nous avons mis en évidence précédemment (voir 1.4.1.5) que mesurant le temps de vol d'un écho entre la membrane et le transducteur, et connaissant la vitesse de propagation des ondes dans le milieu considéré, il est possible de déterminer l'épaisseur du dépôt. Pour cela, le signal acoustique de la membrane colmatée a été comparé à celui de la membrane propre acquis à $t=0$ (Figure 2-13). L'épaisseur du dépôt est alors proportionnelle à la différence de temps de vol des deux échos (Équation 2-12). La vitesse de propagation des ultrasons dans l'eau est de 1500 m/s.

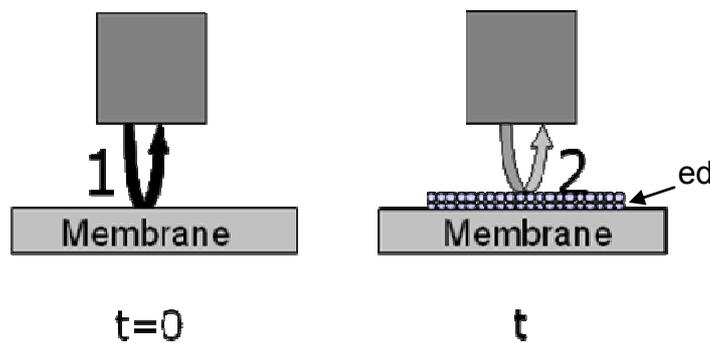


Figure 2-13 : méthode acoustique pour la mesure de l'épaisseur des dépôts

$$e_d = \frac{(t_{v1} - t_{v2}) \times v_l}{2}$$

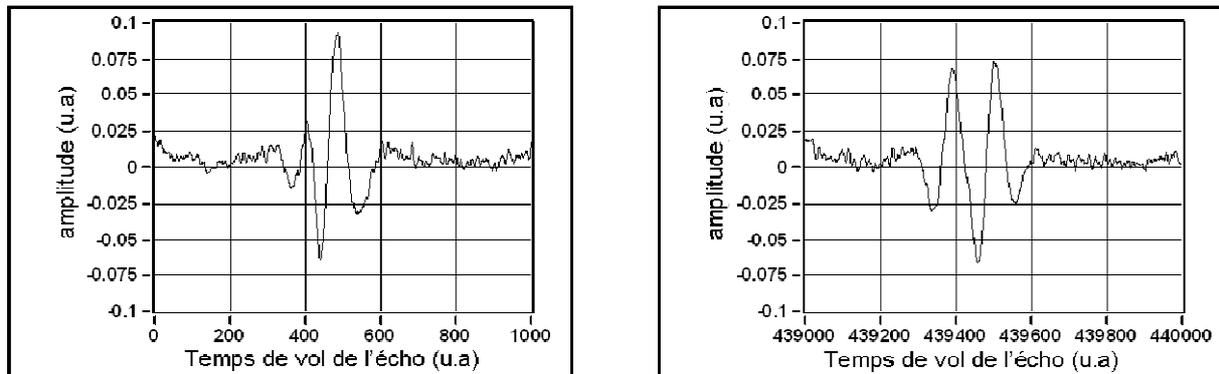
Équation 2-12

Avec :

- e_d l'épaisseur du dépôt (m)
- t_{v1} le temps de vol de l'écho à l'instant t_0 (s)
- t_{v2} le temps de vol de l'écho à l'instant t (s)
- v_l la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans le liquide

La figure ci-dessous (Figure 2-14) présente un exemple de deux échos obtenus lors de la filtration d'une suspension de mélamine sur une membrane en PES de diamètre de pore moyen $0,01 \mu\text{m}$. Le signal de la membrane propre est constitué d'un petit pic suivi d'un plus grand. Après déposition des particules l'amplitude du premier pic a nettement augmenté. Par ailleurs, sa position s'est décalée vers la gauche indiquant une diminution du temps de vol de l'écho au cours de la filtration. Cela est dû à l'existence du dépôt. Ainsi, afin de

déterminer l'épaisseur du dépôt pendant la filtration, l'écho de la membrane colmatée est suivi au cours du temps.



Signal acoustique à t=0

Signal acoustique à t=440min

Figure 2-14 : Echos réfléchis par la membrane propre (t=0) et la membrane colmatée en fin de filtration (t=440 min)

Cependant, nous voyons ici (pour $t = 440$ min) qu'il est impossible, pour cet exemple, de dissocier clairement un écho correspondant au dépôt de celui de la membrane. Par conséquent, il n'est pas possible de déterminer précisément le temps de vol de l'écho sans avoir recours à un traitement du signal spécifique. Ainsi, un programme spécifiquement développé sous Labview par l'Institut d'Electronique du Sud (Montpellier) a été utilisé afin de traiter les signaux obtenus. Lors de ce traitement, l'écho de la membrane propre, acquis à l'instant initial, est soustrait à celui de la membrane colmatée obtenu à l'instant t . Ainsi, le signal restant correspond à l'écho apparaissant en raison de la croissance du dépôt.

Dans la pratique, la totalité des échos acquis durant la filtration est ensuite convertie en niveau de gris et représentée sous forme d'une image (Figure 2-15a). Chaque signal acquis à un instant t correspond à une coordonnée sur l'axe des ordonnées et le temps de vol à une coordonnée sur l'axe des abscisses. Le sommet d'un pic apparaît alors en blanc, et le bas d'un creux en noir. Nous voyons qu'une modification du signal est visible avec le temps de filtration. L'écho relatif au dépôt n'apparaît en revanche pas clairement. Après soustraction de l'écho de la membrane propre, l'écho correspondant au dépôt apparaît clairement (Figure 2-15b). Il est donc possible de déterminer son temps de vol et donc l'épaisseur du dépôt au moyen de l'Équation 2-12.

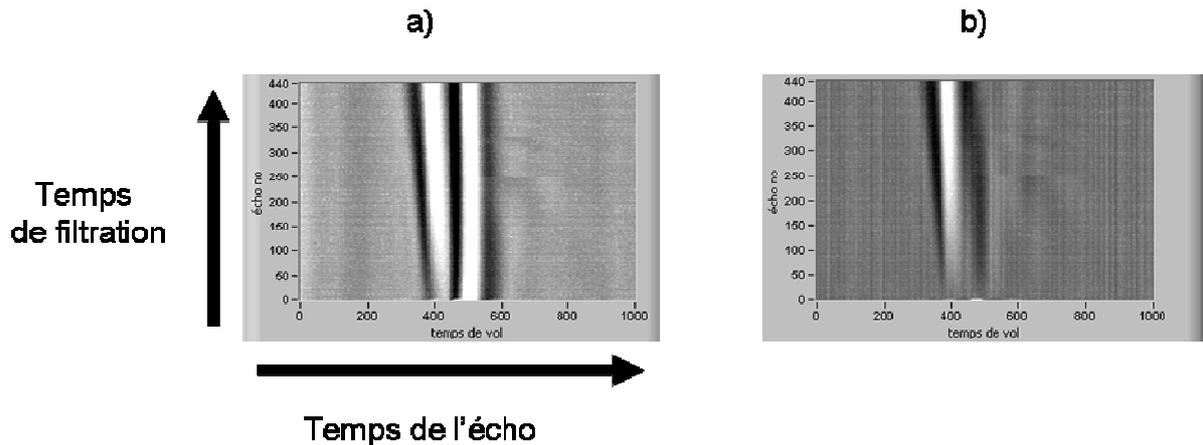


Figure 2-15 : Image obtenue lors de l'acquisition des échos au cours du temps (a), échos correspondant au dépôt après traitement du signal par soustraction (b)

2.1.1.4.C Résolution et précision de la mesure.

La résolution de la mesure dépend notamment de la fréquence du capteur et des matériaux traversés par l'onde. Pour le capteur utilisé et la cellule de plexiglas elle est estimée à 10 μm . La précision est de l'ordre de 10 %.

2.1.2 Propriétés électrocinétiques : mesure du potentiel d'écoulement transversal

Le matériel et les protocoles utilisés afin de caractériser les propriétés électrocinétiques des dépôts par mesure du potentiel d'écoulement transversal vont être présentés. La totalité des expériences ont été réalisées au laboratoire UTINAM (Besançon).

2.1.2.1 Circuit filtration et dispositif de mesure du potentiel d'écoulement transversal

Lors de la caractérisation des propriétés électrocinétiques des dépôts, le circuit de mise en œuvre de la filtration fait partie intégrante du dispositif de mesure du potentiel d'écoulement (ZetaCAD, CAD Instrument, France). Cet appareil est constitué de deux bacs d'alimentation pressurisés, d'une cellule de filtration permettant l'adaptation d'un micromodule fibre creuse, d'un dispositif de mesure de la différence de potentiel électrique transmembranaire et d'un circuit de collecte du perméat. Il permet la filtration à PTM constante entre 0 et 1 bar (Figure 2-16).

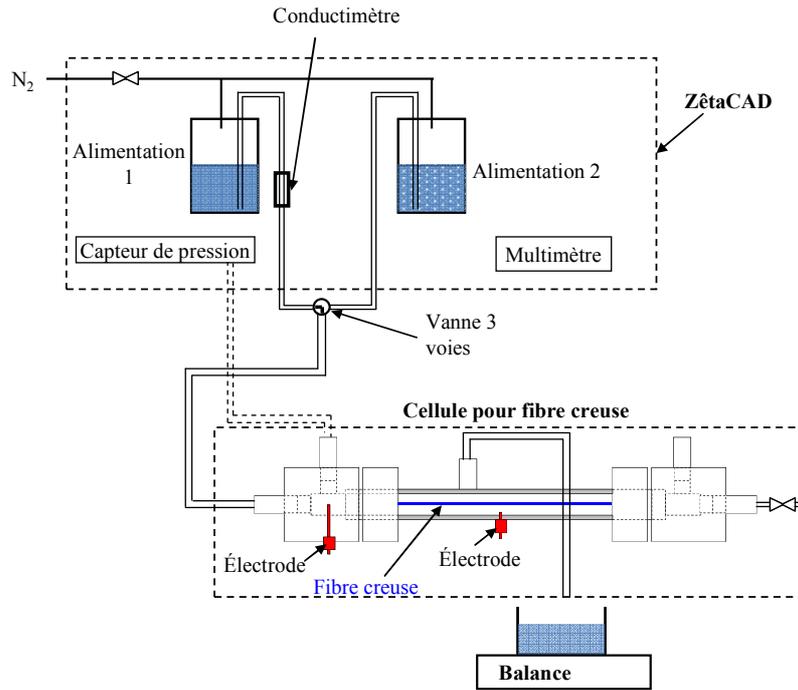


Figure 2-16 : Schéma du ZêtaCAD et de la cellule de filtration pour la mesure du potentiel d'écoulement transversale de membranes de type fibre creuse (adapté à partir de (Lanteri et al., 2012)). Les électrodes sont connectées au multimètre contenu dans le zêtaCAD

Les deux bacs d'alimentation ont une contenance de 1,5 L chacun. Ils sont pressurisés au moyen d'azote comprimé. La pression est mesurée par un capteur de pression différentiel et la pression maximale applicable est de 1 bar. Les deux bacs peuvent être pressurisés simultanément et une vanne trois voies permet d'alimenter la cellule de filtration avec le liquide contenu dans l'un ou l'autre des bacs. Il est ainsi possible de filtrer consécutivement deux fluides de nature différente sans avoir à stopper la filtration et sans variation de pression.

La cellule de filtration utilisée est constituée de deux blocs cylindriques en PTFE à l'intérieur desquels il est possible d'insérer un petit module membranaire de type fibre creuse Figure 2-16. L'étanchéité est alors assurée au moyen de joints toriques.

Les mesures de potentiel électrique sont réalisées au moyen de deux électrodes d'Ag/AgCl reliées à un millivoltmètre à haute impédance (Keithley, Model 2000, France). Une électrode est placée en amont de la membrane, côté alimentation dans le bloc cylindrique supportant le module membranaire, la seconde est placée au milieu du module, côté perméat. Le potentiel est acquis automatiquement et en temps réel (toutes les 2 à 30 secondes suivant les expériences).

Une balance et un système d'acquisition automatique permettent le suivi au cours du temps de la masse de perméat récolté. Il est donc possible de suivre simultanément le potentiel d'écoulement transmembranaire et le flux de perméat lors d'une même expérience de filtration.

2.1.2.2 Protocoles de mesure du potentiel d'écoulement transversal

Deux protocoles de mesure ont été appliqués. L'un est le protocole classiquement utilisé dans la littérature par application de différents paliers de pression. Le second est le protocole développé au laboratoire permettant la caractérisation du potentiel d'écoulement à PTM constante. Ils vont être présentés ci-dessous.

2.1.2.2.A Protocole de caractérisation des membranes propres par paliers de pression

Afin d'étudier les propriétés de charge des membranes propres, le protocole « classique » de mesure du potentiel d'écoulement par palier de pression a été utilisé. Afin de faciliter la stabilisation des charges durant la filtration, la membrane est dans un premier temps immergée dans une solution de KCl de concentration 10^{-3}M durant 24h (Chapman Wilbert et al., 1999). Une solution de même composition (KCl à 10^{-3}M) est ensuite filtrée en mode frontal à la pression de 1 bar. Le potentiel d'écoulement est alors enregistré au cours du temps. Lorsque sa valeur est constante, le système est considéré comme étant à l'équilibre. Différents paliers de PTM sont alors réalisés et le potentiel électrique transmembranaire mesuré lorsque le potentiel est stable. Comme suggéré par Wang et al, (WANG et al., 2006), afin d'obtenir une meilleure stabilité du potentiel les paliers de pression sont réalisés de manière décroissante plutôt que de manière croissante. Ainsi, après stabilisation du potentiel à 1 bar, la pression est modifiée par palier de 0,15 bar.

Il est alors possible de tracer la droite de la variation du potentiel électrique transmembranaire en fonction de la PTM. Le potentiel zêta de la membrane est ensuite proportionnel à la pente de la droite (relation de Helmholtz-Smoluchowski, Équation 1-12).

Comme indiqué précédemment, la valeur du potentiel d'écoulement étant fonction de la structure du milieu poreux considéré, ce protocole n'est pas applicable dans le cas d'une membrane colmatée par formation d'un dépôt compressible. Dans ce cas le protocole à pression constante doit donc être utilisé.

2.1.2.2.B Protocole de mesure à PTM constante

Le protocole à PTM constante a été développé précédemment au LISBP (Teychene et al., 2011b). Il se compose de trois phases à même PTM durant lesquelles les valeurs du flux et du potentiel sont enregistrées (Figure 2-17).

Dans un premier temps (phase A), afin d'équilibrer la membrane, un électrolyte est filtré jusqu'à stabilisation du potentiel (1 à 2h). Une fois ce potentiel atteint, et connaissant la valeur de la PTM, il est possible de calculer le coefficient de potentiel d'écoulement de la membrane propre (Équation 1-12). Notons également que durant cette phase le flux reste stable car il n'y a pas de colmatage de la membrane (filtration d'un électrolyte sans rétention ionique). Au moyen de la vanne trois voies, l'alimentation est alors basculée vers le fluide colmatant, sans variation de pression. C'est le début de la phase B. Durant le colmatage de la membrane, une décroissance du flux est observée et le potentiel d'écoulement

transmembranaire varie. Enfin, lors d'une troisième phase (phase C), l'électrolyte est de nouveau filtré afin de stabiliser le flux et le potentiel. Il est alors possible de calculer le coefficient de potentiel d'écoulement de la membrane colmatée. Ce protocole permet ainsi le suivi des propriétés électrocinétiques de la membrane et du dépôt de manière dynamique durant la filtration. L'absence de variation de pression rend ce protocole applicable à des dépôts compressibles.

Ce protocole a été développé et validé précédemment dans le cas de la filtration de suspensions particulières (sphères de latex et mélamine) par des membranes planes (Lanteri et al., 2011; Teychene et al., 2011b). Par la suite il a également été validé lors de la filtration de ces mêmes suspensions par des membranes de types fibres creuses internes-externes (Ahmed, 2011). Dans le cadre de cette étude, l'application de ce protocole au cas de la filtration de fluides complexes (surnageant de boue de BAM) va être considérée.

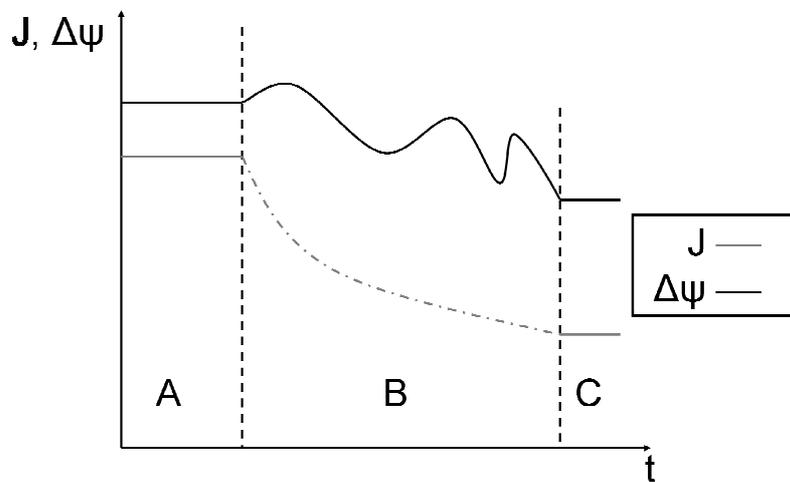


Figure 2-17 : Variation du flux de perméat et du potentiel transmembranaire lors des différentes phases du protocole à PTM constante

2.2 Membranes

Plusieurs types de membranes d'ultrafiltration ont été utilisés. Pour l'étude des propriétés structurales des dépôts il s'agit de membranes planes d'ultrafiltration. La filtration a été réalisée au moyen de la cellule de filtration spécifique conçue au laboratoire et présentée précédemment. Les expériences visant à la caractérisation des propriétés de charges des dépôts ont été réalisées au moyen de modules contenant une fibre creuse. Les différents types de membranes utilisés vont maintenant être présentés.

2.2.1 Membranes planes

Afin de palier aux contraintes d'approvisionnement, différents types de membranes planes ont été utilisés.

Trois types de membranes d'ultrafiltration en polyethersulfone (PES) de seuil de coupure et de perméabilités initiales différentes ont été utilisés pour la filtration des suspensions particulières modèles (Orelis Environnement, France). Ces membranes se différencient par des tailles de pore de facteur 10 (0,01 à 0,1 μm). Elles ont été choisies de manière à pouvoir retenir la totalité des particules filtrées tout en ayant des perméabilités différentes.

Pour les expériences mettant en œuvre la filtration de surnageant de BAM, des membranes en polysulfone hydrophile (PS) de diamètre de pore 0,02 μm (modèle non commercial, Degremont Technologies – Aquasource, France) ont été utilisées. Ces membranes ont été choisies afin de pouvoir travailler avec des membranes de propriétés voisines (matériau, charge, diamètre de pore) de celles des fibres creuses utilisées pour la caractérisation des propriétés électrocinétiques des dépôts formés lors de la filtration de surnageant.

Enfin, les expériences concernant la filtration de boues activées ont été réalisées avec des membranes en PVDF de taille de pore 0,1 μm .

Les propriétés de ces différentes membranes sont récapitulées dans le Tableau 2-1

Tableau 2-1: propriétés des membranes planes utilisées

membrane	fournisseur	matériau	Diamètre de pore moyen (μm)	Seuil de coupure (dextran) (kDa)	Perméabilité initiale à 20°C ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$)	potentiel zêta (mV) (pH 4,5 et $I=10^{-3}\text{M}$)
1	Orelis Environnement	PES	0,1 ^a	-	170-210	~ -8 ^c
2	Orelis Environnement	PES	0,01 ^a	-	50-65	négatif ^d
3	Orelis Environnement	PES	0,01 ^b	100 ^a	lot A : 190-260 lot B : 310-380	négatif ^d
4	Degremont Technologies – Aquasource	PS	0,02 ^a	-	960-1320	négatif ^d
5	Orelis Environnement	PVDF	0,1 ^a	-	580-850	négatif

^a données fournisseur – ^b valeur estimée – ^c (Lanteri et al., 2011) – ^d compte tenu du faible diamètre des pores, la relation de Helmholtz-Smoluchowski n'est pas applicable pour calculer le potentiel zêta à partir de la mesure du potentiel d'écoulement transversal, seule une indication du signe de la charge peut être obtenu.

Les membranes sont fournies sous forme de feuillets (20*32 cm) puis découpées pour les insérer dans la cellule de filtration. Les membranes neuves sont conditionnées sous glycérine afin d'éviter tout développement bactérien. Il est donc nécessaire de procéder à un rinçage abondant à l'eau ultrapure avant utilisation (immersion pendant 24h). Une étape de pré-compactage de la membrane est également réalisée avant filtration des suspensions. La membrane est insérée dans la cellule de filtration puis de l'eau ultrapure est filtrée à 1,5 bar pendant 45 minutes puis 10 min à 1,7 bar en mode rétrolavage. La stabilité du flux à l'eau ultrapure est alors vérifiée. En cas d'instabilité, le protocole de compaction est renouvelé. Enfin, une membrane propre est utilisée pour chaque expérience de filtration.

2.2.2 Membranes fibres creuses

Des membranes d'ultrafiltration de type fibre creuse interne/externe en polysulfone hydrophile (Degremont Technologies – Aquasource, France) ont été utilisées pour les essais de filtration concernant l'étude des propriétés de charge des dépôts. Les modules utilisés ont un diamètre externe de 20 mm, un diamètre interne de 15 mm et une longueur de 20 cm. Une sortie perméat ainsi qu'un trou pour le passage d'une électrode de mesure du potentiel d'écoulement côté perméat ont été usinés au milieu du module. Chaque micromodule contient une seule fibre de diamètre externe 1,3 mm, de diamètre interne 0,8 mm et de longueur utile 14 cm. La surface de filtration est donc de $3,52 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Le diamètre moyen de pore est de $0,02 \text{ } \mu\text{m}$ et le seuil de coupure de 250 kDa. La perméabilité initiale moyenne des membranes est de l'ordre de $535 \pm 30 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$. La filtration est réalisée en mode frontal interne-externe à une PTM de $0,91 \pm 0,04 \text{ bar}$. Avant utilisation, les membranes ont été rincées par filtration de 300 mL d'eau ultrapure à 0,9 bar.

Le potentiel d'écoulement transmembranaire des membranes propres a été déterminé expérimentalement par la méthode classique de potentiel d'écoulement (paliers de pression). Pour une solution de KCl à $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et un pH de 6,5, il est de $-21,6 \pm 5,7 \text{ mV}$. En revanche, compte tenu du faible diamètre des pores, la relation d'Helmholtz-Smoluchowski n'est pas applicable (Équation 1-12). Il n'a donc pas été possible de calculer le potentiel zêta de la membrane.

2.3 Fluides filtrés

Lors de cette étude, le colmatage induit par la formation de dépôts lors de la filtration de différents fluides a été étudié. Ainsi, les fluides filtrés se caractérisent par différents niveaux de complexité :

- suspensions de particules modèles sphériques et monodisperses
- surnageants issus de BAM et mélange de surnageant et de particules de mélamine
- boues de BAM (diluées) et mélange de boues et de particules de mélamine.

Les différents fluides filtrés vont être présentés ici.

2.3.1 Suspensions de particules

Dans le cadre de l'étude des dépôts formés par des particules simples, des suspensions de particules sphériques et rigides ont été filtrées. Deux types de particules de matériaux différents (latex et mélamine) ont été utilisées (Granuloshop, France). Ces particules ont été choisies en raison de leurs propriétés de surface différentes. De plus, elles avaient été étudiées précédemment au LISBP comme adjuvant à un surnageant de fluide biologique (Teychene, 2008). La répartition de taille des deux types de particules a été déterminée par diffusion dynamique de la lumière au moyen d'un Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, France). (Figure 2-18). Les particules sont relativement monodisperses et possèdent un diamètre proche centré autour de 513 nm pour la mélamine et 487 nm pour le latex.

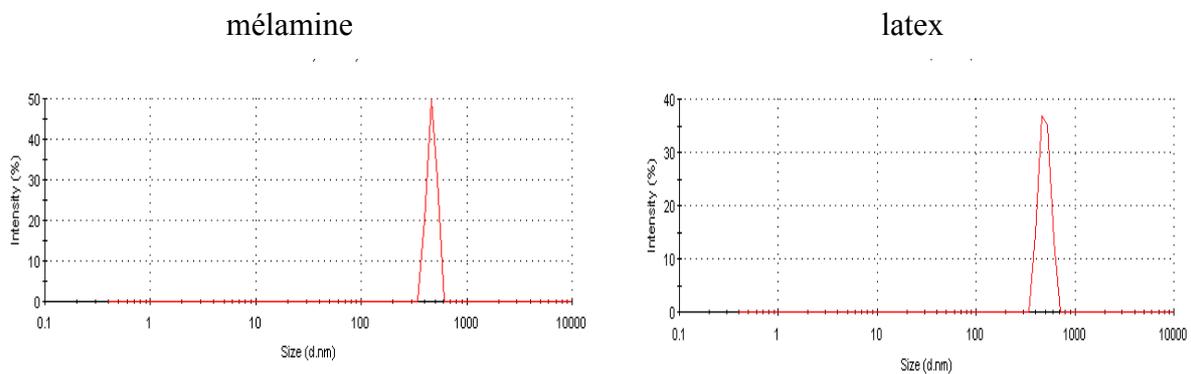


Figure 2-18 : Distribution de taille des particules de mélamine et de latex ($I=0,8 \cdot 10^{-4}$ M et un $pH=4,5$)

Les particules sont initialement conditionnées sous forme de suspensions concentrées à 10 % massique. Afin de préparer les suspensions à filtrer, un faible volume de suspension concentré est prélevé et dilué dans de l'eau ultrapure afin d'obtenir une suspension de concentration volumique de $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3_{\text{part}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{susp}}$. Cette concentration en particules a été déterminée comme étant un compromis entre une durée de filtration raisonnable (< 7h) et une consommation de suspension concentrée non excessive (Loulergue, 2009).

La phase liquide de la solution mère contient des sels et des résidus de monomères. Pour cette raison, la mise en suspension des particules dans l'eau ultrapure conduit à une suspension de force ionique $I=0,8 \cdot 10^{-4}$ M et de pH de 4,5. Dans ces conditions, les particules de mélamine se caractérisent par une charge positive (+45 mV) alors que les particules de latex sont chargées négativement (-12 mV).

Enfin, les particules sont indéformables pour les conditions opératoires de cette étude (pression transmembranaire entre 0 et 1 bar).

Les propriétés des particules sont récapitulées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : propriétés des particules modèles

Matériau	Diamètre moyen (nm)	Masse volumique (kg. m ⁻³)	Potentiel zêta ^a (mV)
mélamine	513 ± 49	1510	+ 45
latex	487 ± 67	1050	-12

^a potentiel zêta pour une force ionique de $I=0,8.10^{-4}$ M et un pH=4,5

Afin d'étudier l'influence de la chimie de la suspension sur la structure des dépôts, une suspension de particules de mélamine dans une solution de KCl à 10^{-3} M et pH = 4,5 a également été réalisée. Pour une force ionique de 10^{-3} M, le potentiel zêta des particules est de 50 mV. Cette valeur de la force ionique a été choisie de manière à être inférieure à la concentration critique de coagulation (CCC). La CCC a été déterminée expérimentalement. Elle est comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} M.

Enfin, durant la filtration, aucun phénomène d'agrégation ni de décantation des particules n'a été observé dans le bac d'alimentation (par mesure de tailles de particules et turbidité de la suspension).

2.3.2 Biofluides

Les dépôts formés lors de la filtration de deux types de biofluides ont été étudiés. Dans un premier temps, le cas des surnageant de boue a été considéré. La filtration de boues a également été étudiée. Les propriétés de ces fluides vont maintenant être présentées.

2.3.2.1 Surnageant de BAM

Différentes boues activées ont été prélevées dans des bioréacteurs à membrane pilotes et industriels. Toutes ces installations traitent des effluents résiduaires urbains réels.

Les surnageants ont été obtenus par centrifugation des boues activées brutes à 4000g durant 10 minutes. Le culot contient alors la fraction particulaire des boues et les composés solubles et colloïdaux se trouvent dans le surnageant (Teychene et al., 2008).

Les surnageants ont ensuite été analysés en terme de teneur en carbone organique, spectrophotométrie UV, HPLC ou encore chromatographie ionique.

Différents surnageants ayant été utilisés pour les différentes expériences, leurs propriétés seront présentées au cas par cas avec les résultats expérimentaux. Cependant, à titre d'information, le Tableau 2-3 présente les gammes de variation des paramètres mesurés pour la totalité des surnageants.

Notons qu'aucune différence significative n'a été observée entre les valeurs du COT et COD du surnageant. Cela s'explique par le fait que le surnageant contient uniquement des colloïdes et des espèces dissoutes qui ne sont donc pas éliminées lors d'une filtration $0,45 \mu\text{m}$.

Tableau 2-3 : Gamme de variation des paramètres du surnageant

Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	783 - 1030
pH	6,5- 7,1
Zeta des colloïdes (mV)	- 12,2 à -10,4
COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5,5 - 11,5
Absorbance (cm^{-1})	
210 nm	1,5289 - 1,2206
254 nm	0,1754 - 0,4117
280 nm	0,1396 - 0,3379
Anions ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
Cl^-	104,7 - 132,3
N-NO_3^-	0,6 - 0,9
SO_4^{2-}	54,5 - 54,2
P-PO_4^{3-}	4,2 - 15,0
Cations ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
Na^+	67,0 - 179,6
N-NH_4^+	0,8 - 3,8
K^+	27,3 - 35,5
Mg^{2+}	8,6 - 2,8
Ca^{2+}	45,9 - 53,6

2.3.2.2 Boues activées

Les boues utilisées ont été prélevées à la STEP de Muret. Il s'agit d'une filière de traitement de type boues activées conventionnelles traitant principalement les eaux résiduaires urbaines de la ville de Muret.

Différents prélèvements ont été réalisés. A chaque fois, la teneur en MES de la boue et les propriétés du surnageant produit par centrifugation de la boue à 4000g pendant 10 minutes ont été évaluées. Les propriétés des boues lors des différents prélèvements seront présentées avec les résultats expérimentaux. Cependant, Tableau 2-4 présente les gammes de variation des paramètres mesurés pour les différents prélèvements.

Tableau 2-4 : Gamme de variation des paramètres boues	
MES (g.L ⁻¹)	2,75 - 5,45
Conductivité (μS.cm ⁻¹)	725 - 962
pH	7,74 - 8,14
propriétés du surnageant	
COD (mg.L ⁻¹)	7,7 - 10,3
Absorbance (cm ⁻¹)	
210 nm	0,7156 - 1,6302
254 nm	0,2210 - 0,2705
280 nm	0,1850 - 0,2291
Anions (mg.L ⁻¹)	
Cl ⁻	38,6- 66,4
N-NO ₃ ⁻	0,1 - 18,7
N-NO ₃	0,1 - 7,6
SO ₄ ²⁻	29 - 42
P-PO ₄ ³⁻	3,0 - 6,1
Cations (mg.L ⁻¹)	
Na ⁺	47,0 - 60,1
N-NH ₄ ⁺	33,0 - 42,6
K ⁺	15,2 - 16,4
Mg ²⁺	7,3 - 9,1
Ca ²⁺	53,5 - 62,5

2.3.3 Mélanges biofluides et particules

Afin d'étudier l'influence des interactions entre les particules et la matière organique naturelle sur la structure des dépôts et sur les performances de filtration, des mélanges de particules de mélamine et des différents biofluides ont été filtrés. Les particules de mélamine ont été mises en suspension à une concentration de $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ (0,143 g.L⁻¹) dans le biofluide. Avant la filtration, afin de stabiliser la suspension, un temps de contact de 2h à une agitation de 150 tr.min⁻¹ environ est assuré entre les particules et le surnageant (Teychene et al., 2011a). Les propriétés des suspensions complexes obtenues seront présentées dans la section résultats.

2.4 Méthodes analytiques

Différentes techniques analytiques ont été mises en œuvre afin de caractériser les fluides filtrés et perméats produits. Le Tableau 2-5 ci-dessous représente les différents types d'analyses qui ont été réalisées pour chaque fluide considéré.

Tableau 2-5: méthodes analytiques utilisées pour la caractérisation des différents fluides

Suspension de particules de mélamine ou de latex	<ul style="list-style-type: none"> - distribution de taille des particules - potentiel zêta
Surnageant de BAM et mélange avec des particules de mélamine	<ul style="list-style-type: none"> - mesure du carbone organique - distribution de taille des particules - potentiel zêta - spectrophotométrie UV - composition de la matrice ionique - chromatographie d'exclusion stérique (détecteurs UV et fluorescence)
Boues de BAM et mélange avec des particules de mélamine	<ul style="list-style-type: none"> - matière en suspension - mesure du carbone organique - distribution de taille des particules - potentiel zêta - spectrophotométrie UV - composition de la matrice ionique - chromatographie d'exclusion stérique (détecteur UV, carbone et azote organique)

Les méthodes et protocoles opératoires vont maintenant être présentés.

2.4.1 Matières en suspension (MES)

La quantité de matière en suspension (g.L^{-1}) dans les boues a été déterminée. Un volume de 50 mL de boue activée est centrifugé à 4000G pendant 10 minutes. Le culot est ensuite séché à 105°C puis pesé. La concentration en MES est ensuite calculée.

2.4.2 Mesure du carbone organique

La teneur globale en carbone organique (mg.L^{-1}) des échantillons de fluides réels a été déterminée. Il a été choisi de mesurer le carbone organique non volatil (Non Purgeable Organic Carbon, NPOC), c'est à dire la concentration en carbone organique mesurée après acidification et dégazage de l'échantillon. Le carbone organique peut également être déterminé par soustraction du carbone inorganique (Inorganic Carbon, IC) au carbone total (Total Carbon, TC). Cependant, ce protocole nécessite la réalisation de deux mesures pour chaque échantillon (TC, IC) introduisant ainsi une source d'imprécision supplémentaire. La mesure du NPOC d'un échantillon brut a été assimilée au Carbone Organique Total, COT. Lorsque l'échantillon analysé contenait des particules, il a été nécessaire de préfiltrer l'échantillon ($0,45 \mu\text{m}$) avant analyse afin de ne pas encrasser l'appareil. Dans ce cas, le NPOC mesuré est assimilé au Carbone Organique Dissous (COD).

Les mesures du NPOC sont basées sur le principe de l'oxydation catalytique, et ont été réalisées au moyen d'un COT-mètre TOC-V_{CSH/CSN} (Shimadzu, France). L'échantillon est dans un premier temps acidifié (acide chlorhydrique à 2M) puis dégazé afin d'éliminer le carbone inorganique. Il est ensuite chauffé à 680°C en présence de platine afin d'obtenir une combustion totale des molécules organiques. Le carbone organique est ainsi transformé en CO_2 . La quantité de CO_2 mesurée par un détecteur NDIR (Non Dispersive InfraRouge) est alors directement proportionnelle au NPOC. Après étalonnage, il est alors possible de déduire le COT à partir de la quantité de CO_2 mesurée.

Chaque échantillon est analysé trois fois et une valeur moyenne du COT (ou COD) est calculée. La précision de la mesure est de 5% et la limite de détection de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

La mesure du COT avant et après filtration permet le calcul de la rétention apparente en matière organique (Équation 2-13).

$$\text{Rétention}(\%) = 1 - \frac{COT_{\text{perméat}}}{COT_{\text{alim entation}}} \quad \text{Équation 2-13}$$

2.4.3 Spectrophotométrie UV

La spectrophotométrie UV a été utilisée afin d'obtenir une information globale sur les composés organiques présents dans l'échantillon. L'absorbance (cm^{-1}) a été mesurée à trois longueurs d'ondes (210, 254 et 280 nm) sélectionnées pour leur capacité à être absorbées par différents groupes fonctionnels.

Une liste non exhaustive des groupes fonctionnels absorbant à chacune des longueurs d'onde est proposée ci-dessous.

- groupes fonctionnels absorbant à 210 nm : aldéhyde, carboxyl, ester, acyclique, nitrite, sulfoxyde. De nombreux composés organiques, mais également des composés tels que les nitrites ou nitrates absorbent donc à cette longueur d'onde.

- groupes fonctionnels absorbant à 254 nm : Cette longueur d'onde est caractéristique des composés aromatiques. Les composés absorbant à 210 nm et non à 254 nm seront donc des composés sans cycle aromatique.

- groupes fonctionnels absorbant à 280 nm : aldéhyde, azo, cétone, nitrate, tryptophane. Le tryptophane étant un acide aminé entrant dans la composition des protéines, cette longueur d'onde est utilisée pour la caractérisation de la présence de protéines.

Les mesures ont été réalisées au moyen d'un appareil spectrophotomètre UV/visible V-530 (Jasco, France). L'incertitude de mesure est de $\pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$.

Une comparaison de l'absorbance du fluide d'alimentation et du perméat permet d'obtenir une information sur la rétention de la membrane.

2.4.4 Analyse de la matrice ionique

Les concentrations en ions (mg/L) sodium, potassium, ammonium, magnésium, calcium, chlorure, nitrite, nitrate, sulfate et phosphate ont été mesurées par chromatographie en phase liquide aux moyens de colonnes à résines échangeuses d'ions. Le temps d'éluion des ions est fonction de leur affinité avec la colonne. Un détecteur de conductivité permet la détection des composés à leur sortie. Une courbe d'étalonnage est réalisée afin de convertir l'aire des pics en concentration en ions.

Les chromatographes LC30 et IC25 ont été utilisés avec les colonnes à résines échangeuses d'ions IONPAC CS12A pour les anions et AS16 pour les cations (Dionex).

La mesure a une incertitude de 10%.

2.4.5 Distribution de taille et potentiel zêta

La distribution de taille des particules de mélamine et de latex ainsi que leur potentiel zêta ont été évalués au moyen d'un zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, France).

La mesure de la taille des particules est basée sur le principe de la diffusion dynamique de la lumière. La gamme de mesure se situe entre 0,6 et 6 μm .

Le potentiel zeta des particules (mV) est déterminé par mesure de la mobilité électrophorétique. Les particules sont soumises à un courant électrique entraînant le

mouvement des particules chargées vers l'électrode de charge opposée. Leur mobilité, définie comme le rapport entre la vitesse des particules et le champ électrique appliqué est alors mesurée par vélocité Doppler puis convertie en potentiel zêta.

La détermination de la répartition de taille des floccs biologiques a été déterminée au moyen d'un appareil de type Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, France). En effet, compte tenu de la taille des floccs supérieur à 6 μm , il n'a pas été possible d'utiliser le même appareil que pour les particules de mélamine et de latex. La mesure de tailles est alors réalisée selon la technique de la diffraction laser. Lorsque les particules passent à travers du faisceau laser elles diffractent le faisceau selon un angle dépendant de leur taille. Quelle que soit la forme de la particule, cette méthode permet la détermination de la sphère de même volume que la particule. La gamme de mesure se situe entre 0,02 μm et 2 mm.

2.4.6 Chromatographie d'exclusion stérique

La masse moléculaire des composés organiques présents dans les fluides biologiques a été analysée par chromatographie d'exclusion stérique.

Lors de la chromatographie d'exclusion stérique, les échantillons à analyser sont entraînés par un éluant (phase mobile) jusqu'à une colonne réalisant la séparation. Cette colonne est garnie d'un gel poreux de silice réticulé (phase stationnaire). Selon leur taille, les composés vont avoir des trajectoires différentes au sein de la colonne. Ainsi, les composés à haute masse moléculaire, ne pouvant pas pénétrer les pores du gel, vont sortir très rapidement. Le volume d'élution de ces composés sera égal au volume mort de la colonne, c'est-à-dire au volume interstitiel occupé par le solvant dans la colonne. Les composés de faible masse moléculaire peuvent quant à eux pénétrer les pores et vont donc ressortir plus tardivement. Leur volume d'élution sera égal au volume total de la colonne c'est-à-dire à la somme du volume interstitiel et du volume des pores du gel. Entre ces deux limites d'exclusion, le volume d'élution évolue linéairement avec la masse moléculaire des composés. Ainsi, après étalonnage de la colonne au moyen de différents composés de masses moléculaires différentes il est possible de déterminer cette relation de linéarité. Ainsi, mesurant le volume d'élution des composés présent dans un échantillon il sera possible de remonter à leur masse moléculaire.

Deux appareils de chromatographies couplés à des détecteurs différents ont été utilisés. Au LISBP, la détection des composés élués a été réalisée par spectroscopie UV et fluorescence. Certains échantillons ont également été analysés au moyen d'une chaîne chromatographique couplant des détecteurs de carbone organique et d'azote organique. Ces analyses ont été réalisées par l'Université de Technologie de Dresde (Technische Universität Dresden, Allemagne).

Les deux dispositifs de chromatographie et protocoles utilisés vont maintenant être présentés.

2.4.6.1 Chromatographie avec détection UV et fluorescence

Le chromatographe utilisé est un Akta Purifier (GE Healthcare, France). La séparation a été réalisée au moyen d'une colonne de type Protein KW 804 (Shodex, Japon) de longueur 30 cm et diamètre 0,8 cm garnie de billes de silice de 7 μm . En sortie de colonne, les composés séparés sont détectés par spectroscopie d'absorbance UV et par fluorescence. La détection UV est réalisée aux longueurs d'onde de 210 nm pour une caractérisation globale de la matière organique et 254 nm plus spécifique des doubles liaisons. Cependant, la mesure à 210 nm n'est pas uniquement spécifique des composés organiques puisque de nombreux composés inorganiques tels que les nitrates absorbent également à cette longueur d'onde. Le détecteur de fluorescence, de type ProStar 363 (Varian, France) est placé en série du détecteur UV. Les longueurs d'onde d'excitation/émission utilisées sont 280/350 nm et 350/445. Le premier couple est spécifique des protéines alors que le second est spécifique des substances humiques. Cependant, des effets d'inhibitions de fluorescence (ou quenching) sont susceptibles de parasiter les mesures. En effet, en fonction de l'environnement du fluorochrome, une diminution de l'énergie d'émission peut être observée. En particulier, il a été montré qu'en présence de substances humiques, le signal fluorescent des protéines pouvait être fortement diminué (Kobberø et al., 2008).

L'éluant utilisé est un composé d'un tampon phosphate (2,4mM NaH_2PO_4 + 1,6 mM Na_2HPO_4 , pH 6,8) et de 25mM Na_2SO_4 . Le flux de la phase mobile est de 1mL/min et le volume d'échantillon injecté de 100 μL .

La colonne a été étalonnée au moyen de polyéthylène glycols (PEG) et polyéthylène oxyde (PEO) de différentes tailles. Il a ainsi été mis en évidence que la colonne sépare efficacement les composés de masse moléculaire comprise entre 6,5 et 496 kDa.

2.4.6.2 Chromatographie avec détection de carbone et azote organique

La chromatographie en phase liquide avec détecteur de carbone organique et d'azote organique a été utilisée afin d'identifier et de quantifier les différentes fractions de carbone organique dissous présentes dans la phase liquide des boues. Le protocole utilisé a été développé par Huber et al, (Huber et al., 2011). Ces analyses ont été réalisées par l'Université de Technologie de Dresde (Technische Universität Dresden, Allemagne).

Les échantillons sont dans un premier temps préfiltrés à 0,45 μm . Ensuite, la séparation est réalisée au moyen d'une colonne de type TSK HW 50S (Toso, Japon) de longueur 250 mm et de diamètre 20 mm garnie d'un gel de polyméthacrylate. En sortie de colonne les composés séparés sont dans un premier temps détectés par UV_{254} . L'échantillon est ensuite séparé en deux parties, l'une étant acidifiée (solution d'acide phosphorique) et analysée par le détecteur de carbone, l'autre par le détecteur d'azote. Enfin, une partie de l'échantillon est

dévié avant d'atteindre la colonne afin de déterminer la teneur en COD de l'échantillon (Figure 2-19).

La phase mobile utilisée est un tampon phosphate ($2,5 \text{ g.L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 1,5 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=6,85$).

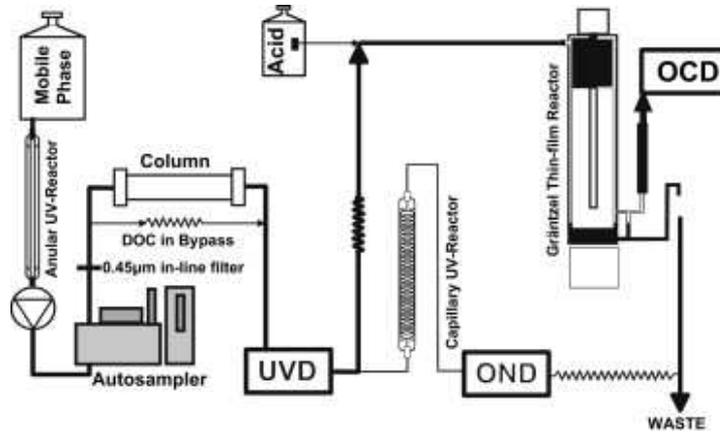


Figure 2-19: Schéma du circuit de chromatographie en phase liquide avec détecteurs de carbone et d'azote (tiré de (Huber et al., 2011))

Les chromatogrammes obtenus comportent trois courbes relatives aux trois détecteurs. Un exemple type de chromatogramme est présenté Figure 2-20. L'analyse de ces chromatogrammes permet la détection de 7 fractions différentes (notés de A à G sur la figure) correspondant à différents types de composés. L'attribution de ces pics aux différents composés présents est résumée dans le Tableau 2-6. Par ailleurs, le calcul de l'aire des pics et leur comparaison avec des courbes d'étalonnage permet la quantification de chaque fraction. Le seuil de quantification de chaque fraction de carbone est de $10 \mu\text{C.L}^{-1}$.

Notons qu'il existe toujours un écart entre le COD déterminé et la somme des différentes fractions organiques quantifiées. Cela est dû à la rétention de certains composés organiques hydrophobes par la colonne. Les spectres obtenus permettent donc uniquement la caractérisation de la fraction du carbone organique hydrophile (>90-95 % du COD de nos échantillons).

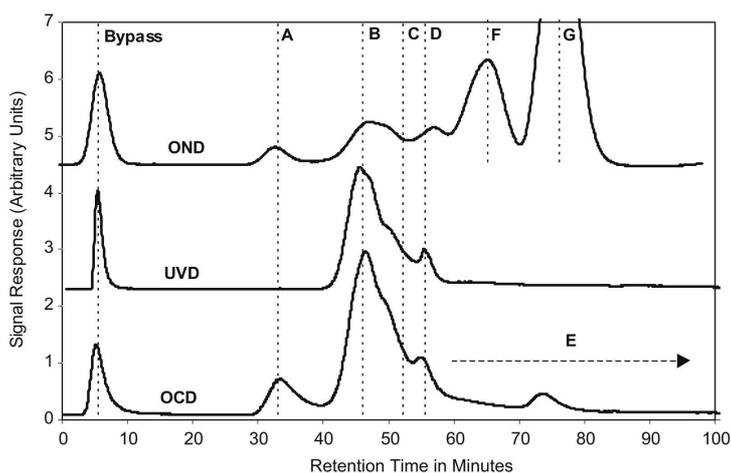


Figure 2-20 : Exemple de chromatogramme par chromatographie liquide avec les détecteurs UV₂₅₄, carbone organique et azote organique (tiré de (Huber et al., 2011))

Tableau 2-6: Caractéristiques des différentes fractions identifiables aux moyen des chromatogrammes

Pic A : biopolymères	>> 20 000 Da	polysaccharides protéines
Pic B : substances humiques	~ 1000 Da	Substances humiques
Pic C : sous-unités de substances humiques (« building blocks »)	300-500 Da	Composés intermédiaires créés lors de la dégradation des substances humiques
Pic D : acides de faible masses moléculaires*	< 350 Da	Sous-produits de dégradation de substances organiques
Pic E : composés de faible masses moléculaires de charge neutre	< 350 Da	Composés hydrophile et amphiphile de faible masse moléculaire tel que des alcools, des sucres ou des acides aminés
Pic F	-	Nitrate
Pic G	-	Ion ammonium

* Toujours absents dans le cas de nos échantillons

Les résultats nous ont été fournis sous forme de tableaux indiquant la concentration massique en chaque type de composés au sein de l'échantillon analysé (sans les chromatogrammes).

Chapitre 3 : Détermination des propriétés électrocinétiques des dépôts

3 Détermination des propriétés électrocinétiques des dépôts

Il a été montré lors du positionnement du contexte de l'étude (section 1.5) qu'un protocole permettant le suivi des propriétés électrocinétiques des dépôts pendant la filtration avait été développé (Lanteri et al., 2011; Teychene et al., 2011b). Lors de ces études, ce protocole de mesure du potentiel d'écoulement transversal à la membrane a été appliqué pour la caractérisation de dépôts de particules de latex et de mélamine formés en ultrafiltration frontale à la surface de membranes planes ou de membranes fibres creuses. L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est l'adaptation de ce protocole au cas de fluides complexes tels que des surnageants de BAM.

Cette partie des travaux a été réalisée en collaboration avec l'UTINAM (Université de Franche-Comté) dans le cadre d'une campagne expérimentale de deux mois menée à Besançon.

Les principaux résultats obtenus précédemment pour la caractérisation des propriétés électrocinétiques de dépôts de particules modèles seront dans un premier temps rappelés, puis les difficultés inhérentes à l'application de ce protocole au cas de fluides complexes seront mises en évidence. Enfin, les résultats seront présentés.

La Figure 3-1 représente un exemple typique de résultats obtenus lors de l'application de ce protocole à la caractérisation de particules modèles. Pour cet exemple, un dépôt est formé lors de la filtration de particules de latex chargées négativement ($d_p = 540 \text{ nm}$, $\zeta = -27 \text{ mV}$) en suspension dans une solution de KCl à 10^{-3} M ($c = 112 \text{ mg.L}^{-1}$) par une membrane plane en polysulfone de diamètre moyen de pores $0,1 \mu\text{m}$. Le détail du protocole est donné dans le chapitre matériel et méthodes (paragraphe 2.1.2.2).

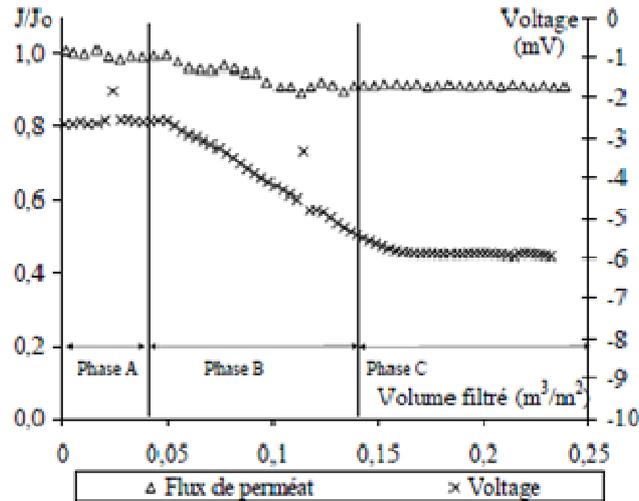


Figure 3-1 : Variation du flux de perméat et du potentiel d'écoulement transversal lors de l'application du protocole de mesure à PTM constante pour la filtration à 0,5 bar d'une suspension de latex dans une solution de KCl ($d_p=540$ nm, $c=112$ mg.L⁻¹, $I = 10^{-3}$ M, $\zeta=-27$ mV) sur une membrane d'ultrafiltration en polysulfone ($d_{pore}=0,1$ μ m, $L_{p0}=250$ L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹) (Tiré de Teychene, 2008)

Lors de la phase A, une solution de KCl à 10^{-3} M est filtrée. En l'absence de colmatage, le flux de perméat et le potentiel transversal restent constants. La valeur du potentiel d'écoulement est alors liée aux propriétés de la membrane propre. Elle est de -2,7 mV. Durant la phase B, la suspension de latex est filtrée. Il se forme alors un dépôt engendrant une chute de flux de 15 %. Dans le même temps, le potentiel d'écoulement décroît de manière linéaire avec le volume filtré jusqu'à une valeur de -5,9 mV. Enfin, lors de la phase C, la solution de KCl est de nouveau filtrée et une stabilisation du potentiel est observée. La valeur du potentiel d'écoulement est alors liée aux propriétés de la membrane colmatée (membrane+dépôt de latex). Ainsi lorsqu'il se forme, à la surface d'une membrane de faible charge négative, un dépôt de particules de latex plus chargées, la charge globale de l'ensemble membrane+dépôt tend à devenir plus négative.

Par ailleurs, les auteurs ont relié les variations du potentiel d'écoulement durant la filtration aux paramètres opératoires (masse de particules déposées, PTM) et aux performances de filtration. Ainsi, la Figure 3-2 (Tiré de Teychene et al., 2011b) représente la variation du potentiel d'écoulement, en fonction du flux de perméat, lors de la filtration d'une suspension de latex à différentes PTM et pour différentes masses déposées (membrane plane, polysulfone, $d_{pore} = 0,1$ μ m).

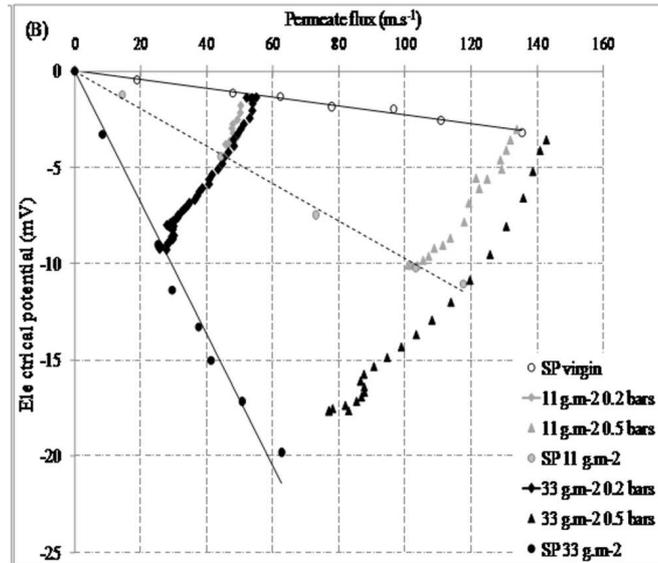


Figure 3-2 : Variation du potentiel d'écoulement transversal, en fonction du flux de perméat, lors de la filtration d'une suspension de latex dans une solution de KCl ($d_p=200$ nm, $c=112$ mg.L⁻¹, $I = 10^{-3}$ M,) sur une membrane d'ultrafiltration en polysulfone ($d_{pore}=0,1$ μ m, $L_{p0}=250$ L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹) à différentes PTM (0,2 - 0,5 bar) et pour différentes masses de particules déposées (11-33 g.m⁻²) (Tiré de : Teychene et al., 2011b)

Ainsi, les auteurs montrent que le potentiel d'écoulement de la membrane colmatée varie avec la PTM de filtration et la masse de particules déposées. L'amplitude des variations dépend alors de la masse de particules déposées et de la PTM de filtration. Elles ont lieu au sein d'un triangle borné par les valeurs de potentiels d'écoulement de la membrane propre et de la membrane colmatée, représentées sur le graphique par les différentes droites. Ces valeurs ont été déterminées au moyen du protocole de mesure classique du potentiel d'écoulement par paliers de pression.

Le protocole de mesure du potentiel d'écoulement à PTM constante permet donc la caractérisation des propriétés électrocinétiques de dépôts particuliers formés en filtration, en lien avec les performances globales de filtration.

Une première approche visant à appliquer ce protocole à la filtration d'un fluide complexe (surnageant de BAM) a également été réalisée (Teychene, 2008). La variation du transmembranaire en fonction du volume filtré est beaucoup plus complexe que lors de la filtration de suspensions de particules (Figure 3-3).

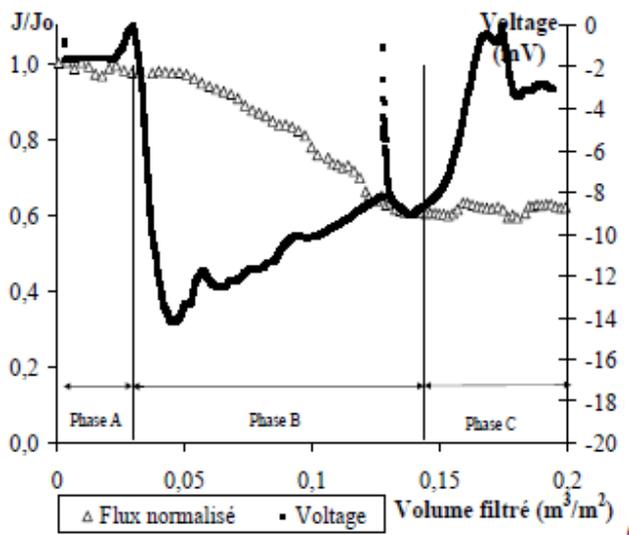


Figure 3-3 : Variation du flux de perméat et du potentiel d'écoulement transversal lors de l'application du protocole de mesure du potentiel d'écoulement à PTM constante pour la filtration à 0,5 bar d'un surnageant de BAM sur une membrane d'UF en polysulfone ($d_{\text{pore}}=0,1 \mu\text{m}$, $Lp_0=250 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$) (tiré de Teychene, 2008)

Nous pouvons constater que, durant la phase A (filtration de KCl), le potentiel est stable (-2,3 mV). Le passage à la phase B (filtration du surnageant) entraîne une variation brutale du potentiel qui augmente légèrement jusqu'à une valeur de 0 mV avant de diminuer rapidement jusqu'à une valeur de près de -15 mV. De la même manière, le passage de la phase B à la phase C engendre d'importantes variations du potentiel. Durant la phase B, le potentiel d'écoulement évolue relativement linéairement avec le volume de surnageant filtré. La variation subite, observée à un volume filtré de $0,13 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}$, traduit un artefact de mesure lié au changement de fluide dans le bac d'alimentation.

Les variations intervenant aux transitions entre les phases, et donc au changement de fluides filtrés, ne semblent pas liées au colmatage de la membrane. Aussi, le but étant d'utiliser la mesure du potentiel d'écoulement comme un outil permettant le suivi des propriétés des dépôts formés, ces variations sont indésirables. Le but de cette section est donc d'amener des éléments de compréhension quant à la cause de ces variations afin de rendre le protocole applicable pour caractériser les dépôts formés lors de la filtration de surnageant de BAM. Il s'agit donc de déterminer quelle part des variations est due au colmatage et quels sont les autres phénomènes susceptibles d'influencer la qualité de la mesure.

Les variations brutales sont observées lors des changements de fluides filtrés : électrolyte (KCl) puis surnageant lors du passage de la phase A à B et inversement lors du passage des phases B à C. Ces fluides se différencient notamment par leur composition ionique. En effet, la solution de KCl constitue un électrolyte simple alors que le surnageant de BAM possède une matrice ionique complexe. Or, la mesure du potentiel d'écoulement étant notamment directement liée au comportement des ions durant la filtration, les changements de matrices ioniques lors des changements de phase sont susceptibles de jouer un rôle sur la mesure du potentiel transversal.

Il apparaît donc nécessaire d'analyser quelle est l'influence de la modification de matrice ionique lors des changements de phases. L'influence du changement de composition et de force ionique lors des transitions de phases a donc été étudiée.

La valeur du potentiel d'écoulement est également liée aux propriétés de structure et de charge du milieu poreux considéré (ici, ensemble membrane + dépôt). Ainsi, l'influence des propriétés de la membrane au début de la filtration du surnageant sur la variation du potentiel transversal sera évaluée. Pour cela, le surnageant sera filtré sur une membrane recouverte d'une précouche de particules. Les variations de potentiel obtenues durant la filtration du surnageant par une membrane avec et sans précouche de mélamine seront alors comparées.

Les conditions de validité de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski (Équation 1-12) sont très restrictives : diamètre de pore du milieu poreux très supérieur à l'épaisseur des doubles couches électroniques formées à l'intérieur des pores. On peut donc se demander dans quelle mesure cette équation est applicable au cas de la détermination du potentiel zêta de dépôts formés lors de la filtration de surnageants de BAM. Ainsi, lors de la filtration de tels fluides le dépôt complexe formé prend la forme d'un gel constitué de différents composés organiques. La structure et la nature de ces dépôts est encore relativement méconnue. Par conséquent, le potentiel transmembranaire mesuré lors de cette étude a été considéré comme une grandeur globale nous permettant d'obtenir une information concernant les propriétés électrocinétiques du dépôt (signe de la charge). Nous n'avons donc pas cherché à déterminer le potentiel zêta des dépôts formés à partir des mesures du potentiel d'écoulement.

Les expériences présentées ici ont été réalisées pour des fibres creuses interne-externe en polysulfone « hydrophile » et pour une PTM appliquée de $0,91 \pm 0,04$ bar.

3.1 Caractéristiques du surnageant du BAM

Le surnageant de cette étude a été produit par centrifugation de la boue d'un BAM pilote (Laboratoire de Génie chimique, Toulouse) alimenté par un effluent réel (eaux usées de la ville de Toulouse). L'âge de boue moyen est de 20 jours et la teneur en MES d'environ 10 g.L^{-1} . Les caractéristiques du surnageant sont récapitulées dans le tableau suivant (Tableau 3-1).

Tableau 3-1: caractéristiques du surnageant utilisé lors des expériences de potentiel d'écoulement

Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1030
pH	6,5
Zeta (mV)	- 12,2
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	11,5
Absorbance (cm^{-1})	
210 nm	1,220
254 nm	0,4117
280 nm	0,3379
Anions ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
Cl^-	132,3
N-NO_3^-	0,6
N-NO_2^-	-
SO_4^{2-}	54,2
P-PO_4^{3-}	15,0
Cations ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
Na^+	179,6
N-NH_4^+	3,8
K^+	35,5
Mg^{2+}	12,8
Ca^{2+}	45,9

La fraction organique du surnageant caractérisée par le COT est une valeur globale incluant les biopolymères (protéines, polysaccharides), les substances humiques, des sous-unités de ces grosses molécules ou encore des composés de faible poids moléculaire. La part relative de ces différentes familles de composés dans la fraction organique totale n'a pu être évaluée.

Cependant, de manière théorique, il est attendu que le gel formé soit majoritairement constitué des composés macromoléculaires (Le-Clech et al., 2006; Massé et al., 2006; Drews, 2010).

De même, le perméat des différents essais de filtration n'a pas pu être analysé. En effet, pour des contraintes de durée d'expérience, le volume de surnageant filtré lors de la phase B est de l'ordre de celui du carter du module de filtration (25 mL environ). Par conséquent, le perméat de la phase B se retrouve dilué au sein de la matrice ionique filtrée lors de la phase A. Par conséquent il n'a pas été possible de prélever le perméat.

Enfin, on remarque que le surnageant possède une conductivité élevée en raison d'une importante teneur en ions Cl^- et Na^+ .

3.2 Evolution du potentiel transmembranaire lors de la filtration du surnageant

Le protocole de mesure du potentiel d'écoulement à PTM constante a été appliqué à la filtration du surnageant. L'électrolyte utilisé pour les phases A et C est une solution de KCl.

Lors de la mesure, c'est la réaction des ions Cl^- avec les électrodes en Ag/AgCl qui conduit à la détermination du potentiel transversal. Par conséquent, afin d'éviter l'apparition d'un gradient de concentration en ions chlorure de part et d'autre de la membrane au moment des changements de phase (A à B et B à C), la concentration en Cl^- a été ajustée à la même valeur que celle du surnageant soit $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (conductivité de $510 \mu\text{S.cm}^{-1}$). Le pH de la solution de KCl a également été ajusté à la même valeur que celui du surnageant (6,5).

Durant les trois phases du protocole, le flux de perméat et le potentiel ont été mesurés. Leur variation en fonction du volume filtré est représentée Figure 3-4.

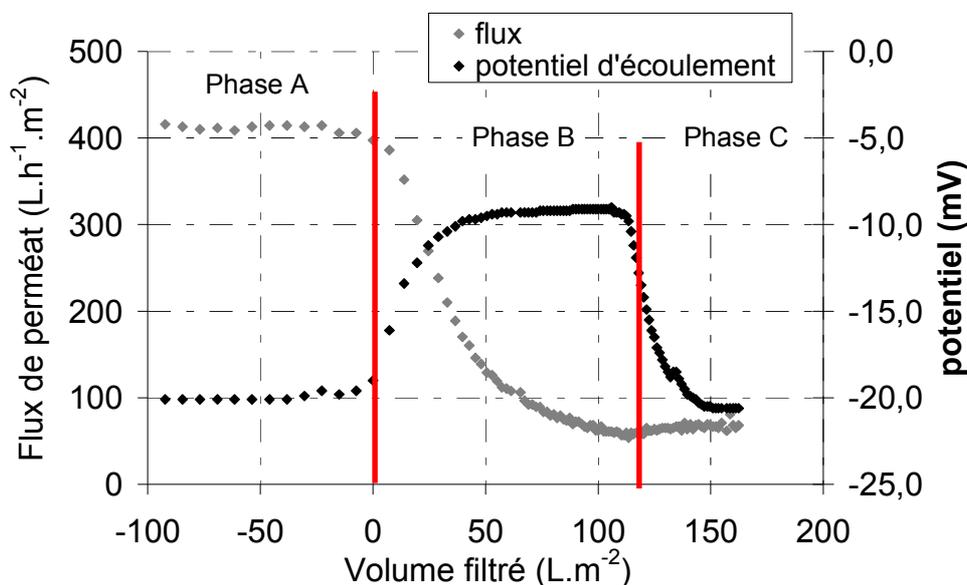


Figure 3-4 : Variation du flux de perméat et du potentiel transmembranaire lors des différentes phases du protocole à PTM constante pour la filtration d'un surnageant de BAM.

(Phase A : KCl, Phase B : surnageant, Phase C : KCl; $Lp_0=480 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$; $\text{PTM}=0,91 \text{ bar}$)

Durant la phase A (filtration de l'électrolyte), le flux de perméat reste constant en raison de l'absence de substances colmatantes dans le fluide filtré. Lors de la phase B, la filtration du surnageant conduit à une chute de flux de près de 90% pour un volume filtré de 120 L.m^{-2} . La chute de flux est dans un premier temps rapide puis tend à diminuer avec le volume filtré. Enfin, durant la phase C, l'électrolyte est de nouveau filtré et le flux tend à se stabiliser à une valeur de $67 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$.

Par ailleurs, le mode de colmatage principal est la formation d'un dépôt ($t/V=f(V)$ est une droite). Un faible colmatage par adsorption est également mis en évidence. Ainsi, après rétrolavage de la membrane à l'eau ultrapure (30 mL, 0,9 bar), 82 % de la perméabilité initiale de la membrane est retrouvée.

Lors de la phase A, le potentiel transmembranaire reste constant. Cela est cohérent puisque les propriétés de surface de la membrane ne sont pas modifiées au contact de l'électrolyte. Le potentiel a alors une valeur de -20,1 mV et la membrane propre est donc chargée négativement.

Le passage de la phase A à la phase B engendre une augmentation brusque du potentiel transmembranaire qui tend par la suite à se stabiliser à une valeur de -9,3 mV pour un volume filtré supérieur à 50 L.m⁻². Enfin, le passage de la phase B à la phase C engendre de nouveau une variation brusque du potentiel. Les variations mises en évidence lors de l'étude de Teychene sont donc également observées dans notre cas.

Notons par ailleurs que la variation du potentiel observée lors des changements de phases intervient légèrement avant le changement de phase effectif. Cela est dû au fait que l'électrode côté alimentation se trouve légèrement en amont du module de filtration. L'électrode subit donc une modification d'environnement un peu avant la membrane elle-même.

Enfin, la valeur de potentiel de la membrane colmatée est relativement proche de celle de la membrane propre : -20,6 mV, soit une variation de 0,5 mV. Cela peut indiquer que les propriétés de charge et de structure de la membrane propre sont peu modifiées durant la filtration malgré le colmatage de la membrane. Cela peut ainsi indiquer que les variations brutales interfèrent avec les variations du signal dues au colmatage de la membrane.

Nous avons montré que les changements de phases entraînent une variation importante du potentiel. Cette variation existant lors du passage de la filtration du fluide colmatant à celle de l'électrolyte (phase B à C), ces variations ne peuvent être expliquées par l'apparition d'un phénomène de colmatage. Lors des changements de phases, l'environnement ionique autour des électrodes est en revanche modifié. Par conséquent, afin d'essayer d'isoler les variations dues uniquement au colmatage de la membrane, il apparaît nécessaire d'étudier l'influence de ces changements d'environnement ionique sur les mesures réalisées.

3.3 Influence de la matrice ionique du surnageant sur les variations du potentiel

La mesure du potentiel est directement fonction du comportement des espèces ioniques au sein du milieu poreux considéré. La modification des types d'ions présents en solution lors des différentes phases du protocole ainsi que leur concentration sont donc susceptibles d'avoir une influence sur la mesure du potentiel.

Afin d'isoler uniquement la contribution du changement d'environnement ionique des électrodes lors de la variation du signal, une matrice ionique synthétique complexe sans colmatant et de composition proche de celle du surnageant a été filtrée. Un essai de filtration a été réalisé en filtrant cette matrice synthétique durant la phase B et la même solution de KCl que précédemment lors des phases A et C.

Les propriétés de la matrice ionique synthétique sont résumées ci-dessous (Tableau 3-2). La même solution de KCl que précédemment est utilisée pour les phases A et C.

Tableau 3-2 : composition de la matrice synthétique

pH	6,5
Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	910
Espèces ioniques	Concentration ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Cl^-	132,0
N-NO_3^-	28,0
N-NO_2^-	-
SO_4^{2-}	54,1
P-PO_4^{3-}	15,1
Na^+	25,8
N-NH_4^+	3,8
K^+	113,7
Mg^{2+}	6,5
Ca^{2+}	46,1

La matrice ionique synthétique diffère légèrement de celle du surnageant (Tableau 3-1). En effet, il n'a pas été possible d'ajuster les concentrations de toutes les espèces ioniques aux mêmes valeurs que dans le surnageant. Néanmoins, une attention particulière a été apportée à la concentration en certains ions. Tout d'abord, les ions chlorures car ce sont eux qui interagissent avec les électrodes. Ensuite la concentration en anions multivalents puisque, en raison de la charge négative de la membrane, ce sont eux qui sont le plus susceptibles de former des gradients ioniques au sein des pores de la membrane. Enfin, le pH a été ajusté à la même valeur que celle du surnageant et un écart de conductivité d'environ 10% maximum a été toléré entre les deux matrices ioniques. Il a également été vérifié expérimentalement que la filtration de cette matrice ionique ne conduisait pas à la présence d'une rétention ionique par la membrane (mesure de conductivité) ni à son colmatage.

Durant le protocole de mesure du potentiel à PTM constante, le flux reste donc constant ce qui confirme que la matrice ionique ne contient pas de substances colmatantes. Le potentiel varie en revanche lors des différentes phases. La Figure 3-5 ci-dessous représente la variation du potentiel transmembranaire lors de la filtration de la matrice ionique complexe (KCl phase A et C, matrice ionique complexe phase B).

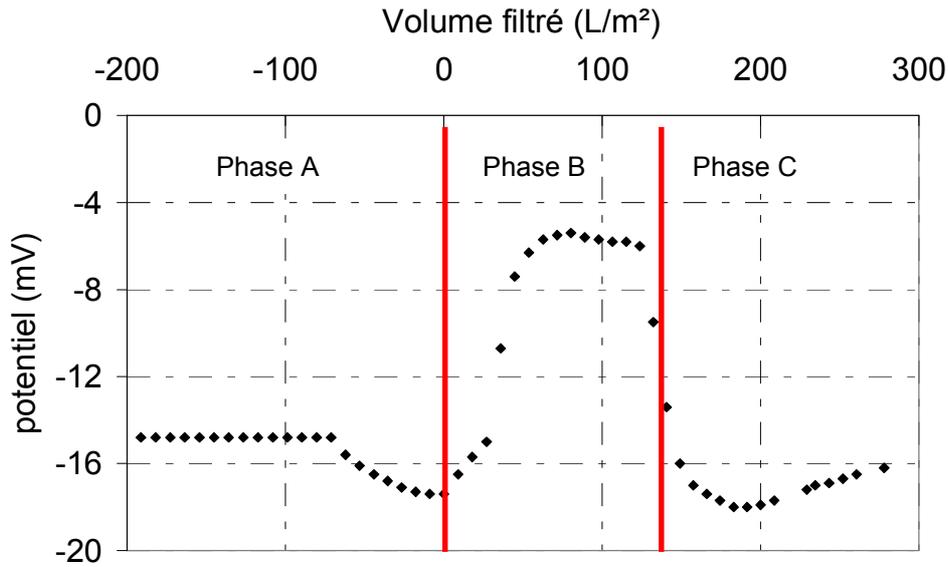


Figure 3-5 : Variation du potentiel transmembranaire lors des différentes phases du protocole à PTM constante. (Phase A : KCl, Phase B : matrice synthétique complexe, Phase C : KCl ; $Lp_0=540 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$; PTM=0,90 bar)

Une variation brutale du potentiel est de nouveau observée lors des changements de phases. En l'absence de substances colmatantes dans le fluide utilisé lors de la phase B, ces variations sont donc dues à la modification de l'environnement ionique autour des électrodes de mesure.

L'électrode côté alimentation est située en amont de la membrane. Elle perçoit donc le changement d'environnement ionique avant celle située côté perméat. Lors de la phase A, la solution de KCl est filtrée et les deux électrodes (côté alimentation et côté perméat) sont alors entourées de KCl. Lors du passage de la phase A à la phase B, l'électrode côté alimentation est entourée de la matrice synthétique complexe alors que celle côté perméat est toujours entourée de KCl. Il se crée donc l'apparition d'un potentiel supplémentaire (potentiel d'électrode) dû à la différence d'environnement ionique autour des deux électrodes. Ceci est confirmé par le fait que le potentiel tend à se stabiliser, après le changement de phase, lorsqu'un volume de solution ionique proche de celui du micromodule est filtré (soit environ 25 mL).

Le même phénomène se produit lors du changement de la phase B à la phase C : l'électrode côté alimentation est entourée de KCl, alors que celle côté perméat est toujours entourée de la matrice synthétique complexe.

L'objectif étant d'utiliser la mesure du potentiel d'écoulement comme un outil d'étude des propriétés des dépôts, les variations observées lors des changements de phases ne sont pas souhaitables. Afin d'éviter ces variations, le protocole de mesure doit donc être adapté.

Lors de la filtration du surnageant, afin de supprimer les variations d'environnement ionique autour des électrodes lors des changements de fluides, la matrice ionique synthétique complexe a été utilisée lors des phases A et C à la place de la solution de KCl.

Nous avons tout d'abord vérifié que la nature de l'électrolyte utilisé (KCl ou matrice synthétique complexe) lors des phases A et C n'influençait pas la chute de flux lors de la phase B. En effet, lors de la phase A, une adsorption d'ions contenus dans la matrice synthétique complexe (en particulier les cations divalents dans le cas de notre membrane de charge négative) peut conduire à une modification des propriétés de surface de la membrane et par conséquent influencer son colmatage. Aucune différence dans l'allure de la chute de flux n'a été observée. Il a donc été possible d'appliquer le protocole en utilisant la matrice synthétique complexe lors des phases A et C.

Pour chacune des deux expériences de filtration, la variation du potentiel électrique transmembranaire a été suivie durant les 3 phases. Leurs évolutions sont présentées ci-dessous (Figure 3-6).

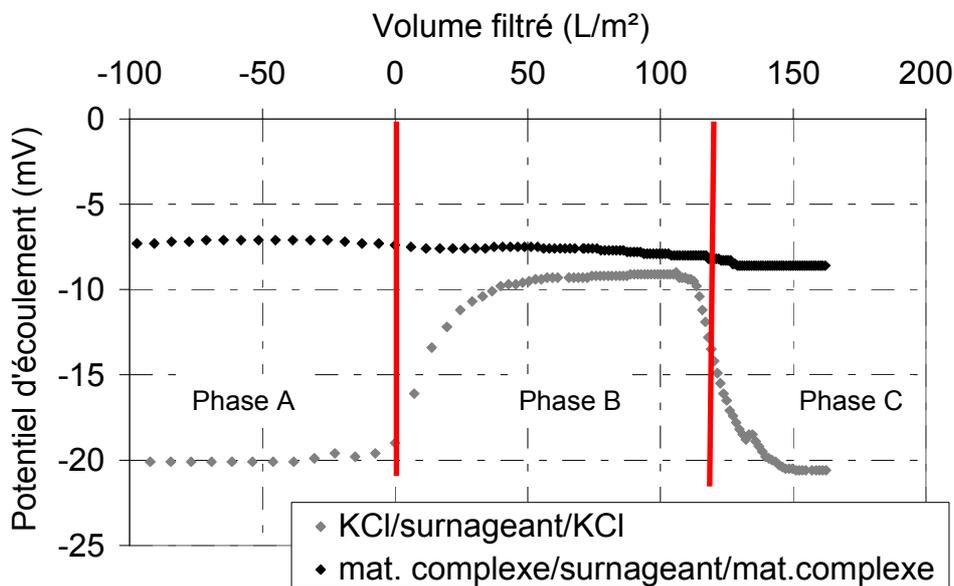


Figure 3-6 : Influence de la nature de l'électrolyte utilisé lors des phases A et C sur la variation du potentiel transmembranaire lors des différentes phases
 (A : KCl, B : surnageant, C : KCl ; $L_{p0}=480 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$; $\text{PTM}=0,91 \text{ bar}$) et
 (A : matrice complexe, B : surnageant, C : matrice complexe ; $L_{p0}=405 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$; $\text{PTM}=0,90 \text{ bar}$)

Pour les deux types de solutions ioniques, le potentiel est stable durant la phase A. Cependant, la valeur du potentiel de la membrane propre diffère pour chacune des deux solutions. En effet, pour un milieu poreux de charge donnée, le potentiel d'écoulement est inversement proportionnel à la conductivité du fluide qui s'écoule en son sein (Équation 1-12). Il est donc logique d'obtenir une valeur du potentiel plus importante pour l'utilisation de la solution de KCl de conductivité $510 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ que pour la matrice complexe de conductivité $910 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$.

Enfin, dans le cas de la matrice synthétique complexe, on n'observe pas de variation du potentiel lors du passage des phases A à B. et B à C. L'utilisation d'une matrice ionique proche de celle du surnageant pour les phases A et C permet donc d'éviter l'apparition des variations brusques du potentiel aux changements de phase.

Par ailleurs, lorsque la matrice complexe est utilisée lors des phases A et C, le potentiel est quasiment constant durant la phase B malgré un important colmatage de la membrane (chute de flux de 90%). Par conséquent, pour ces conditions opératoires, la mesure du potentiel transversal, au cours de la filtration, ne semble pas être un indicateur de colmatage suffisamment sensible. Il apparaît donc encore nécessaire d'adapter le protocole afin de pouvoir suivre les propriétés du dépôt.

En particulier, le potentiel d'écoulement étant inversement proportionnel à la conductivité du fluide, la force ionique des fluides filtrés influence la variation du potentiel durant la filtration. Notamment, une trop forte conductivité de la suspension à filtrer est susceptible de masquer les variations du potentiel durant la formation d'un dépôt.

L'influence de ce paramètre a donc été évaluée.

Afin d'abaisser la force ionique des fluides de travail, la matrice ionique synthétique et le surnageant ont été dilués cinq fois au moyen d'eau ultrapure. Le protocole de mesure a été appliqué en filtrant la matrice synthétique complexe diluée lors des phases A et C et le surnageant dilué lors de la phase B. Les résultats sont comparés à ceux obtenus lors de la filtration des fluides non dilués. Afin d'avoir une même quantité de substances colmatantes filtrées, un volume cinq fois plus important a dû être filtré dans le cas du surnageant dilué par rapport au surnageant « brut » (phase B).

Dans un premier temps, l'impact de la dilution du surnageant sur le colmatage de la membrane a été évalué. Pour cela, la variation des résistances de colmatage au cours de la filtration a été comparée lors de la filtration du surnageant et du surnageant dilué. Compte tenu de la dilution du surnageant, la concentration en substances colmatantes n'est pas la même pour les deux fluides filtrés. Par conséquent, afin de s'affranchir de ces différences la résistance des dépôts a été tracée en fonction de la masse de carbone organique filtrée par unité de surface membranaire ($\text{gCOT}\cdot\text{m}^{-2}$) (Figure 3-7).

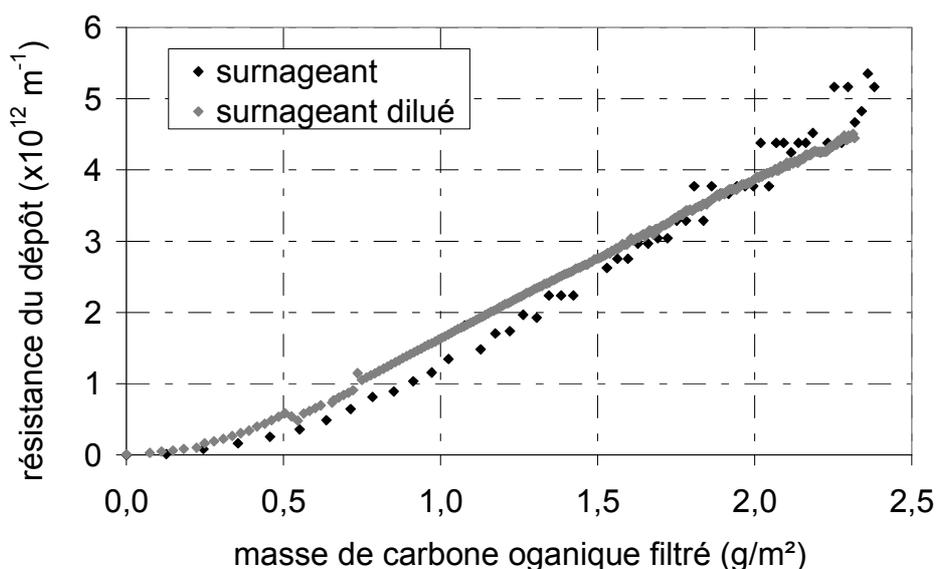


Figure 3-7 : Influence de la dilution du surnageant sur la résistance du dépôt en fonction de la masse de carbone organique filtrée durant la phase B (surnageant, $L_{p0}=405 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$; $\text{PTM}=0,90 \text{ bar}$ et surnageant dilué $L_{p0}=540 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$; $\text{PTM}=0,91 \text{ bar}$)

Lors de la filtration du surnageant dilué, la résistance du dépôt formé évolue de manière très similaire à celle obtenue lors de la filtration du surnageant brut. Aussi, même s'il n'a pas été possible de déterminer la rétention membranaire, la comparaison des résistances des dépôts semble indiquer que la dilution du surnageant n'a pas d'influence sur les propriétés globales du dépôt. Il est donc possible d'étudier l'influence de la dilution sur la variation du potentiel électrique transmembranaire en fonction du volume filtré (Figure 3-8).

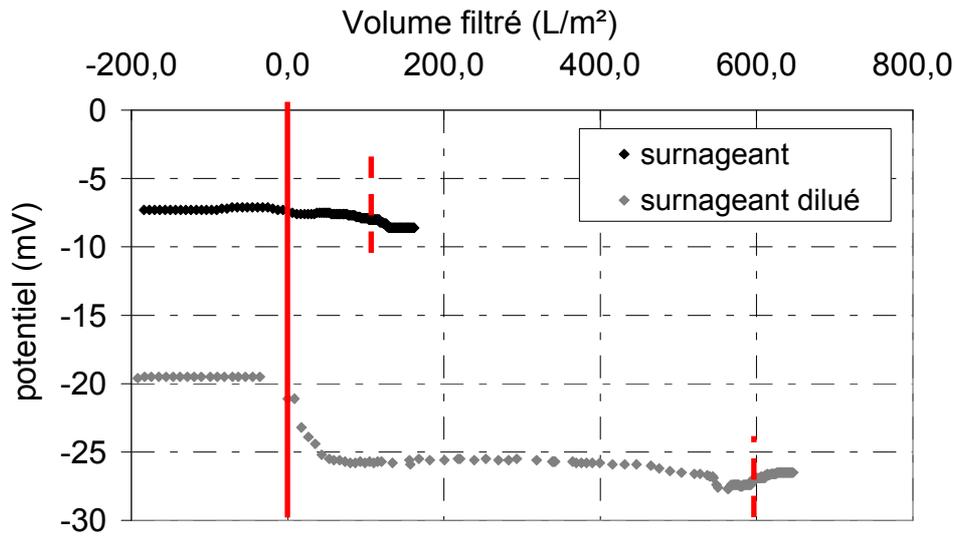


Figure 3-8 : Influence de la dilution du surnageant sur la variation du potentiel transmembranaire en fonction du volume filtré lors des différentes phases (surnageant, $L_{p0}=405 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$; PTM=0,90 bar et surnageant dilué $L_{p0}=540 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$; PTM=0,91 bar)

Durant la phase A, la valeur du potentiel électrique transversal diffère pour les deux essais de filtration (-7 mV pour le surnageant brut et environ -20 mV pour le surnageant dilué). Cela s'explique par la différence de force ionique des deux fluides considérés.

Comme montré précédemment, dans le cas du fluide brut, la valeur du potentiel est quasiment constante durant la phase B. Pour le surnageant dilué, on constate dans un premier temps, une diminution de la valeur du potentiel passant ainsi de -19,5 mV à environ -25,5 mV pour un volume filtré d'environ 50 L.m^{-2} . Par la suite, le potentiel reste stable. Au-delà de cette valeur, l'apport supplémentaire de matière à la surface de la membrane n'a donc plus d'influence sur les propriétés de charge de la membrane colmatée. Enfin, durant la phase C, la valeur du potentiel est la même.

Une dilution du surnageant permet donc de visualiser une variation du potentiel durant la phase B. La faible variation du potentiel lors de la filtration du fluide brut (non dilué) est donc liée à une trop forte valeur de la conductivité du fluide. En l'absence de fluctuation du potentiel lors des changements de phases, la variation du potentiel lors de la filtration du surnageant est donc seulement due au colmatage de la membrane.

Par conséquent, afin que le protocole à PTM constante soit applicable au cas des fluides réels complexes, les fluides utilisés lors des différentes phases doivent répondre à certaines contraintes. En effet, les conditions opératoires suivantes doivent être adoptées :

- fluide colmatant de conductivité modérée (inférieure à 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$)
- utilisation d'une matrice ionique (composition, conductivité, pH) proche de celle du fluide colmatant lors des phases A et C.

Ce protocole, une fois optimisé, a été utilisé dans le but d'étudier la variation du potentiel lors du colmatage de la membrane durant la filtration de surnageant. L'influence des propriétés de la membrane sur la variation du potentiel pendant la filtration de surnageant dilué a été étudiée.

3.4 Influence des propriétés de la membrane

Le protocole de mesure du potentiel transmembranaire à PTM constante a été utilisé afin de caractériser les dépôts formés à la surface de membranes de propriétés de charge différentes (négative ou positive).

Pour un pH égal à celui du surnageant (6,5), la membrane est chargée négativement. Une approche simple afin de modifier les propriétés d'une membrane de filtration consiste en la formation d'une membrane dynamique à sa surface. Ainsi, une pré-couche de composés organiques ou inorganiques peut être formée à la surface de la membrane avant filtration du fluide d'intérêt.

Lanteri et al, (Lanteri et al., 2011) ont montré que l'accumulation de particules positivement chargées à la surface d'une membrane de charge négative pouvait conduire à une inversion de la charge de l'ensemble membrane+dépôt. Ainsi, dans un premier temps la charge de la membrane diminue en valeur absolue jusqu'à atteindre une valeur nulle. La déposition de particules supplémentaires conduit alors à une charge positive du couple membrane et dépôt.

Cette propriété a été utilisée afin de former un media filtrant positivement chargé constitué de la membrane et d'une pré-couche de particules. Une masse suffisante de particules de mélamine positivement chargées ($8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$) a été déposée pour que le potentiel total de la membrane propre et de la précouche de particules soit légèrement positif (environ 5 mV). Notons qu'outre sa charge, les propriétés de structure de la membrane avec précouche de mélamine diffèrent de celle de la membrane seule. En effet, la précouche de mélamine constitue une couche additionnelle à la membrane propre.

Le surnageant dilué a été filtré sur cette membrane avec précouche de mélamine et les résultats comparés à ceux obtenus lors de la filtration sur une membrane sans précouche.

La formation de la précouche de particules de mélamine a été intégrée au protocole de mesure du potentiel transmembranaire. Ainsi, dans un premier temps la matrice synthétique complexe a été filtrée au moyen de la membrane propre (phase A). Les particules de mélamine ont ensuite été mises en suspension dans cette matrice et la suspension a été filtrée afin d'obtenir un ensemble (membrane + précouche de particules) positivement

chargé (phase A'). Durant cette phase, la formation de la précouche de mélamine conduit à une diminution du flux de perméat. Le surnageant dilué a ensuite été filtré (phase B). Il n'a pas été possible de réaliser la phase C du protocole. En effet, le dispositif expérimental comprenait deux cuves d'alimentation : l'une pour la mélamine, l'autre pour le surnageant dilué.

Durant chacune de ces phases, le potentiel a été suivi au cours du temps.

La Figure 3-9 représente l'évolution du flux de perméat en fonction du volume filtré lors de la formation de la précouche et du surnageant dilué.

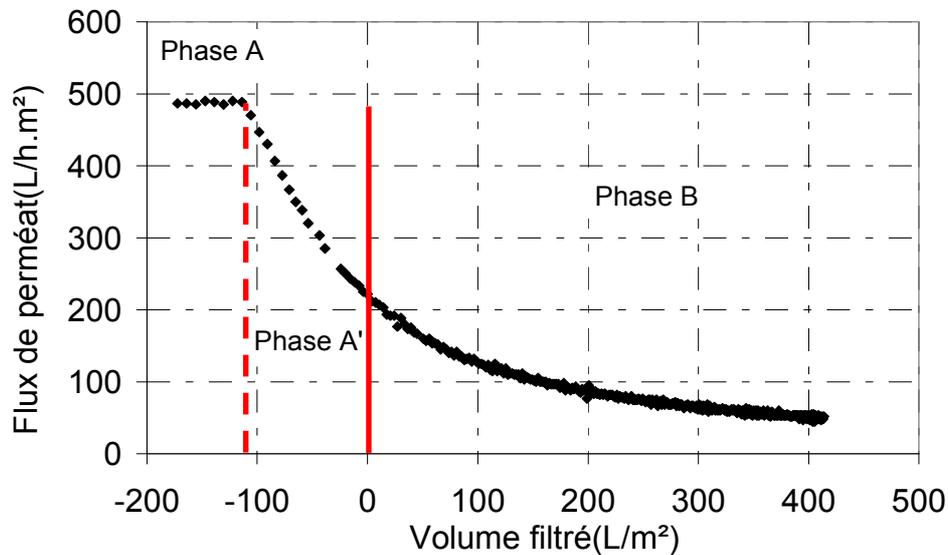


Figure 3-9 : Variation du flux de perméat lors de la filtration de la matrice ionique complexe (phase A), de la formation de la précouche de mélamine (phase A') et de la filtration du surnageant dilué (phase B) ($L_{p0}=535 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$; $\text{PTM}=0,91$)

Durant la filtration de la matrice synthétique complexe le flux reste constant. Ensuite, la formation d'une précouche de mélamine (phase A') entraîne une chute de flux de l'ordre de 55%. La perméabilité de la membrane avec précouche est alors de $240 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Enfin, durant la phase B, la filtration du surnageant dilué entraîne une chute de flux supplémentaire de 225 L.h.m^{-2} à environ 53 L.h.m^{-2} pour un volume filtré de 400 L.m^{-2} . Durant la phase B, une chute de flux de 75% environ, par rapport à sa valeur au début de cette phase, est observée.

Afin de comparer le colmatage induit par la filtration du surnageant dilué sur une membrane propre et sur la membrane avec précouche, la résistance de colmatage induite lors de la phase B est représentée en fonction du volume de surnageant dilué filtré Figure 3-10.

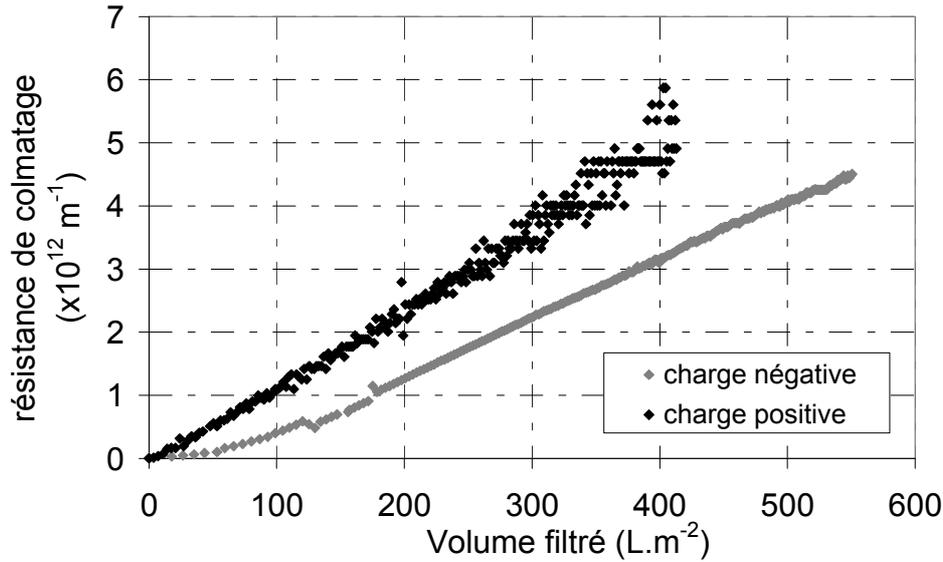


Figure 3-10 : Variation de la résistance de colmatage lors de la filtration du surnageant dilué (phase B) sur les membranes de charge négative (sans précouche) et de charge positive (avec précouche) (sans précouche $L_{p0}=540 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$; $\text{PTM}=0,91 \text{ bar}$; avec précouche $L_p=535 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$; $\text{PTM}=0,91 \text{ bar}$)

Quel que soit le volume filtré, la filtration du surnageant sur la membrane avec précouche de mélamine conduit à une résistance de colmatage supérieure à celle de la membrane sans précouche. Les deux membranes, avec et sans précouche, ayant des propriétés de charge différentes ceci peut s'expliquer par le fait que les interactions entre composés colmatants et membrane soient de nature différente. De plus, les mécanismes de colmatage sont susceptibles d'être différents dans les deux cas. Ainsi, il peut, par exemple, exister des mécanismes de piégeage des composés colmatants au sein des pores de la précouche de mélamine.

La filtration de surnageant par des membranes avec précouche de mélamine a fait l'objet d'une étude précédente au laboratoire (Teychene, 2008). Il avait été montré que la filtration du surnageant sur la membrane avec précouche conduisait aux mêmes performances de filtration qu'en l'absence de précouche. Nos résultats ne sont donc pas en accord avec cette précédente étude. Néanmoins, il apparaît délicat de comparer ces différents résultats entre eux puisque les fluides filtrés et les membranes utilisées ne sont pas les mêmes.

La variation du potentiel électrique transmembranaire a été suivie au cours des différentes phases du protocole pour les deux essais de filtration. Elle est présentée ci-dessous (Figure 3-11).

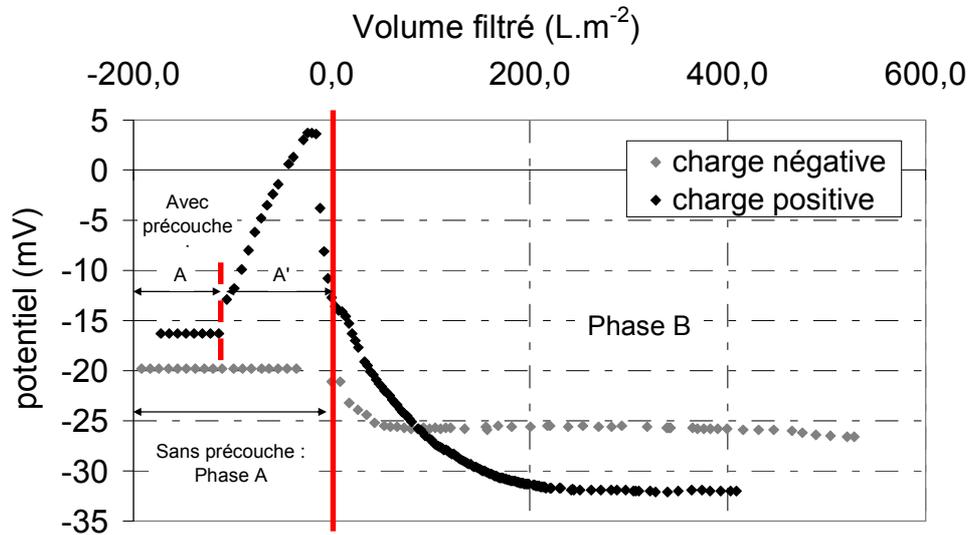


Figure 3-11 : Influence de la charge de la membrane sur la variation du potentiel transmembranaire en fonction du volume filtré lors des phases A et B (sans précouche $L_{p0}=540 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$; $\text{PTM}=0,91 \text{ bar}$; avec précouche $L_p=535 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$; $\text{PTM}=0,91 \text{ bar}$)

La filtration de la matrice synthétique complexe sur les membranes propres conduit à une valeur du potentiel transmembranaire de l'ordre de $-18 \pm 2 \text{ mV}$ (phase A). En l'absence de formation de précouche de mélamine, ce potentiel reste constant.

La formation d'une précouche de mélamine engendre une variation du potentiel (phase A'). Il évolue linéairement et atteint une valeur de $4,8 \text{ mV}$ pour une masse particulaire déposée de 8 g.cm^{-2} . La charge globale de l'ensemble membrane et précouche est donc positive. Notons que le potentiel zêta des particules au sein de la matrice complexe n'a pas été évalué. Cependant, puisque le potentiel devient positif lors de la formation de la précouche de mélamine, cela implique une charge positive des particules de mélamine, dans ces conditions.

Lors de la phase B, le surnageant dilué est filtré sur les membranes avec et sans précouche de particules. Dans les deux cas, le potentiel décroît au début de la phase B. Ainsi, pour la membrane chargée négativement, le potentiel passe d'une valeur proche de -20 mV à environ -25 mV pour un volume filtré d'environ 50 L.m^{-2} . Par la suite, le potentiel se stabilise à une valeur de $-25,6 \text{ mV}$. Dans le cas de la membrane chargée positivement la chute de potentiel est plus importante. En effet, le potentiel décroît de $4,8 \text{ mV}$ à -32 mV pour un volume filtré de 250 L.m^{-2} puis le potentiel se stabilise à cette valeur. La filtration de surnageant par la membrane avec précouche de mélamine conduit donc à une inversion du signe de la charge du couple membrane + précouche colmatée.

Quelle que soit sa charge initiale, la membrane colmatée par la filtration de surnageant dilué possède une charge négative. Ce résultat semble cohérent compte tenu de la charge négative des colloïdes contenus dans le surnageant ($-12,2 \text{ mV}$).

La stabilisation du potentiel indique qu'au-delà d'un certain seuil, l'apport supplémentaire d'espèces colmatantes à la surface de la membrane n'influence plus les propriétés de charge de la membrane colmatée. Il semble donc qu'à partir d'un certain volume filtré, la charge globale de la membrane colmatée est majoritairement contrôlée par les substances colmatantes et non plus par la membrane (avec ou sans précouche). Ce seuil pourrait correspondre au volume filtré pour lequel un recouvrement total de la surface de la membrane par les composés colmatants a lieu.

Par ailleurs, la stabilisation du potentiel a lieu pour un volume filtré plus important dans le cas de la membrane avec précouche qu'en l'absence de précouche. La contribution de la charge de la membrane sur la charge globale est donc plus importante, dans le temps, pour la membrane chargée positivement que pour celle chargée négativement.

Enfin, on note que la stabilisation du potentiel ne se fait pas à la même valeur pour les deux membranes. Cela peut s'expliquer par une différence de composition et/ou de structure des dépôts. En effet, la présence d'une précouche de mélamine peut engendrer une modification des espèces retenues mais également modifier la manière dont les matières organiques et les colloïdes se structurent au sein du dépôt. Par ailleurs, la résistance de colmatage n'étant pas identique en présence ou non des particules, les vitesses d'écoulement au sein de la membrane n'est pas identique dans les deux cas. Par conséquent, la différence de potentiel à stabilisation peut également être expliquée par un cisaillement différent au sein des pores.

Nous voyons ici que le protocole de mesure du potentiel transmembranaire à PTM constante permet le suivi dynamique de la modification des propriétés de charge de la membrane durant son colmatage. Nous avons pu mettre en évidence que, dans les conditions testées, quelle que soit la charge initiale de la membrane, la filtration du surnageant de BAM conduisait à rendre la membrane colmatée négativement chargée. Il a également été mis en évidence, qu'après une variation du potentiel transmembranaire au début de la filtration, ce dernier tendait à se stabiliser au cours du temps. Plus de travaux sont néanmoins nécessaires pour pouvoir relier ces variations aux mécanismes de colmatage mis en jeu. Ainsi, des travaux sont actuellement en cours en collaboration avec le laboratoire IC2MP (Poitiers) afin d'étudier l'influence des différents composés organiques présents dans le fluide complexe sur la variation du potentiel transmembranaire durant la filtration.

3.5 Conclusion

Ce chapitre concernait la caractérisation des propriétés électrocinétiques des dépôts formés lors de la filtration de surnageant de BAM.

Lorsque l'on applique le protocole de mesure du potentiel transmembranaire à PTM constante à la filtration de surnageant, des variations brutales du potentiel sont observées aux changements de phases. Nous avons montré que ces variations n'étaient pas dues au colmatage de la membrane mais au changement d'environnement ionique autour des électrodes. Par conséquent, le protocole a été adapté pour éliminer ces variations non souhaitées.

Afin d'éviter la présence de variations parasites du potentiel lors des changements de phase, il est nécessaire de travailler avec une matrice ionique de propriétés proches (composition, conductivité, pH) de celles du fluide colmatant. Enfin, le fluide colmatant doit avoir une conductivité inférieure à 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Ensuite, l'application de ce protocole adapté a montré que la filtration d'un surnageant de BAM dilué conduisait à rendre négativement chargée la membrane quel que soit le signe de sa charge initiale. Par ailleurs, durant le colmatage de la membrane le potentiel transversal varie dans les premiers instants puis tend à se stabiliser. Des travaux supplémentaires sont nécessaires afin de comprendre ce phénomène. Il serait par exemple intéressant de pouvoir relier ces variations aux performances globales de filtration (rétention, réversibilité du dépôt, débit..).

Chapitre. 4 : Contribution au
développement de méthodes de
caractérisation des propriétés
structurelles des dépôts

4 Contribution au développement de méthodes de caractérisation des propriétés structurelles des dépôts

La méthode optique LSGI (Laser Sheet at Grazing Incidence), développée au LISBP, repose sur l'utilisation d'une nappe laser. Elle permet donc la mesure de l'épaisseur d'un dépôt en mettant en jeu l'interaction d'une onde électromagnétique avec les particules accumulées à la surface de la membrane. En collaboration avec l'Institut d'Electronique du Sud (IES, Univ. Montpellier II), une méthode acoustique (Ultrasonic Time-Domain Reflectometry, UTDR) a également été utilisée pour la mesure d'épaisseur de dépôts formés en filtration. Cette méthode est basée sur l'interaction d'une onde ultrasonore (onde de pression) avec les particules accumulées à la surface de la membrane. Ces deux méthodes reposent donc sur l'interaction d'ondes de natures différentes avec un milieu poreux. L'objectif de ce chapitre est donc de déterminer si les mesures réalisées par ces deux méthodes conduisent aux mêmes épaisseurs de dépôt. Cela a été étudié pour différentes conditions opératoires susceptibles de conduire à la formation de dépôts de structures différentes.

D'autre part, ce chapitre vise à évaluer l'applicabilité des méthodes à la caractérisation de dépôts formés lors de la filtration de biofluides issus de BAM tels que les boues activées ou encore leur surnageant. Ces fluides contenant des matières organiques peuvent conduire à la formation de dépôts complexes prenant la forme de gels. Par conséquent, la nature de la couche colmatante induite lors de la filtration de tels composés diffère fortement d'un dépôt particulaire. On peut alors se demander comment interagissent les ondes électromagnétiques et ultrasonores avec ces dépôts complexes.

La partie des travaux concernant la méthode acoustique a été réalisée en collaboration avec l'IES dans le cadre d'une campagne expérimentale au LISBP et plusieurs courts séjours à l'IES.

4.1 Comparaison des épaisseurs obtenues par les méthodes optique et acoustique.

L'objectif est de comparer les épaisseurs de dépôts mesurées par les méthodes optique et acoustique afin de déterminer si elles conduisent aux mêmes valeurs.

Dans un premier temps, les mesures d'épaisseur obtenues par les deux méthodes, pour le cas modèle d'une surface rigide non poreuse, ont été comparées. Une pièce étalon d'épaisseur connue, constituée d'un matériau rigide, continu et à interface nette a été conçue. La mesure de l'épaisseur de cette pièce constitue un cas simple comparativement au cas de dépôts formés en filtration pour lesquels le matériau à mesurer (le dépôt) est poreux et le fluide une suspension de particules. Les résultats obtenus lors de la mesure de

l'épaisseur de cette pièce ont été confrontés à une valeur de référence obtenue au moyen d'un palpeur micrométrique.

Des mesures d'épaisseurs de dépôts de particules (billes sphériques, calibrées et rigides) ont ensuite été réalisées. Il s'agit alors de déterminer l'épaisseur d'un milieu poreux sous une suspension de particules. Afin de former des dépôts de structures différentes, une suspension de particules de mélamine a alors été filtrée à une PTM de 1 bar sur deux membranes d'UF de même matériau mais de perméabilités différentes (membrane types 2 et 3). Durant la filtration, les épaisseurs locales ont été mesurées simultanément par les deux méthodes, en même temps que les performances globales de filtration (suivi du flux de perméat au cours de la filtration).

Les résultats obtenus vont maintenant être présentés.

4.1.1 Mesure de l'épaisseur de la pièce étalon

Afin, de comparer les épaisseurs obtenues par les deux méthodes dans le cas d'une interface nette, la pièce étalon a été fabriquée en prenant en compte les contraintes liées à l'utilisation des méthodes. Pendant la filtration, la méthode optique permet la mesure de l'épaisseur du dépôt par suivi au cours du temps de la déviation de la nappe laser en raison de la croissance du dépôt. Un décalage de hauteur (ΔX) entre une zone de référence et une zone à l'intérieur du canal de filtration est mesuré à un instant t et comparé à sa valeur à un instant $t=0$. L'épaisseur du dépôt dépend alors de la différence entre $\Delta X(t=0)$ et $\Delta X(t)$ (voir paragraphe 2.1.1.3). En revanche, l'épaisseur de la pièce étalon est fixe. Il n'existe alors pas de déviation de la nappe laser au cours du temps durant la détermination de son épaisseur. Il a donc été nécessaire d'adapter la géométrie de la pièce de sorte à obtenir deux décalages ΔX_1 et ΔX_2 sur la même image. L'épaisseur mesurée dépend alors de la différence entre ΔX_1 et ΔX_2 .

Une pièce en PVC comportant deux décrochages de profondeurs différentes dans sa longueur a été conçue (Figure 4-1). La valeur mesurée par la méthode optique est donc la différence d'épaisseur entre les marches 1 et 3 (soit $2500-2000 = 500 \mu\text{m}$). Par la méthode acoustique, l'épaisseur de chaque marche peut être mesurée individuellement. Par la suite, il est donc possible d'en déduire la différence d'épaisseur entre les marches 1 et 3 par simple soustraction. Pour des raisons de facilité d'usinage, la pièce a une largeur de 4 mm. Afin de travailler dans une configuration proche de celle mise en œuvre durant la filtration, la mesure de cette pièce a été réalisée, in-situ, au sein de la cellule de filtration. Cette cellule ayant un canal de largeur 2 mm, une seconde cellule de même géométrie mais de canal de largeur 4 mm a été utilisée. La pièce est positionnée dans le canal rempli d'eau et en l'absence de membrane.

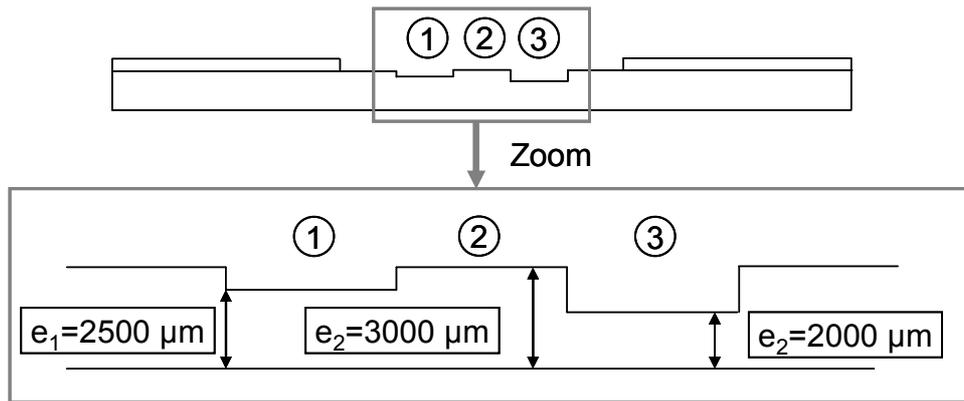
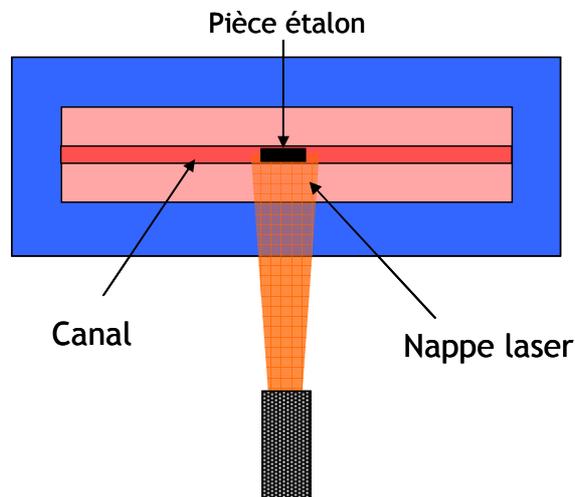


Figure 4-1 : Pièce étalon (vue de face) et zoom sur les zones comportant les marches

La configuration du dispositif de mesure de la méthode optique a également dû être adaptée. Afin de balayer la totalité de la pièce au moyen de la nappe laser, la mesure a été effectuée dans la longueur de la nappe et non dans sa largeur comme classiquement réalisé durant les essais de filtration (Figure 4-2). Dans cette configuration, la longueur de la nappe laser est de 5 cm. Celle de la zone de la pièce comportant les marches est de 2,5 cm. Il est alors possible de mesurer la différence de profondeur entre les deux décrochages.

Par ailleurs, afin de pouvoir visualiser la totalité de la longueur des décrochages au moyen de la caméra CCD, il a été nécessaire d'adapter le dispositif de grossissement optique. En effet, la bonnette macroscopie 24x utilisée pour la détermination de l'épaisseur des dépôts formés en filtration a été remplacée par une bonnette de grossissement inférieur (12X). Cela a pour conséquence de réduire la précision de la mesure. Ainsi l'incertitude de mesure sur la valeur d'épaisseur obtenue est de $\pm 15\%$ contre une valeur de 5-7 % environ dans le cas de la configuration classique utilisée pour les essais en filtration (bonnette 24 X).



Vue de face du module

Figure 4-2 : Configuration de la méthode optique pour la mesure de la pièce étalon en de la pièce de PVC

Concernant la méthode acoustique, le profil de la pièce étalon a été déterminé par balayage (déplacement du capteur le long de la surface de la cellule) au moyen d'un transducteur ultrasonore de fréquence 5 Mhz. Mesurant le temps mis par les ultrasons pour parcourir un aller-retour entre le capteur et la surface de la membrane et connaissant la vitesse de

propagation des ultrasons dans le plexiglas (2600 m.s^{-1}) et l'eau (1500 m.s^{-1}), il est possible de déterminer la profondeur de chacun des décrochages.

Les valeurs mesurées par chacune des deux méthodes ont été comparées à une mesure de référence obtenue au moyen d'un palpeur micrométrique (comparateur). Les différences d'épaisseur obtenues, pour les marches 1 et 3, par les différentes méthodes, sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4-1: Différence d'épaisseur entre les marches 1 et 3 mesurées par les méthodes optique et acoustique et comparaison avec une mesure de référence (comparateur)

Méthode de détermination	$\Delta e = e_1 - e_3 \text{ (}\mu\text{m)}$
Comparateur	513 ± 8
Méthode optique	493 ± 75
Méthode acoustique	502 ± 8

Compte-tenu de la précision des mesures, les résultats obtenus au moyen des méthodes optique et acoustique sont comparables aux épaisseurs déterminées par le comparateur. La méthode optique présente la moins bonne précision, pour ce type de mesure en raison de l'utilisation de la bonnette de plus faible grossissement. Les résultats obtenus confirment donc que les méthodes acoustique et optique conduisent à la même détermination de la l'épaisseur de référence lors de la mesure d'une pièce en matériau dur, continu et à interface nette.

Les valeurs obtenues, par chacune des deux méthodes, lors de la mesure d'épaisseur de dépôts poreux vont être présentées.

4.1.2 Mesure d'épaisseur de milieux poreux

La précision des méthodes a été vérifiée dans le cas de la mesure de l'épaisseur d'une pièce étalon. Cependant, il est maintenant nécessaire d'étudier si les deux méthodes conduisent aux mêmes valeurs de l'épaisseur du dépôt et à la même définition de l'interface suspension/dépôt lors de la filtration membranaire. L'objectif de cette section est donc de déterminer si la position mesurée de l'interface suspension/dépôt dépend de la méthode employée et donc si les épaisseurs mesurées par ces méthodes ont le même sens physique.

4.1.2.1 Formation des dépôts : bilan de force sur une particule

Afin de comparer les épaisseurs mesurées par les deux méthodes de mesure, des dépôts de propriétés structurales différentes ont été formés. Une suspension de particules de mélamine de diamètre 513 nm et de potentiel zêta 45 mV a été filtrée ($I=0,8.10^{-4}M$, $pH = 4,5$). Compte tenu de la taille des particules, de leur charge et de la faible force ionique, les interactions particulaires sont susceptibles de jouer un rôle important dans la structuration des dépôts. La suspension a été filtrée à une PTM constante de 1 bar au moyen de deux membranes de perméabilité différente (membrane type 2 $L_{p0} = 62 L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ et membrane type 3 $L_{p0} = 360 L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$). Ces membranes ayant des diamètres de pore moyen égaux ($0,01 \mu m$), cette différence de perméabilité peut s'expliquer par une différence de densité de pores par unité de surface et/ou d'épaisseur des membranes. Ainsi, deux dépôts ont été formés sous des conditions d'équilibre initiales différentes entre force d'interaction particule-particule et force hydrodynamique liée à la convection du fluide à travers la membrane.

La force convective entraîne les particules vers la surface de la membrane alors que les répulsions interparticulaires tendent à les maintenir éloignées les unes des autres. Par conséquent, la distance d'équilibre des particules au sein du dépôt, et en particulier des couches les plus poreuses, est fonction de l'importance relative de ces différentes forces. A titre d'exemple, la force d'interaction entre deux particules (DLVO) et la force convective hydrodynamique vers la membrane ont été calculées en fonction de la distance entre deux particules (surface à surface) (équations Équation 1-4 à Équation 1-10). Pour les deux membranes, ces forces sont représentées en fonction de la distance entre deux particules, pour des conditions opératoires correspondant à l'état initial de la filtration pour chaque membrane (flux de 360 et $62 L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$, particules de diamètre 513 nm et de charge 45 mV, $I=8.10^{-5}M$) (Figure 4-3).

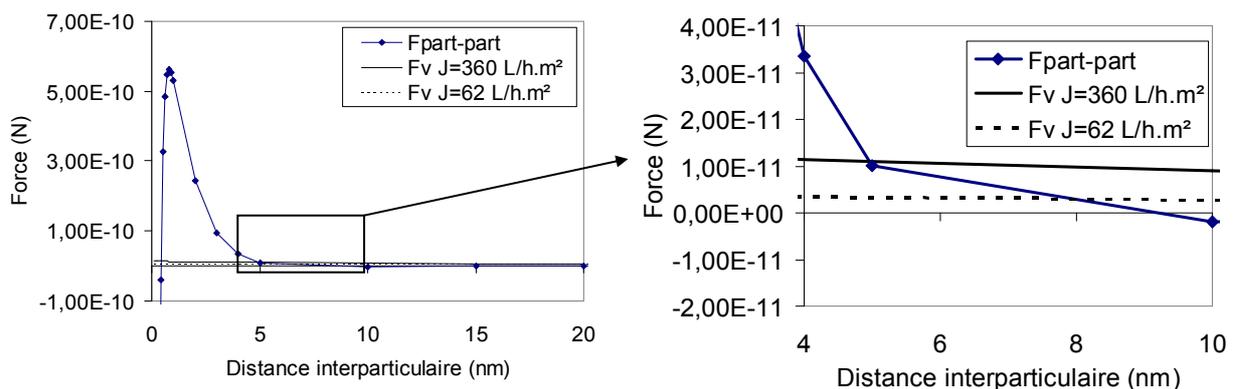


Figure 4-3 : Force d'interaction (DLVO : $H=10^{-20} J$, $T=298K$) entre deux particules et force visqueuse due au flux de perméat à travers la membrane, en fonction de la distance de séparation entre deux particules ($d_p=513 \text{ nm}$, $\zeta=45 \text{ mV}$, $I=8.10^{-5}M$).

Quel que soit le flux de convection, nous observons que, pour des distances entre particules de quelques nm, les forces d'interaction entre particules sont très largement dominantes par rapport à la force hydrodynamique. A plus grande distance, la force d'interaction entre particules tend à s'annuler. Un zoom sur la zone des distances entre particules de 4 à 10 nm permet de mettre en évidence qu'il existe une distance entre particules pour laquelle les courbes représentant la force d'interaction entre particules et la force convective se croisent. Au-delà de cette distance, la force convective devient supérieure à la force d'interaction entre les particules. Cette approche simple illustre ainsi qu'il existe une distance d'équilibre entre deux particules pour laquelle les forces convective et d'interaction entre particules sont égales contrôlant ainsi la structure du dépôt. Lors de la filtration d'une suspension donnée, cette distance d'équilibre est fonction du flux de perméat à travers la membrane. Ainsi, pour un flux de $360 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, elle est de 5 nm, contre environ 8 nm pour un flux de $62 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Cependant, ici les calculs ne prennent en compte que l'interaction entre deux particules, sans tenir compte des interactions multiples. De même, il existe également des interactions de surface entre la membrane et les particules. De même que les interactions particule-particule, elle sont de très courte portée (quelques nm à quelques dizaines de nm). Par conséquent, compte-tenu du diamètre des particules (500 nm) ces forces sont négligeables après formation d'une monocouche de particules. Ces forces n'ont pas été prises en compte ici.

Par la suite, durant la filtration, en raison de l'apparition du colmatage, la force convective entraînant les particules vers la surface de la membrane diminue proportionnellement au flux de perméat. C'est alors notamment le degré de colmatage de la membrane qui fixe l'équilibre entre les différentes forces.

Aussi, ces résultats permettent de mettre en évidence de manière qualitative que les dépôts formés à la surface de nos deux membranes sont susceptibles d'avoir des propriétés de structure différentes.

4.1.2.2 Performances de filtration et élimination des dépôts

La Figure 4-4 montre l'évolution typique du flux de perméat lors de la filtration de la suspension de mélamine à PTM de 1 bar avec chacune des deux membranes.

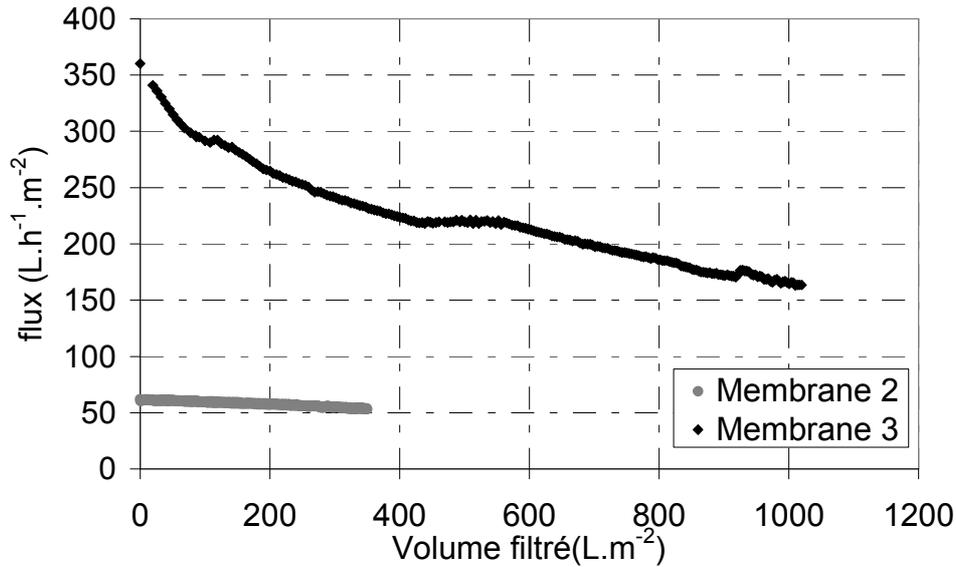


Figure 4-4 : Flux de perméat en fonction du volume de suspension de mélamine filtré pour les membranes de type 2 ($LP_0 = 62 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et 3 ($LP_0 = 360 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) ($PTM = 1 \text{ bar}$)

La filtration de 1000 L.m^{-2} de suspension de mélamine par la membrane 3, la plus perméable, conduit à une décroissance du flux de $360 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à $230 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Soit une chute d'environ 40%. La petite fluctuation de flux observée est due à une légère variation temporaire de la PTM (inférieure à $0,02 \text{ bar}$).

Dans le cas de la membrane 2, pour un volume filtré de 350 L.m^{-2} , la chute de flux est de seulement 9%, le flux passant de $62 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à environ $56 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Ainsi, quel que soit le volume filtré, le flux convectif à travers la membrane 3 est toujours largement supérieur à celui à travers la membrane 2. La force de convection s'exerçant sur les particules, dans le cas de la membrane 3, est donc toujours supérieure à celle dans le cas de la membrane 2.

A partir des valeurs du flux de perméat, la résistance des dépôts a pu être calculée au moyen de la loi des résistances en série. La Figure 4-5 représente la variation de la résistance, en fonction du volume filtré, pour chacun des deux types de filtration. L'objectif étant de comparer les résistances des dépôts formés à la surface des deux membranes, la variation de la résistance du dépôt formé sur la membrane 3 a été tracée uniquement pour un volume filtré inférieur à 400 L.m^{-2} .

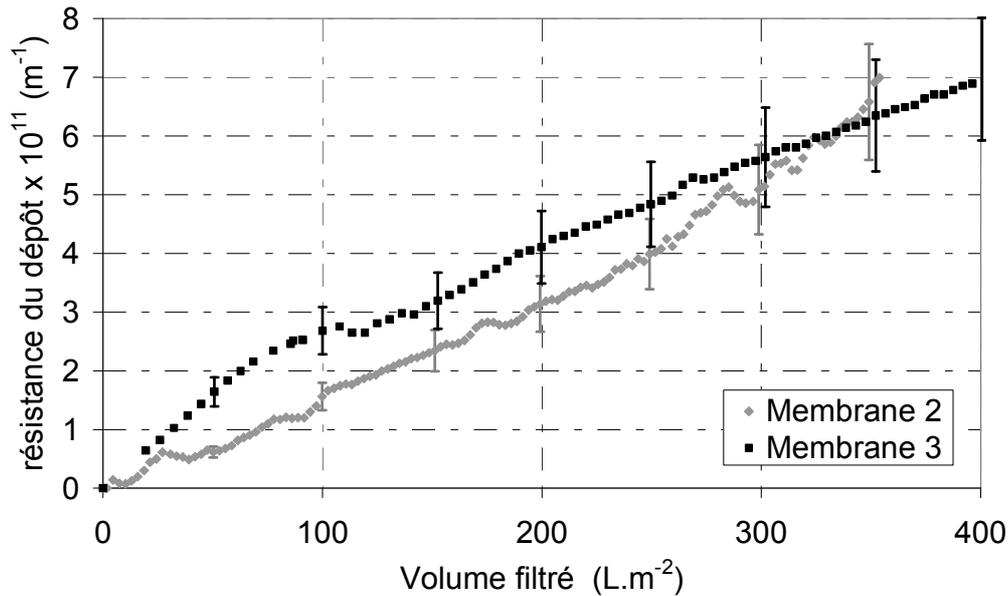


Figure 4-5 : Résistance des dépôts en fonction du volume de suspension de mélamine filtré pour les membranes de type 2 ($LP_0 = 62 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$) et 3 ($LP_0 = 360 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$) (PTM=1bar)

Jusqu'à une valeur du volume filtré de 300 L.m^2 , la résistance du dépôt formé sur la membrane 3, la plus perméable, est supérieure à celle du dépôt formé sur la membrane 2. En fin de filtration, la résistance du dépôt formé sur la membrane 2 tend vers celle du dépôt formé sur la membrane 3. Les dépôts formés à la surface des membranes 2 et 3 ayant des résistances différentes pour une masse particulaire déposée identique, ces résultats tendent à confirmer que leurs propriétés structurales sont différentes.

Notons également que, quels que soient l'expérience de filtration et le volume filtré, la résistance du dépôt est toujours inférieure à celle de la membrane. En effet, la résistance de la membrane est de $5,8.10^{12} \text{ m}^{-1}$ et $1,0.10^{12} \text{ m}^{-1}$ respectivement pour les membranes 2 et 3. En fin de filtration, il existe donc environ un facteur 8 dans le cas de la membrane 2 et 1,4 dans le cas de la membrane 3.

Par ailleurs, pour des conditions hydrodynamiques d'élimination fixées, la réversibilité des dépôts est liée aux propriétés de la couche de particules. La réversibilité des dépôts a donc été étudiée.

Le protocole utilisé pour l'élimination des dépôts est constitué des étapes suivantes :

- (1) phase de relaxation (5 min),
- (2) déconcentration du canal côté alimentation (flush) : circulation à la surface de la membrane et à très faible vitesse d'un volume d'eau ultrapure égal à 10 fois celui du canal (soit 20 mL)
- (3) Si la perméabilité initiale de la membrane n'est pas restaurée après la phase 2 : rétrolavage à l'eau ultrapure à 1,7 bar pendant 30 min.

L'efficacité du nettoyage a ensuite été évaluée en termes de perméabilité récupérée (ratio de la perméabilité après nettoyage sur la perméabilité initiale). Les résultats obtenus sont présentés dans Tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Protocole de nettoyage et efficacité

Membrane	Masse de particule déposée en fin de filtration (g.m^{-2})	protocole de nettoyage	Perméabilité initiale (L_{p0}) ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)	Perméabilité après nettoyage (L_p) ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)	L_p/L_{p0} (%)
2	52	relaxation + flush	62	62	100
3	143	relaxation + flush + rétrolavage	360	262	73

Pour une filtration réalisée par une membrane de type 2, faiblement perméable, la période de relaxation suivie d'un flush est suffisante pour récupérer la totalité de la perméabilité initiale de la membrane. Le dépôt de particules est alors très labile. Dans le cas du dépôt formé sur la membrane 3, l'ajout d'une période de rétrolavage à ce protocole ne permet pas une récupération totale de la perméabilité initiale de la membrane. En effet, un taux de récupération de 73 % est obtenu, indiquant la présence d'un dépôt moins labile que sur la membrane 2. De plus, une récupération de la perméabilité supérieure à 95% est obtenue après élimination manuelle du dépôt. L'éventuelle existence d'un colmatage interne peut donc être écartée. Même si la masse particulaire déposée n'est pas la même à la surface des deux membranes, la nécessité d'utiliser deux protocoles différents afin de nettoyer la membrane colmatée révèle l'existence de dépôts de propriétés différentes. Ce résultat a précédemment été observé par Mendret et al, (Mendret et al., 2007) pour qui deux dépôts de bentonite de structure différente formés à deux flux de convection différents nécessite des durées de rétrolavage différentes.

Le dépôt formé sur la membrane la plus perméable (3) est moins résistant et moins labile que celui formé à la surface de la membrane 2. Ces résultats suggèrent la formation d'un dépôt plus poreux à la surface de la membrane 2 qu'à celle de la membrane 3. L'épaisseur de ces dépôts a été déterminée au moyen des méthodes optique et acoustique. Les résultats obtenus vont maintenant être présentés.

4.1.2.3 Mesure de l'épaisseur des dépôts

L'épaisseur des dépôts a été déterminée, simultanément par les deux méthodes à environ 60 % de la hauteur du canal.

La Figure 4-6, présente, en fonction du volume filtré, l'épaisseur du dépôt formé sur la membrane la plus perméable (membrane 3) déterminée par chacune des deux méthodes. La précision des mesures est de 7 % (avec une incertitude minimum de 3 μm) dans le cas de la méthode optique et de 10 % dans le cas de la méthode acoustique.

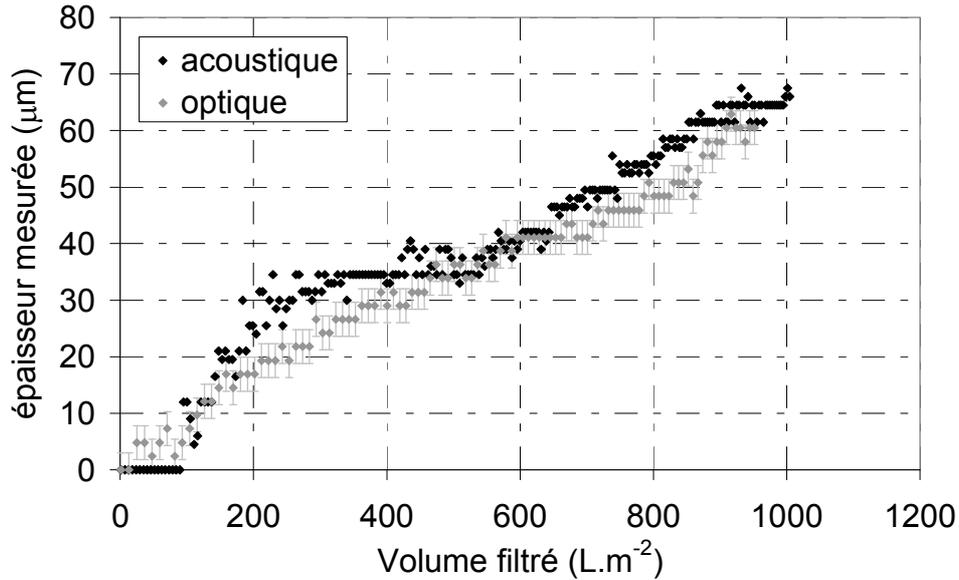


Figure 4-6 : épaisseur du dépôt de mélamine mesurée par les méthodes optique et acoustique, en fonction du volume filtré pour une membrane de type 3 ($LP0 = 360 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) (PTM=1bar)

Les deux méthodes conduisent à la même estimation de l'épaisseur en fonction du volume filtré. Les deux courbes étant obtenues simultanément par les deux méthodes, pendant une unique expérience de filtration, l'épaisseur des dépôts au cours du temps est également la même pour les deux méthodes. En fin de filtration, une masse particulaire déposée de 143 g.m^{-2} ($V = 1000 \text{ L.m}^{-2}$) conduit à un dépôt de $65 \mu\text{m}$.

La variation de l'épaisseur du dépôt à la surface de la membrane 2, la moins perméable, est présentée sur la Figure 4-7.

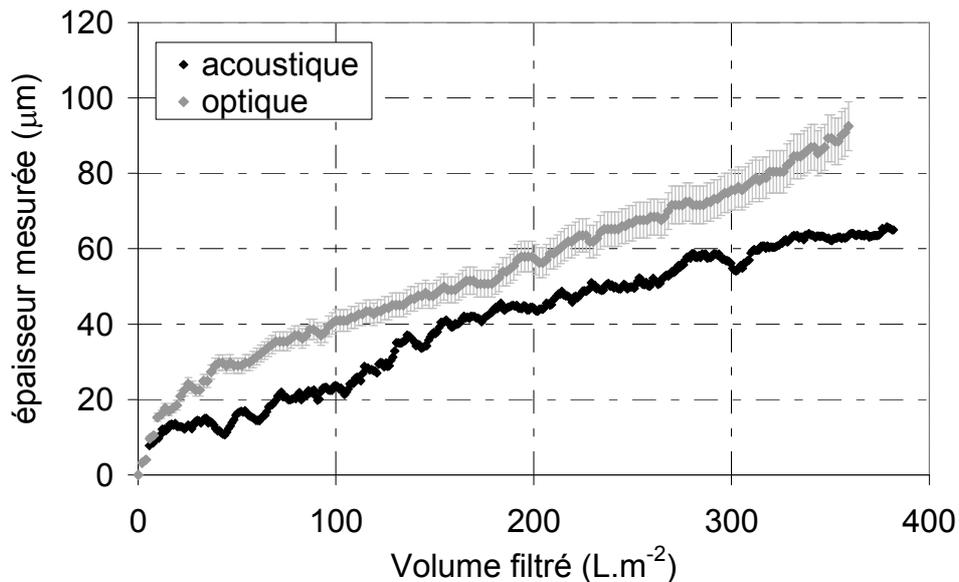


Figure 4-7 : épaisseur du dépôt de mélamine mesurée par les méthodes optique et acoustique, en fonction du volume filtré pour une membrane de type 2 ($LP0 = 62 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) (PTM=1bar)

Dans le cas de la membrane la moins perméable, les deux méthodes conduisent à des estimations différentes des épaisseurs des dépôts. Pour un volume filtré de 350 L.m^{-2} , la méthode optique conduit à une épaisseur de $90 \mu\text{m}$ alors que la méthode acoustique indique une épaisseur de $62 \mu\text{m}$. Par ailleurs, la répétabilité de la présence de cet écart a été vérifiée.

Dans le cas de la membrane de type 3, les épaisseurs de dépôts sont donc identiques alors qu'elles diffèrent dans le cas de la membrane 2. On peut alors se demander pourquoi les épaisseurs données par les deux méthodes peuvent être identiques ou différentes.

Du point de vue des méthodes de mesures, cela signifie que, dans le cas du dépôt constitué à la surface de la membrane 3, la position de l'interface entre suspension et dépôt est positionnée de la même manière pour les deux méthodes (Figure 4-8) et le dépôt est donc considéré de la même façon par la méthode optique et la méthode acoustique.

Dans le cas de la membrane 2, La position de l'interface entre la suspension et le dépôt n'est donc pas la même pour les deux méthodes. Les ondes de nature électromagnétique (laser) et de pression (ultrasons) n'interagissent alors pas à la même profondeur du dépôt. L'onde acoustique pénètre dans une zone poreuse déjà considérée comme un dépôt par la nappe laser (Figure 4-8).

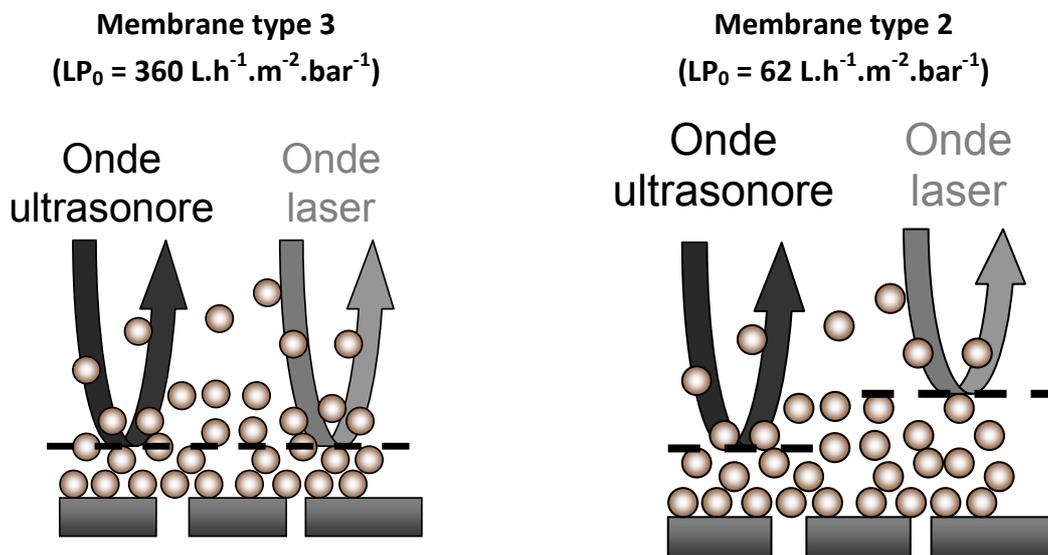


Figure 4-8 : interaction des ondes ultrasonores et laser dans le cas du dépôt formé sur la membrane de type 3 (LP₀ = 360 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹) et celui formé sur la membrane de type 2 (LP₀ = 62 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹)

Une hypothèse pouvant expliquer ce phénomène est que, dans le cas de la membrane de type 2, la réflexion des ondes ait lieu en deux niveaux de porosité différente au sein du dépôt et donc que la différence observée pour les deux essais de filtration soit due à des différences de propriétés structurales des dépôts.

Expérimentalement, le couplage des approches locale et globale permet l'étude de la structure du dépôt. Ainsi, reliée aux épaisseurs de dépôts mesurées, la résistance du dépôt est un outil permettant d'étudier ses propriétés structurales. Pour une masse de particules déposées donnée, supposant une répartition des particules identique sur toute la surface de filtration, plus le dépôt est compact plus il est résistant.

L'étude des propriétés de dépôts formés par des particules simples (sphériques et monodisperses) fera l'objet du chapitre 5. Nous verrons notamment que la filtration de suspensions de particules, pour des conditions dans lesquelles les répartitions particules-particules sont favorisées (faible force ionique, fort potentiel zêta) tend à favoriser une répartition homogène des particules à la surface de la membrane.

Les suspensions de particules utilisées pour les expériences visant à comparer les épaisseurs mesurées par les méthodes optique et acoustique ayant une faible force ionique ($I=8.10^{-5}M$) et les particules étant fortement chargées (45 mV), l'hypothèse de l'homogénéité du dépôt a été considérée valide dans ce cas. Il est donc possible de relier la résistance des dépôts à l'épaisseur mesurée par chacune des méthodes.

La Figure 4-9 représente la variation de la résistance des dépôts formés sur chacune des deux membranes, en fonction des épaisseurs mesurées par les méthodes optique et acoustique.

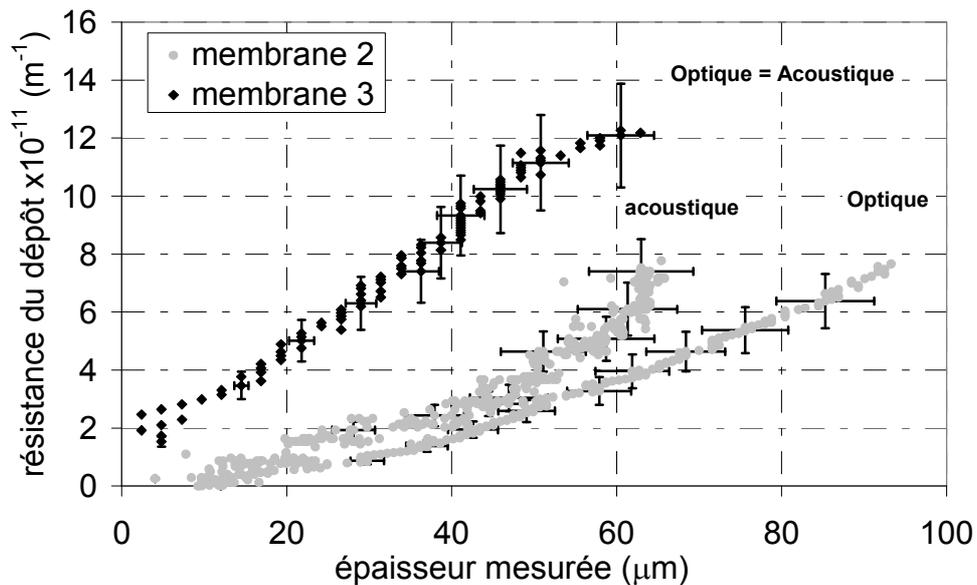


Figure 4-9 : Evolution de la résistance des dépôts formés sur les membranes 2 ($LP0 = 62 L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$) et 3 ($LP0 = 360 L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$), en fonction de leurs épaisseurs déterminées par les méthodes optique et acoustique) (PTM=1bar).

Lors de la filtration sur membrane 2, les deux méthodes n'indiquent pas la même épaisseur. Deux courbes (une par méthode) sont donc nécessaires pour représenter l'évolution de la résistance du dépôt en fonction de son épaisseur. En revanche, pour la membrane 3 les épaisseurs mesurées par les deux méthodes sont les mêmes. L'évolution de la résistance du dépôt en fonction de l'épaisseur déterminée est donc représentée par une unique courbe.

Pour une épaisseur donnée, quelle que soit la méthode de mesure, le dépôt formé sur la membrane 3, la plus perméable, est beaucoup plus résistant que celui formé sur la membrane 2. Les deux dépôts ont donc des porosités différentes. Le dépôt formé sur la membrane 3 est plus compact que celui formé sur la membrane 2. Ces résultats sont en accord avec l'approche par bilan de force et avec la variation des résistances des dépôts au cours de la filtration (Figure 4-5).

4.1.2.4 Synthèse et discussion

Des dépôts de propriétés différentes ont été constitués par filtration de suspensions particulaires modèles sur deux membranes de perméabilité différentes et leurs épaisseurs déterminées simultanément par les méthodes optique et acoustique.

Il a été montré que, dans le cas d'un dépôt compact et peu labile formé sur la membrane la plus perméable, les méthodes optique et acoustique conduisent aux mêmes estimations des épaisseurs.

Dans le cas de la membrane la moins perméable, le dépôt est plus poreux et très labile. Ces caractéristiques sont celle d'un dépôt possédant un important gradient de porosité. Dans ce cas, les épaisseurs obtenues par les deux méthodes sont différentes. Les méthodes permettent alors d'obtenir des informations sur l'épaisseur du dépôt à deux niveaux de porosité différents dans sa hauteur. La nature de l'interaction entre les particules et une onde électromagnétique (générée par le laser) ou de pression (onde ultrasonore) est donc fortement liée à la structure du dépôt de particules.

La position de l'interface suspension/dépôt, considérée par les deux méthodes, est donc fonction des propriétés structurelles du dépôt. Ainsi, dans le cas d'une interface poreuse, les ondes électromagnétique et de pression pénètrent le dépôt particulaire à deux profondeurs différentes alors qu'elles sont réfléchies à la même interface dans le cas d'un dépôt moins poreux.

Ces deux outils sont donc complémentaires pour étudier les propriétés locales des dépôts formés en filtration. L'utilisation simultanée des deux méthodes permet d'évaluer la compacité d'un dépôt : si l'épaisseur obtenue par les deux méthodes est la même, alors le dépôt est peu poreux. En revanche, l'existence d'un écart entre les deux mesures indique une structure plus poreuse. L'utilisation conjointe de ces deux méthodes pourrait alors permettre d'obtenir des informations complémentaires en deux positions de la hauteur du dépôt, au niveau d'une couche plus dense de particules (moins poreuse) par la méthode acoustique et, dans une zone plus poreuse (dépôt mou avec interface floue) par la méthode optique.

Ainsi, par exemple, en représentant l'épaisseur du dépôt déterminée par la méthode acoustique divisée par celle obtenue par la méthode optique il est possible de déterminer la part relative occupée par les couches les plus denses au sein du dépôt (Équation 4-1) ; La variation, durant la filtration, de la proportion des couches denses au sein du dépôt est représentée Figure 4-10.

$$\frac{e_{d,compacte}}{e_{d,totale}} = \frac{e_{d,acoustique}}{e_{d,optique}} \quad \text{Équation 4-1}$$

Avec :

- $e_{d,compacte}$ l'épaisseur des couches denses du dépôt (m)
- $e_{d,total}$ l'épaisseur totale du dépôt (m)
- $e_{d,acoustique}$ l'épaisseur déterminée par la méthode acoustique (m)
- $e_{d,optique}$ l'épaisseur déterminée par la méthode optique (m)

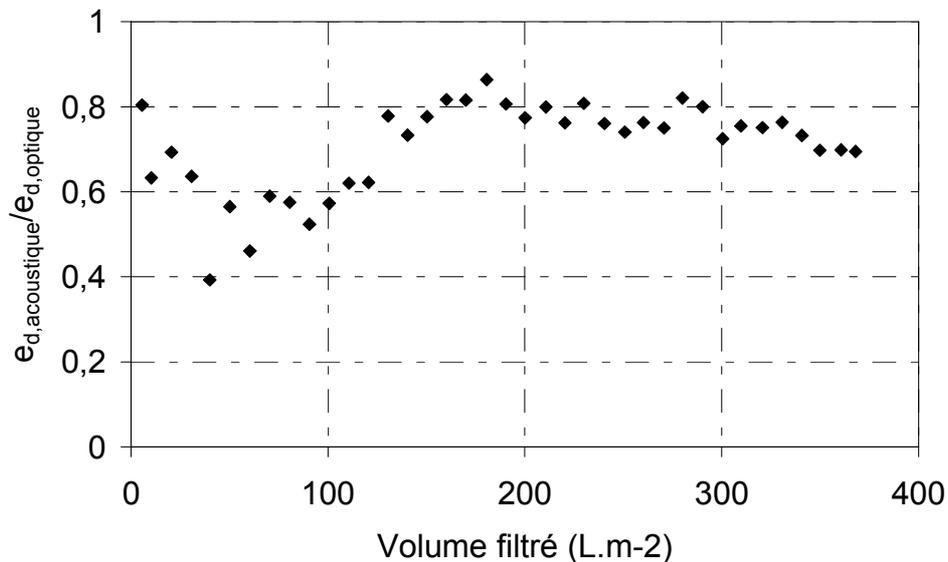


Figure 4-10 : Evaluation du ratio entre les épaisseurs acoustique et optique en fonction du volume de suspension filtrée par la membrane de type 2 (LP0 = 62 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹)

Nous pouvons ainsi observer que la part du dépôt constitué par les couches les plus denses n'est pas constante au cours de la filtration. Ainsi, jusqu'à un volume filtré de 120 L.m⁻² les couches les plus denses du dépôt représentent environ 60 % de l'épaisseur totale du dépôt. En revanche, pour un volume filtré supérieur, ces couches représentent une part plus importante du dépôt (de l'ordre de 80 %).

Le couplage de ces méthodes, dans le cas des dépôts les plus poreux, pourrait donc nous renseigner sur d'éventuelles restructurations des couches les plus poreuses des dépôts en couches plus denses.

Par la suite, la méthode optique sera utilisée pour la caractérisation de dépôts de particules formés sous différentes conditions opératoires (chapitre 5).

D'autre part, nous pouvons également nous poser la question de la potentialité de l'application de telles méthodes pour la caractérisation de dépôts complexes formés lors de la filtration de biofluides tels que ceux issus de stations de traitement des eaux résiduaires urbaines. Le paragraphe suivant traite donc des potentialités de la méthode optique pour la caractérisation de tels dépôts.

4.2 Application des méthodes optique et acoustique à la mesure de dépôts formés lors de fluides réels

L'objectif de cette section est de déterminer la faisabilité de l'application des méthodes optique et acoustique à la caractérisation de dépôts formés lors de la filtration de fluides complexes de différentes natures : surnageant de boues, mélange de surnageant de boues et de particules de mélamine et enfin boues. Pour cela, des essais de filtration de ces différents fluides ont été réalisés.

En ce qui concerne l'utilisation de la méthode acoustique, les essais se sont révélés non concluants. Néanmoins, ceci est probablement dû à des raisons techniques liées à l'émission (réglages du générateur), à l'acquisition des signaux acoustiques et à leur traitement plutôt qu'à une impossibilité de la mesure. Des travaux de développements supplémentaires sont donc nécessaires afin d'utiliser cette méthode pour la caractérisation des dépôts formés lors de la filtration de biofluides complexes.

Concernant la méthode optique LSGI, le Tableau 4-3 récapitule la faisabilité de la mesure d'épaisseur des dépôts lors de la filtration des différents fluides.

Tableau 4-3 : faisabilité de la mesure de l'épaisseur des dépôts formés lors de la filtration de différents fluides complexes (membrane type 4, sauf boues diluées membrane type 5)

Fluide	Matière en suspension (g.L ⁻¹)	Chute de flux (%)	COT alim (mg.L ⁻¹)	COT perm (mg.L ⁻¹)	Images nappe laser exploitables ?	Cause de la non exploitabilité
surnageant	< seuil de quantification	63	5,5	4,5	non	épaisseur nulle durant toute la filtration
Mélange surnageant-mélamine	0,14	69	5,0	4,2	oui	-
Boues diluées	1,0	98	-	-	oui	-
Boues	7,5	90	-	-	non	suspension trop turbide

Lors de la filtration du surnageant, un gel constitué de composés organiques est susceptible de se former à la surface de la membrane. Une chute de flux de l'ordre de 60 % est observée pour un volume filtré de 250 L.m^{-2} . Les images de la nappe laser acquises durant la filtration sont de bonne qualité. Cependant, l'analyse des images conduit à la conclusion d'une absence de dépôt (épaisseur nulle) pour la totalité de la durée de la filtration. Deux hypothèses sont possibles afin d'expliquer ce phénomène.

D'une part, la quantité de matière déposée peut être insuffisante pour former un gel d'épaisseur supérieure à la résolution de la méthode ($3 \mu\text{m}$). En effet, la teneur en matière organique dans le surnageant est bien inférieure à la concentration en particules au sein des suspensions particulières filtrées précédemment (de l'ordre du milligramme par litre contre une centaine dans le cas des suspensions de mélamine). De plus, la rétention de la membrane vis-à-vis des composés organiques du surnageant est partielle (de l'ordre de 20 %) alors qu'elle était totale dans le cas des particules.

D'autre part, il est possible que le gel formé à la surface de la membrane ne reflète pas la nappe laser. En effet, les gels formés en filtration de matière organique sont fortement hydratés. Ainsi, la nappe laser est susceptible de passer à travers le gel et de se refléter uniquement à la surface de la membrane.

Une observation au microscope électronique à balayage n'a pas permis de conclure quant à la présence (ou non) d'un dépôt suffisamment épais à la surface de la membrane. En effet, seuls différents amas de matière organique sont observés et la membrane n'est pas complètement recouverte. Néanmoins, un éventuel gel a pu être diminué ou déstructuré pendant le prélèvement et la préparation de l'échantillon pour l'observation au MEB (déshydratation de l'échantillon).

Par conséquent, il apparaît difficile de conclure quant à la raison de la mesure nulle d'épaisseur de dépôt et la faisabilité de la mesure pour des surnageants de BAM.

Dans le cas de la filtration du mélange de particules de mélamine et de surnageant de BAM, un dépôt est mesurable. Pour un volume filtré de 250 L.m^{-2} et une concentration en particules de $0,143 \text{ mg.L}^{-1}$, l'épaisseur finale des dépôts obtenus varie entre 40 et $60 \mu\text{m}$ suivant la PTM (0,5-1bar). Les courbes seront présentées ultérieurement (paragraphe 6.1.3). La méthode optique permet donc la détermination de l'épaisseur de dépôts mixtes composés de particules et de substances organiques.

La capacité de la méthode optique à déterminer l'épaisseur de dépôts de floccs biologiques a également été déterminée.

La mesure de l'épaisseur de dépôts formés par des boues n'a pas été possible. En effet, les boues présentent une turbidité trop importante ne permettant pas à la nappe laser d'atteindre la surface de la membrane. Néanmoins, la dilution des boues (au moyen de surnageant) afin d'obtenir une teneur en MES de l'ordre de 1 g.L^{-1} permet d'obtenir des images exploitables et de déterminer l'épaisseur du dépôt formé durant la croissance du dépôt.

La concentration maximale en floccs permettant l'exploitation des images est estimée à environ 2 g.L^{-1} . Cependant, cette valeur de la teneur en MES n'apparaît pas être une limite

fixe mais est susceptible de varier avec les propriétés de la boue (taille et structure des floccs, opacité du surnageant...).

4.3 Conclusion

Les méthodes optique (LSGI) et acoustique (UTDR) permettent la mesure *in-situ*, de façon non intrusive et à l'échelle locale des épaisseurs des dépôts formés en filtration. L'objectif de ce chapitre était de comparer les épaisseurs déterminées par ces deux méthodes, lors de leur utilisation simultanée sur la même cellule de filtration. Pour cela, l'épaisseur de dépôts de particules de mélamine formés sous différentes conditions opératoires a été déterminée.

Les résultats ont montré que, dans le cas d'un dépôt peu poreux, les deux méthodes conduisent à la même épaisseur de dépôt. Cependant, dans le cas d'un dépôt plus poreux, les épaisseurs mesurées diffèrent. Les ondes électromagnétique (laser) et de pression (ultrasons) n'interagissent donc pas à la même profondeur du dépôt. L'onde acoustique pénètre dans une zone poreuse déjà considérée comme un dépôt par la nappe laser. Dans ce cas, l'utilisation conjointe des deux méthodes permet donc l'obtention d'informations complémentaires à deux niveaux de profondeur au sein du dépôt : la méthode acoustique renseigne sur les zones les plus denses du dépôt alors que la méthode optique permet la caractérisation des zones les plus poreuses. Ainsi, il peut également être évalué la part relative des couches les plus denses et les plus poreuses au sein de l'épaisseur totale du dépôt.

Ces résultats soulignent également la nature non homogène des dépôts formés en filtration membranaire. Ainsi, les dépôts formés sont généralement constitués de différentes zones de porosités variables. Les zones les plus proches de la membrane étant denses et celles les plus éloignées plus poreuses (ou diffuses). L'influence des conditions opératoires de filtration sur ces différentes zones sera étudiée au chapitre 5.

L'utilisation de l'une ou l'autre des méthodes dépend donc du type d'information souhaité par l'utilisateur. Le Tableau 4-4 récapitule l'utilisation qui peut être fait des deux méthodes.

Tableau 4-4 : méthode optique et méthode acoustique : quelle méthode pour quelle utilisation?

Information sur la porosité	optique et acoustique : existence d'écarts ou non
Epaisseur d'un dépôt compact	optique ou acoustique
Epaisseur d'un dépôt fortement poreux	optique et acoustique : caractéristiques du dépôt à deux niveaux de porosité différents
Proportion des couches les plus compactes et les plus poreuses au sein du dépôt	optique et acoustique

Nous avons également mis en évidence que la méthode optique permet la détermination *in-situ* et non intrusive de l'épaisseur locale de dépôts formés par des suspensions de floccs biologiques. Néanmoins, la méthode est limitée à l'étude de suspensions peu concentrées ($MES < 2 \text{ g.L}^{-1}$). En effet, au-delà, la turbidité de la suspension est trop importante et la nappe laser ne parvient plus à la surface du dépôt. Afin de pouvoir travailler avec des suspensions plus concentrées en MES, il serait donc intéressant de pouvoir tester l'application d'un laser de plus haute puissance.

Dans le cas d'un surnageant de BAM seul, il n'a pas été possible dans les conditions utilisées (échelle de temps, masse déposée) de mesurer l'épaisseur de dépôts. En revanche, il est possible de mesurer l'épaisseur de dépôts mixtes constitués lors de la filtration d'un mélange de surnageant et des particules.

L'application de la méthode optique est alors à rapprocher de celle de l'observation directe (DO) pour laquelle les mêmes contraintes existent. Afin de pallier à ce problème, les auteurs travaillent alors avec des suspensions synthétiques mixtes incluant des polysaccharides et des particules (Le-Clech et al., 2007; Ye et al., 2011) et aucune étude ne porte sur l'application aux fluides réels.

Dans le cadre de cette étude, la méthode optique a été utilisée afin d'étudier l'influence de l'ajout de particules au sein des biofluides issus de BAM sur la structure des dépôts formés.

Par ailleurs, dans le cadre de ces travaux, l'application de la méthode ultrasonore aux biofluides n'a pas donné de résultats satisfaisant. Cependant, il apparaîtrait intéressant de poursuivre les travaux en ce sens. En effet, il a précédemment été mis en évidence que cette méthode permet la caractérisation de dépôts de composés organiques tels que des protéines (Li et al., 2006). Néanmoins, compte tenu de leur forte teneur en eau et donc de leur faible réflectance acoustique, la détection des dépôts formés au sein des BAM pourrait s'avérer complexe par le traitement du signal en domaine temporel (UTDR). Cependant, l'application d'un traitement en domaine fréquentiel (UFDR), à partir de la transformée de Fourier des données obtenues en domaine temporel, pourrait permettre une meilleure détection des dépôts. Ce n'est alors plus le temps de vol des échos qui est analysé mais la puissance réfléchi par la surface analysée. Ainsi, la croissance d'un dépôt à la surface d'une membrane induit une variation de la puissance réfléchi au cours du temps. Ce traitement du signal a précédemment été appliqué afin de suivre la croissance d'un biofilm à la surface de membranes de microfiltration (Kujundzic et al., 2007). Néanmoins, un important travail reste nécessaire afin de pouvoir tirer des informations quantitatives concernant la structure de dépôts complexes à partir des données obtenues.

L'objectif général de cette étude concerne la caractérisation des propriétés structurelles des dépôts formés durant la filtration de fluides complexes tels que les biofluides. Par conséquent, dans la suite de cette étude, seule la LSGI sera utilisée.

Chapitre. 5 : Structure de dépôts de particules modèles

5 Structure de dépôts de particules modèles

La revue bibliographique a montré que la structuration des dépôts est la conséquence de différentes forces hydrodynamiques s'exerçant sur les particules et d'interactions interparticulaires. Dans cette synthèse, il a également été montré que la répartition des propriétés structurelles du dépôt peut ne pas être homogène le long de son épaisseur et à la surface de la membrane. De plus, la raison de l'apparition de ces hétérogénéités reste assez méconnue.

L'objectif de ce chapitre est donc d'apporter une contribution à l'étude des mécanismes conduisant à la structuration des dépôts particulaires et en particulier à l'apparition de ces hétérogénéités de dépôt. Pour cela le cas de dépôts formés lors de la filtration frontale d'une suspension de particules modèles (sphériques et monodisperses) au sein d'un canal confiné a été étudié.

Dans notre cas d'étude, se caractérisant par une faible vitesse longitudinale et un faible diamètre de particule (500 nm), la principale force hydrodynamique contribuant à la structuration du dépôt est la force convective vers la membrane. En effet, les forces liées au cisaillement du fluide sur le dépôt ou encore les effets d'inertie sont négligeables (voir section **1.3**). Cette force est engendrée par la convection du liquide à travers la membrane sous l'effet de la pression. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'influence du flux convectif et des interactions particule-particule sur la structure des dépôts formés. Ces dernières seront évaluées en faisant varier la nature des particules (matériau, charge) et la chimie de la suspension (force ionique).

La structure des dépôts sera caractérisée en couplant une approche globale à partir des performances de filtration (suivi du flux de perméat) et la mesure des épaisseurs locales des dépôts au moyen de la méthode optique LSGI. Une attention particulière sera portée aux variations temporelles des propriétés structurelles des dépôts (au sein de leur épaisseur) et aux variations spatiales le long du canal de filtration.

5.1 Influence du flux de convection à travers la membrane sur les propriétés structurales des dépôts.

Le flux convectif à travers la membrane est l'un des paramètres susceptibles d'influencer la structure des dépôts formés en filtration. D'un point de vue macroscopique, si les particules sont totalement retenues par la membrane, faire varier le flux convectif revient à faire varier la quantité de particules déposées à la surface de la membrane par unité de temps. Cela correspond donc à faire varier la vitesse de déposition des particules. A l'échelle microscopique cela correspond à modifier la valeur de la force convective s'exerçant sur les particules à la surface de la membrane. L'influence du flux convectif d'eau à travers la membrane sur la structure du dépôt a donc été étudiée.

Afin de faire varier le flux de convection, deux approches expérimentales différentes peuvent être adoptées. Ainsi, il est possible de travailler :

- à même PTM avec différentes membranes de même matériau et de perméabilités initiales différentes
- avec une seule membrane et différentes PTM.

Ces deux approches ont été utilisées afin de pallier aux contraintes d'approvisionnement en membranes. Les résultats obtenus vont être présentés. Nous nous focaliserons dans un premier temps sur la structure locale des dépôts, puis le lien avec les performances de filtration sera réalisé.

5.1.1 Influence de la perméabilité initiale de la membrane

La première méthode utilisée pour l'influence du flux convectif sur la structure des dépôts consiste à travailler à une PTM constante et avec différentes membranes de même matériau (PES) mais de perméabilités différentes.

Ainsi, une membrane de diamètre moyen de pores de 0,1 μm (membrane 1 : $190 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et deux membranes de diamètre moyen de pores de 0,01 μm ont été utilisées : l'une de faible perméabilité (membrane 2 : $60 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et l'autre de plus forte perméabilité (membrane 3 : $360 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$). La suspension filtrée est constituée de particules de mélamine ($C_v=9,5.10^{-5} \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$ soit $0,14 \text{ g.L}^{-1}$, $I=0,8.10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}=4,5$).

La PTM de filtration a été fixée à 1 bar. En début de filtration, le flux de perméat est donc de $190 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ dans le cas de la membrane 1, de $60 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour la membrane 2 et de $360 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour la membrane 3.

Lors de la filtration de la suspension de mélamine par la membrane de type 1 le flux décroît de 190 à $138 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (chute de flux de 27 %) pour un volume filtré de 310 L.m^{-2} . Pour le même volume filtré par la membrane 2 le flux passe d'une valeur initiale de $60 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à

une valeur finale de $54 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (chute de flux de 10 %). Dans le cas de la membrane de type 3, la chute de flux est de 28%, soit une valeur de flux finale de $259 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

L'épaisseur locale des dépôts formés durant la filtration a été déterminée, au cours du temps, par la méthode optique. La mesure a été réalisée, en un point, à proximité du milieu du canal de filtration à $x/L = 0,60$. La variation de l'épaisseur durant la filtration est représentée Figure 5-1. Pour plus de lisibilité les barres d'erreurs ne sont pas représentées. La précision de la mesure est de 8 %.

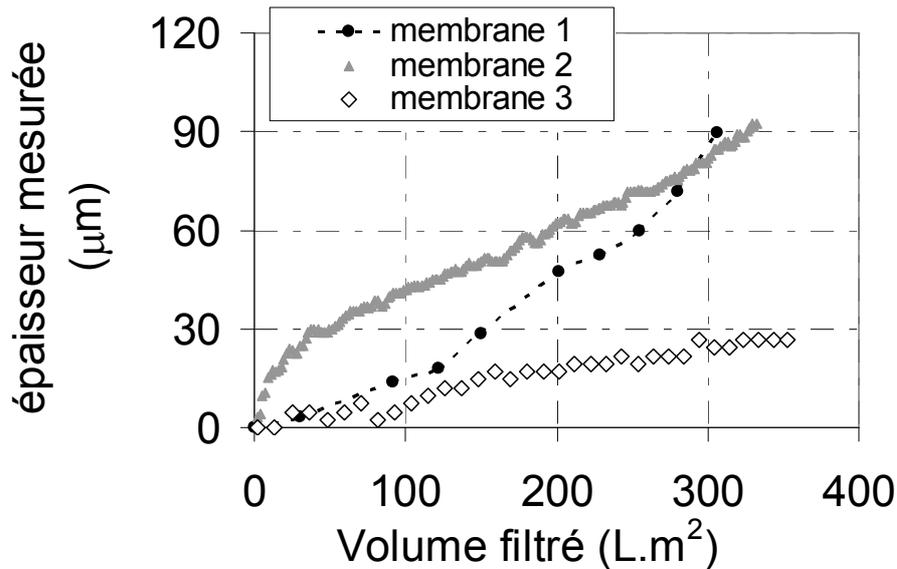


Figure 5-1 : Variation de l'épaisseur mesurée ($x/L=0,6$) des dépôts en fonction du volume filtré lors de la filtration d'une suspension de mélamine sur les membranes 1 ($LP_0 = 190 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$), 2 ($LP_0 = 60 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et 3 ($LP_0 = 360 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) à une PTM de 1 bar

Les dépôts formés à la surface des membranes 2 et 3 ont des épaisseurs très différentes. Ces membranes ayant le même diamètre de pore mais des perméabilités très différentes, ces résultats indiquent, dans ces conditions, c'est la perméabilité de la membrane qui est responsable de la structure des dépôts et non le diamètre des pores.

En fin de filtration, les dépôts formés sur les membranes 1 et 2 présentent une épaisseur proche. Ainsi, pour un volume filtré de 310 L.m^2 l'épaisseur du dépôt sur la membrane 1 est de $89 \mu\text{m}$ contre $85 \mu\text{m}$ pour celui formé sur la membrane 2. Cependant, les profils de croissances du dépôt au cours du temps sont très différents. A la surface de la membrane la membrane 1, le dépôt croît dans un premier temps relativement lentement : $30 \mu\text{m}$ pour environ 150 L.m^2 . La croissance est ensuite légèrement plus rapide : l'épaisseur augmente de $40 \mu\text{m}$ supplémentaires entre 200 et 310 L.m^2 . Dans le cas de la membrane membrane 2, le dépôt croît de manière importante pour les premiers litres de perméat récoltés par mètre carré, puis de manière plus lente ensuite. Ainsi, pour un volume de perméat filtré de 50 L.m^2 , son épaisseur est de $30 \mu\text{m}$ alors qu'une épaisseur de $60 \mu\text{m}$ est atteinte uniquement pour un volume filtré d'environ 200 L.m^2 .

Dans le cas de la membrane 3, la croissance du dépôt est d'abord lente : 5 μm pour un volume filtré de 100 L.m^{-2} . Par la suite la croissance est plus rapide pour atteindre une épaisseur de 27 μm pour un volume filtré de 300 L.m^{-2} .

La LSGI permet donc de mettre en évidence que l'épaisseur des dépôts ne dépend pas seulement de la quantité de matière déposée à la surface de la membrane mais également de la vitesse de dépôt des particules.

5.1.2 Influence de la PTM sur la structure des dépôts pour une membrane donnée

La suspension de mélamine a été filtrée à 0,5 et 1 bar sur des membranes de type 1 (diamètre moyen de pore 0,1 μm) et à 0,5 et 0,7 bar sur des membranes de type 3 (diamètre moyen de pore 0,01 μm et seuil de coupure 100 kDa). Ces deux membranes sont constituées du même matériau (PES) mais possèdent des perméabilités légèrement différentes (environ 185 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ à 20°C pour la membrane 1 et 250 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ à 20°C pour la membrane 3).

Lors de la filtration de la suspension de mélamine par la membrane de type 1, le flux de perméat initial est de 190 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à 1 bar et d'environ 90 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à une PTM de 0,5 bar. Pour les deux PTM, la chute de flux observée lors de la filtration de 310 L.m^{-2} est d'environ 25 % soit des valeurs de flux final respectivement d'environ 140 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et 68 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ respectivement. La Figure 5-2 représente la variation de l'épaisseur des dépôts (mesurée en $x/L = 0,60$), en fonction du volume filtré, lors de ces deux essais de filtration. Notons que la courbe représentant la croissance du dépôt à 1 bar correspond à la même expérience que celle présentée Figure 5-1.

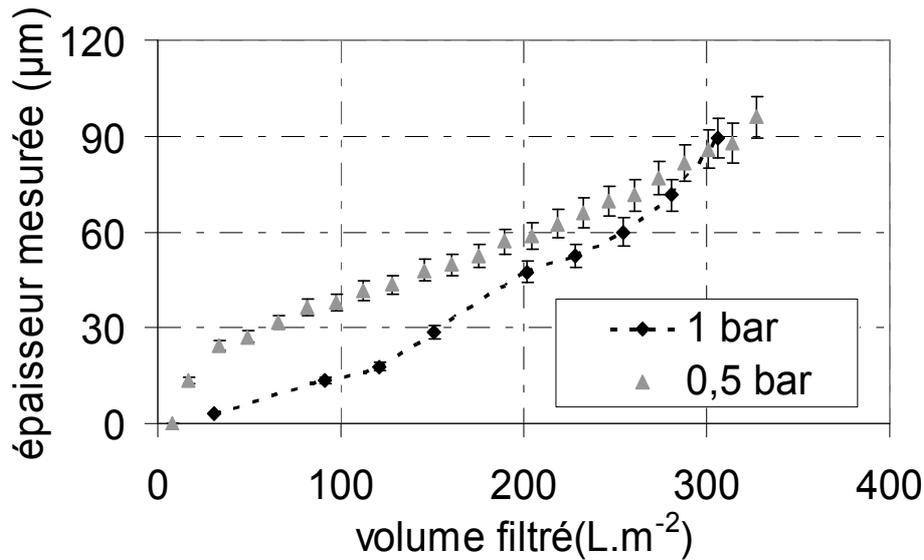


Figure 5-2 : Variation de l'épaisseur mesurée ($x/L=0,6$) des dépôts en fonction du volume filtré lors de la filtration d'une suspension de mélamine sur membrane 1 à PTM=1 bar ($LP_0 = 190 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et 0,5 bar ($LP_0 = 175 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)

Comme mis en évidence précédemment, quelle que soit la PTM, la croissance des dépôts, déterminée en un point, n'est pas linéaire. La cinétique de croissance (de/dV) n'est donc pas constante durant la filtration.

En effet, pour une PTM de 1 bar, la croissance du dépôt est plus rapide en fin de filtration qu'en début et donc la cinétique de croissance augmente au cours de la filtration.

Pour une PTM de 0,5 bar, le dépôt croît de manière importante en début de filtration. Ainsi, pour un volume filtré de 30 L.m^{-2} , le dépôt a une épaisseur de $25 \mu\text{m}$. Ensuite, pour doubler l'épaisseur du dépôt ($50 \mu\text{m}$) il est nécessaire de filtrer environ 100 L.m^{-2} supplémentaires. Le dépôt croît donc de manière moins importante qu'au début de la filtration. La cinétique de croissance diminue donc au cours du temps pour une PTM de 0,5 bar.

Le profil de croissance obtenu ici avec une membrane perméable (type 1) et une faible PTM présente la même allure que celui observé précédemment lors de la filtration de la suspension sur la membrane de type 2 (faible perméabilité) à 1 bar (plus forte pression) (Figure 5-1).

La suspension de particules de mélamine a également été filtrée sur membrane de type 3 ($LP_0=250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) à des PTM de 0,5 et 0,7 bar. Notons que la courbe présentée précédemment pour une membrane de type 3 et une PTM de 1 bar n'a pas été représenté. En effet, la membrane utilisée provenant d'un autre lot sa perméabilité est trop importante ($LP_0=250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) ne permettant pas une comparaison précise des résultats.

Lors de la filtration à 0,5 bar, le flux initial est de $125 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et le flux final, pour 450 L.m^{-2} de suspension filtré, de $70 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. A PTM=0,7 bar, le flux passe d'une valeur initiale de $180 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à une valeur finale de $95 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Durant la filtration, l'épaisseur locale des dépôts formés a été mesurée à proximité du milieu du canal de filtration ($x/L=0,60$). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5-3.

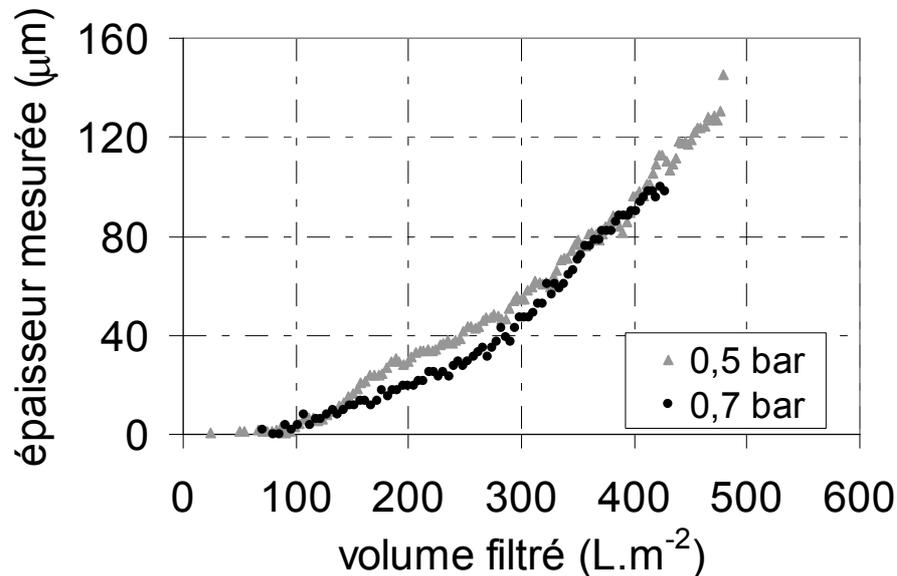


Figure 5-3 : Variation de l'épaisseur mesurée des dépôts en fonction du volume filtré lors de la filtration d'une suspension de mélamine sur une membrane de type 3 à PTM=0,5 bar ($Lp0=250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et PTM=0,7 bar ($Lp0=257 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)

Quelle que soit la PTM, les dépôts ont une épaisseur proche pendant toute la durée de la filtration. De plus, comme précédemment, en ce point, la croissance des dépôts n'est pas linéaire avec le volume filtré.

Quelle que soit la PTM, trois zones distinctes peuvent être identifiées. Pour un volume filtré inférieur à 150 L.m^{-2} , l'épaisseur du dépôt est faible ($16 \mu\text{m}$). Entre 150 et 300 L.m^{-2} de perméat récolté, les dépôts croissent d'environ $35 \mu\text{m}$, pour atteindre une épaisseur d'environ $50 \mu\text{m}$. Enfin, une épaisseur d'environ $100 \mu\text{m}$ est atteinte pour un volume filtré $430 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

En cette position du canal ($x/L=0,6$), quelle que soit la PTM, la croissance du dépôt est donc d'abord lente puis plus rapide.

5.1.3 Croissance et structuration des dépôts

Il a été montré que, quel que soit le flux convectif et la méthode utilisée pour le faire varier, la croissance des dépôts n'est pas linéaire avec le volume filtré.

En effet, lors de la filtration de suspension de particules de mélamine, deux types de profils de croissance (en $x/L=0,6$) ont pu être observés en fonction de la valeur du flux convectif initial à travers la membrane.

Pour un flux de perméat initial inférieur ou égal à $90 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ la croissance est rapide lors des premiers instants de la filtration et plus lente ensuite. Pour les filtrations dont le flux

initial est supérieur ou égal à $125 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, le dépôt croît dans un premier temps de manière lente. Ensuite, la cinétique de croissance (de/dV) est plus rapide. Les allures de ces deux profils de croissance sont représentées sur la Figure 5-4. Par ailleurs, l'existence de ces profils semble indépendante du diamètre moyen des pores de la membrane.

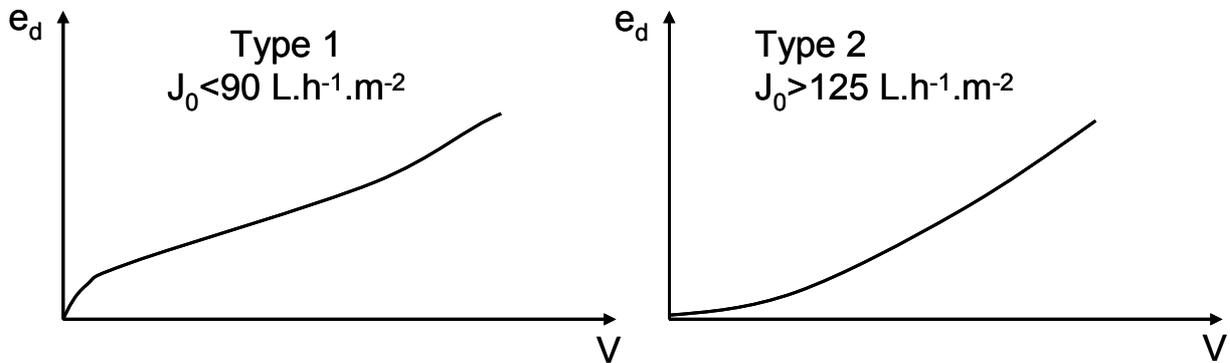


Figure 5-4 : profils de croissance des dépôts observés en $x/L=0,6$, lors de la filtration d'une suspension de mélamine ($C_v=9 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$), pour différent flux de perméat initiaux : type 1 pour $J < 90 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et type 2 pour $J > 125 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Il a été montré précédemment (voir section 2.1.1.1.B) que, dans nos conditions opératoires, le flux de perméat pouvait être considéré comme étant identique aux différents points de la surface de la membrane. Par conséquent, pour les différentes valeurs de flux initiaux considérés, l'existence de ces deux profils, n'est pas liée à une répartition différente du flux de perméat à la surface membrane.

Les deux profils de croissance observés peuvent avoir deux origines. Ils peuvent être dus à une variabilité spatiale des propriétés structurales du dépôt (le long de la surface de la membrane) et/ou à l'existence d'une variation des propriétés structurales sur la hauteur des dépôts. Afin d'apporter des éléments de réponse, la répartition spatiale des dépôts formés à la surface de la membrane a été étudiée.

Le dispositif expérimental développé pendant cette thèse permet la mesure de l'épaisseur des dépôts en différentes positions de la longueur du canal. Lors de la filtration de la suspension de mélamine par la membrane 1, à 0,5 et 1 bar, l'épaisseur du dépôt a été mesurée en bas ($x/L=0,15$) et au milieu du canal de filtration ($x/L=0,6$). Les épaisseurs de dépôt mesurées aux deux positions sont représentées Figure 5-5. Les valeurs obtenues au milieu du canal sont celles qui ont été présentés précédemment.

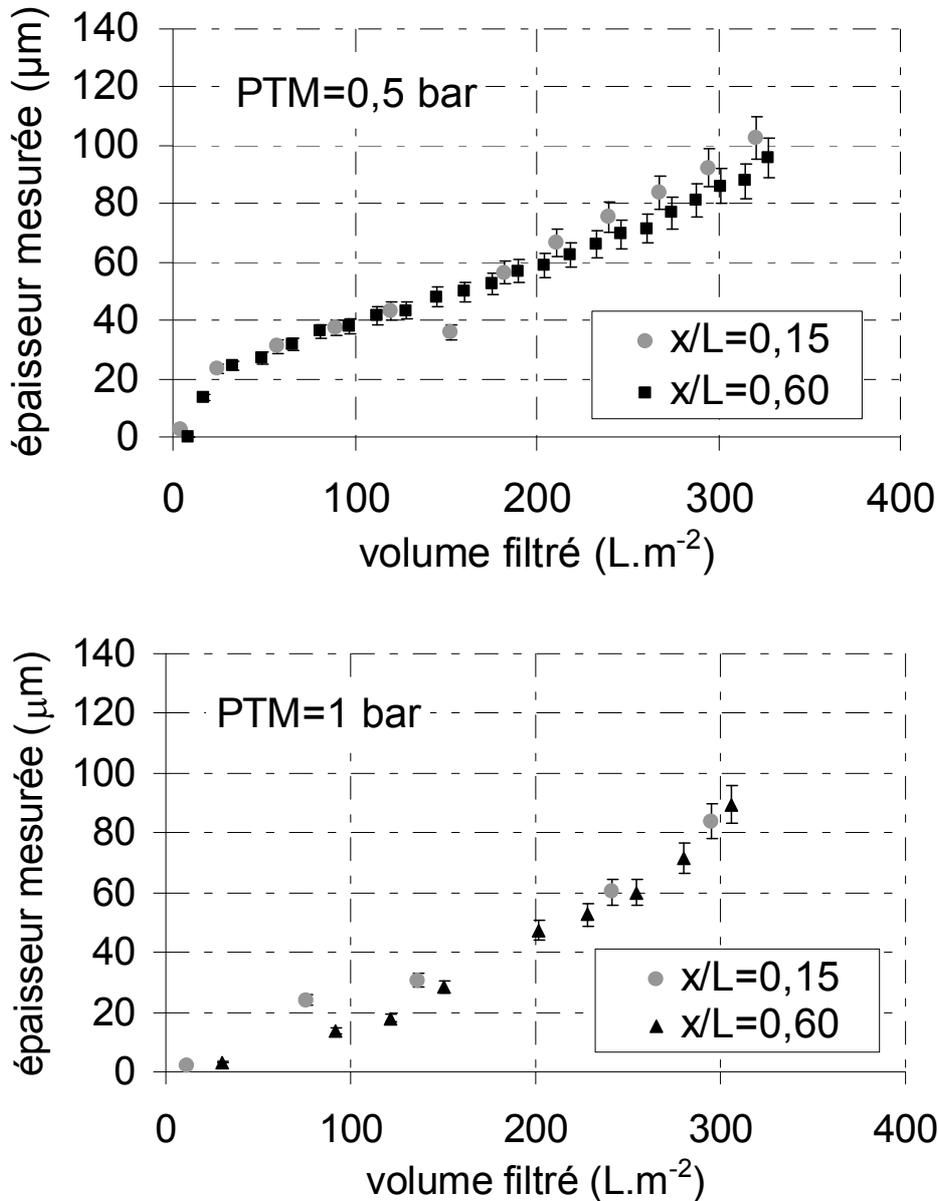


Figure 5-5 Influence de la position longitudinale dans le canal ($x/L=0,15$ et $x/L=0,60$) sur l'épaisseur du dépôt en fonction du volume filtré lors de la filtration d'une suspension de mélamine sur membrane 1 à $\text{PTM}=0,5 \text{ bar}$ ($\text{LP0} = 175 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$) et 1 bar ($\text{LP0} = 190 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$).

Quelle que soit la PTM de filtration, nous observons que l'épaisseur du dépôt est identique aux deux positions. Pour une suspension de particules de mélamine (potentiel zêta 45 mV) de faible force ionique ($8\cdot 10^{-5}\text{M}$), le dépôt formé sur une membrane de type 1 présente une épaisseur constante le long du canal de filtration pour les deux vitesses de perméation testées. Cela est cohérent avec l'analyse de l'hydrodynamique de la cellule pour laquelle il a été montré que l'apport en particules à la surface de la membrane était identique, à l'instant initial, en tout point de la longueur du canal de filtration.

Supposant que l'épaisseur du dépôt soit la même en tout autre point de la longueur du canal, la non linéarité de la croissance du dépôt avec le volume filtré indique l'existence

d'une variation des propriétés structurales des dépôts au sein de leur épaisseur (donc au cours de la filtration) (Équation 2-7).

Afin de quantifier les variations des propriétés structurales au sein de l'épaisseur des dépôts, leur cinétique de croissance et leur porosité locale ont été calculées sur différentes portions d'épaisseur de dépôts.

La cinétique de croissance est définie comme la dérivée de l'épaisseur du dépôt par rapport au volume filtré (de_d/dV). Elle caractérise l'accroissement du dépôt par unité de volume filtré sur 1m^2 de membrane.

La porosité locale des dépôts est obtenue par bilan matière, connaissant la masse de particules déposées par unité de surface et l'épaisseur locale des dépôts. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_{\text{locale}}(V + \Delta V) = 1 - \frac{1}{\rho_p \cdot S_f} \cdot \frac{Md(V + \Delta V) - Md(V)}{e_{\text{locale}}(V + \Delta V) - e_{\text{locale}}(V)} \quad \text{Équation 5-1}$$

Avec :

- $\varepsilon_{\text{locale}}$ la porosité locale du dépôt (-)
- ρ_p la masse volumique des particules (kg/m^3)
- S_f la surface de filtration (m^2)
- $M_d(V)$ la masse cumulée de particule déposée pour un volume filtré V (kg)
- $e_{\text{locale}}(V)$ l'épaisseur locale du dépôt mesurée pour un volume filtré V (m)
- $V+\Delta V$ un accroissement de volume filtré par m^2 de membrane ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}$)

La porosité locale et la cinétique de croissance des dépôts ont été déterminées, pour chaque expérience, sur plusieurs tronçons pour lesquels la variation de l'épaisseur du dépôt est linéaire avec le volume filtré (tronçon de porosité constante). Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Variation des propriétés structurelles locales (cinétique de croissance, porosité locale) des dépôts formés lors de la filtration d'une suspension de mélamine sur membrane 1 à PTM=0,5 bar (LP0 =175 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹) et 1 bar (LP0 = 190 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹).

PTM	Gamme de volume filtré (L.m ⁻²)	Gamme quantité de particules déposées (g.m ⁻²)	Flux de perméat initial et final sur le tronçon (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Cinétique de croissance (µm.(L.m ⁻²) ⁻¹)	Porosité
0,5 bar	0 - 33	0 - 4,85	88 - 85	0,74	0,868
	50 - 204	7,20 - 29,82	85 - 73	0,21	0,526
	204 - 327	29,82 - 47,82	73 - 66	0,30	0,680
1 bar	0-125	0 - 17,75	190 - 165	0,15	0,498
	202 - 306	28,68 - 43,45	152 - 140	0,40	0,760

Pour un faible flux de convection, la cinétique de croissance de l'ordre de 0,83 µm.(L.m⁻²)⁻¹ jusqu'à un volume filtré de 33 L.m⁻². Pour un volume filtré supérieur, elle est 2 à 3 fois plus faible.

Dans le cas de la filtration à 1 bar, le phénomène inverse est observé. La cinétique de croissance du dépôt est relativement faible (0,15 µm.(L.m⁻²)⁻¹) jusqu'à un volume filtré de 125 L.m⁻² et plus de deux fois plus importante ensuite.

La porosité varie de même que la cinétique de croissance. Dans le cas de la filtration à 0,5 bar la porosité des deuxième et troisième tronçons est inférieure à celle du premier. En revanche, l'inverse est observé à une PTM de 1 bar : le premier tronçon a une porosité inférieure au second tronçon.

Par ailleurs, quelle que soit la PTM et la gamme de volume filtré considérée, la porosité a toujours une valeur élevée. Cela s'explique par le fait que les ondes électromagnétiques laser interagissent avec les couches les plus poreuses du dépôt comme cela a été discuté au chapitre 4.

Afin d'évaluer l'influence de ces hétérogénéités structurelles locales sur le procédé, les performances globales de filtration ont également été évaluées.

5.1.4 Structure locale des dépôts et performances de filtration

Afin de mettre en relation la structure locale des dépôts avec les performances globales de filtration, la Figure 5-6 représente la variation de l'épaisseur des dépôts et du flux de perméat lors de la filtration de la suspension de mélamine par la membrane 1 aux PTM de 0,5 et 1 bar.

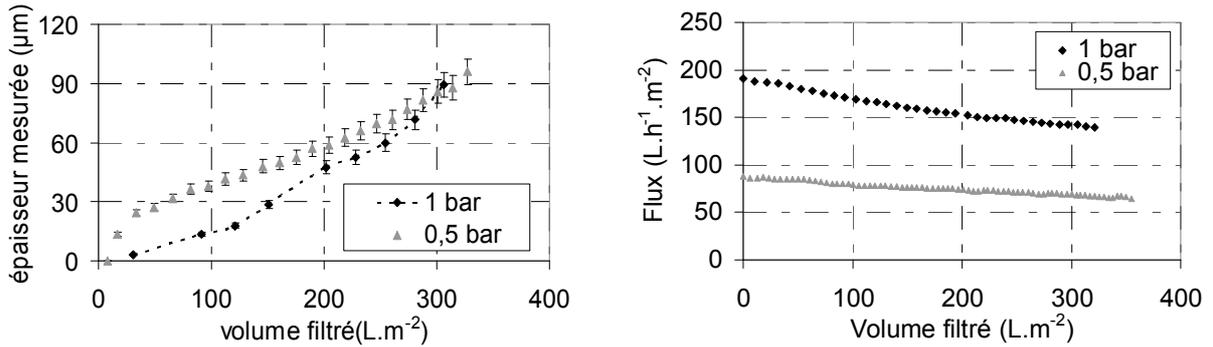


Figure 5-6 : Variation de l'épaisseur des dépôts ($x/L=0,60$) et du flux de perméat à 20°C en fonction du volume filtré lors de la filtration d'une suspension de mélamine ($C_v=9,5.10^{-5} \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$, $I=0,8.10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}=4,5$) par la membrane de type 1 à PTM=1 bar ($LP_0 = 190 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et 0,5 bar ($LP_0 = 175 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)

Pour les deux PTM, la filtration de 310 L.m^{-2} de suspension conduit à une chute de flux identique de l'ordre de 25 %. Pour un même volume filtré, et donc une même masse de particules déposée, la vitesse à laquelle sont amenées les particules n'a donc pas d'influence sur la chute de flux. De plus, pendant la totalité de la filtration, le flux convectif à travers la membrane est environ deux fois plus important à 1 bar qu'à 0,5 bar.

Ainsi, la variation non linéaire de l'épaisseur du dépôt avec le volume filtré n'est pas retrouvée en ce qui concerne la variation du flux de perméat.

Pour ces deux expériences de filtration, la résistance des dépôts (R_c) a été calculée à partir des valeurs de flux mesurées. Sa variation en fonction du volume filtré est présentée Figure 5-7.

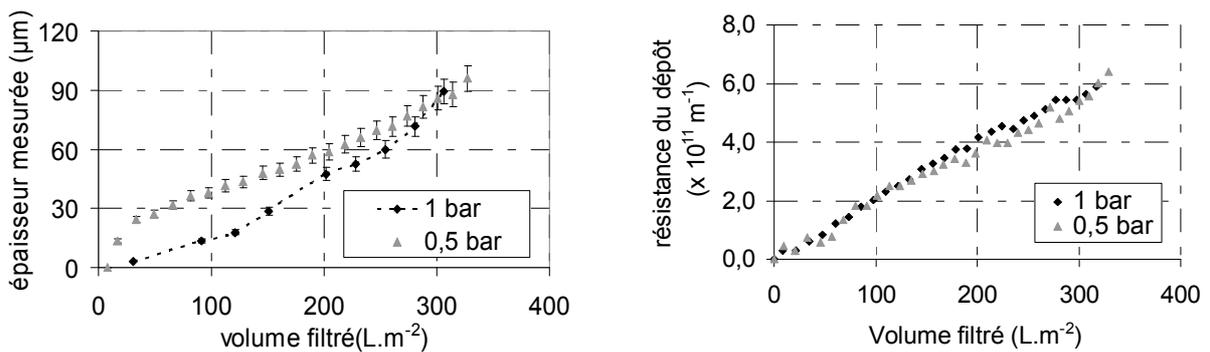


Figure 5-7 : Variation de l'épaisseur des dépôts ($x/L=0,60$) et de la résistance des dépôts en fonction du volume filtré lors de la filtration d'une suspension de mélamine ($C_v=9,5.10^{-5} \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$, $I=0,8.10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}=4,5$) par la membrane de type 1 à PTM = 1 bar ($LP_0 = 190 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et 0,5 bar ($LP_0 = 175 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)

Quelle que soit la PTM, la résistance du dépôt augmente linéairement pendant toute la durée de la filtration. De plus, la résistance des dépôts est la même pour les deux PTM. Elle est de $5,6.10^{11} \text{ m}^{-1}$ pour un volume filtré de 310 L.m^{-2} . Dans ces conditions, pour une même masse de particules déposées, la PTM de filtration, n'a donc pas d'influence sur la résistance

du dépôt. Par conséquent, la vitesse à laquelle sont amenées les particules à la surface de la membrane n'a pas d'influence sur la résistance des dépôts formés.

De même qu'observé pour la variation du flux, la variation de la résistance du dépôt est linéaire avec le volume filtré malgré la non linéarité de la croissance des dépôts.

La résistance spécifique des dépôts a également été calculée à partir du tracé de la courbe de $t/V=f(V)$ (équation Équation 2-4 à Équation 2-7). La rétention en particule étant totale, la porosité moyenne du dépôt a pu en être déduite. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : propriétés globales des dépôts formés lors de la filtration de la suspension de mélamine ($C_v=9,5.10^{-5} \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$, $I=0,8.10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}=4,5$) à 0,5 et 1 bar par une membrane de type 1

	$\alpha C \text{ (m}^{-2}\text{)}$	$\alpha \text{ (m.kg}^{-1}\text{)}$	$\epsilon_{\text{moyenne}}$
0,5 bar	$1,77.10^{12}$	$1,24.10^{13}$	0,295
1 bar	$2,38.10^{12}$	$1,67.10^{13}$	0,271

Les valeurs de résistances spécifiques obtenues, pour les filtrations aux deux PTM, sont très proches. Du point de vue de l'analyse globale, cela indique que les dépôts ont des propriétés structurelles moyennes très proches. Ainsi, les porosités moyennes des deux dépôts sont quasiment identiques.

Ces résultats sont donc en contradiction avec ceux obtenus à l'échelle locale. En effet, à l'échelle locale il a été mis en évidence que l'épaisseur du dépôt dépend de la PTM et donc de la valeur du flux de perméat. A l'échelle globale, la structure est indépendante de la PTM.

De plus, à l'échelle locale, il a été observé une variation des propriétés structurelles du dépôt au cours de la filtration. Ces variations de structure locale ne semblent donc pas se répercuter à l'échelle globale puisque la résistance des dépôts formés varie de manière linéaire avec le volume filtré, et donc la quantité de particules déposées.

Par ailleurs, connaissant la porosité moyenne des dépôts, il est possible d'en déduire leur épaisseur globale (Équation 2-7). Pour les essais de filtration aux deux PTM, la variation des épaisseurs globales et mesurée par la méthode optique, en fonction du volume filtré sont comparées, Figure 5-8.

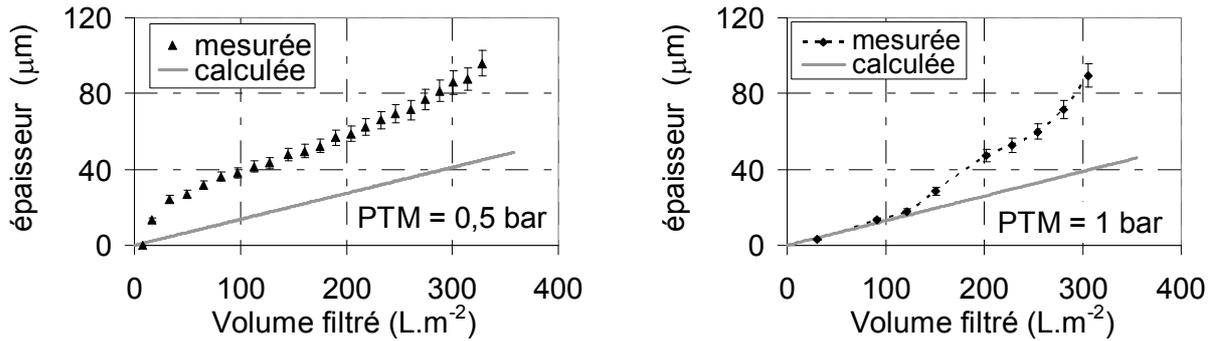


Figure 5-8 : Variation, en fonction du volume filtré, de l'épaisseur des dépôts mesurée en $x/L=0,60$ et calculée par l'approche globale lors de la filtration d'une suspension de mélamine ($C_v=9,5.10^{-5} \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$, $I=0,8.10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}=4,5$) par la membrane de type 1 à PTM = 1 bar ($LP0 = 190 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et 0,5 bar ($LP0 = 175 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)

Dans le cas de la filtration à PTM 0,5 bar, l'épaisseur de dépôt déterminée par l'approche globale sous-estime de manière importante l'épaisseur mesurée. Ainsi, en fin de filtration, il existe un facteur 2 entre les épaisseurs mesurées et calculées. Lors de la filtration à 1 bar, l'épaisseur mesurée et celle calculée sont identiques pour un volume filtré inférieur à 120 L.m^{-2} . Au-delà, l'épaisseur calculée sous-estime l'épaisseur mesurée et il existe également un facteur 2 entre les deux épaisseurs en fin de filtration.

Par conséquent, dans ces conditions, l'approche globale ne permet pas une bonne prédiction des propriétés structurelles locales des dépôts.

Par ailleurs, la porosité moyenne des dépôts est beaucoup plus faible que celle déterminée à partir des mesures d'épaisseur de dépôt à l'échelle locale. Cela peut s'expliquer par la nature des couches caractérisées par chacune des deux approches.

Il a été mis en évidence, lors de l'étude bibliographique, que l'accumulation des particules à la surface de la membrane conduisait à l'apparition d'un important gradient de porosité depuis la surface de la membrane vers le cœur de la suspension à filtrer et que la position de l'interface entre la suspension et le dépôt n'est pas nette. Dans ce contexte, nous avons montré que la méthode optique permettait, non seulement la caractérisation des couches les plus compactes du dépôt mais également celle des couches plus poreuses.

Dans le cas de l'approche globale, la caractérisation des propriétés de structure des dépôts est réalisée indirectement par détermination des propriétés de transfert du dépôt (variation du flux de perméat au cours du temps). Par conséquent, on peut se demander dans quelle mesure sont prises en compte, par la méthode globale, les couches les plus poreuses (et donc les moins résistantes au transfert) lors de l'application de la méthode globale.

5.1.5 Limites de la méthode globale et complémentarité avec l'analyse locale

L'objectif de cette section est d'évaluer comment l'existence de différentes couches de porosité différentes au sein des dépôts sont prises en compte par la méthode globale.

Pour cela, le cas de dépôts constitués de deux sous-couches (couche 1 et couche 2) a été considéré. Chaque sous-couche est constituée d'une certaine masse de particules sphériques et monodisperses ($m_{d,1}$ et $m_{d,2}$) et est caractérisée par sa porosité ε_1 et ε_2 (telles que : $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$).

L'épaisseur « réelle » (= épaisseur théorique), peut être calculée par bilan matière. D'autre part, l'approche globale permet la détermination des propriétés moyennes du dépôt ($\varepsilon_{\text{moyenne}}$, e_{moyenne}) à partir de ses propriétés de transfert (résistance spécifique α_{moyenne}). Pour ces deux approches, les différentes étapes permettant le calcul de l'épaisseur du dépôt sont synthétisées sur la Figure 5-9.

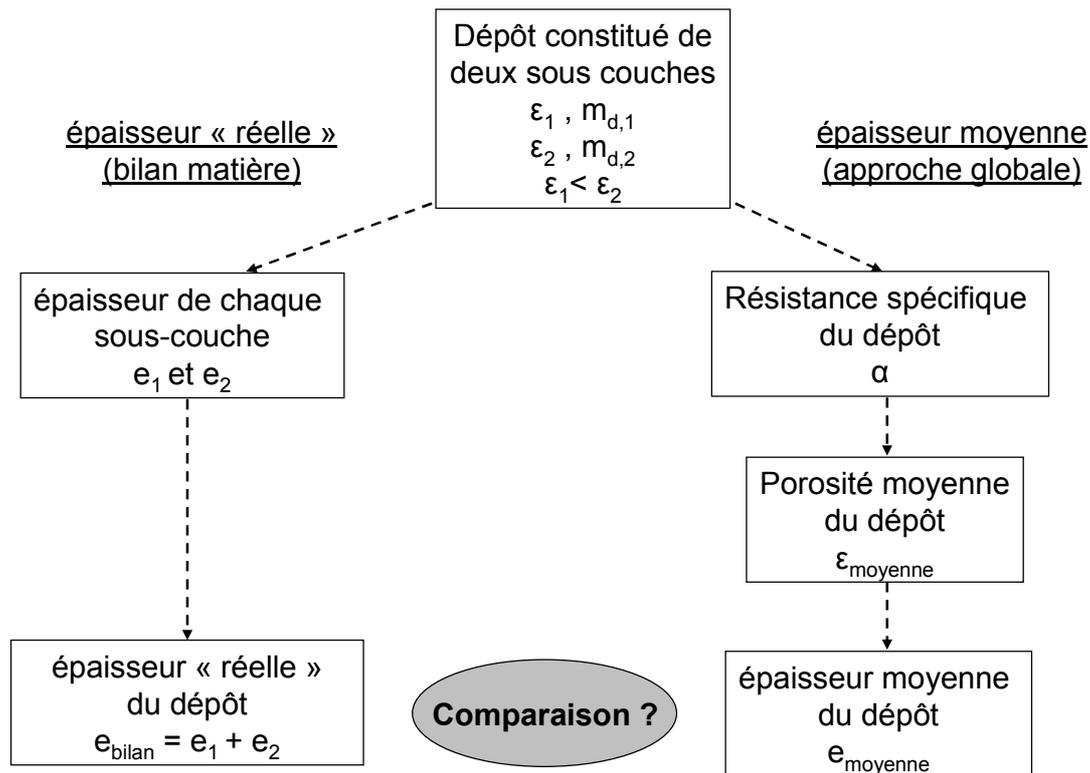


Figure 5-9: Principe de l'approche globale et de l'approche par bilan matière pour la détermination de l'épaisseur de dépôts constitués de deux sous-couches de particules (couche 1 constituée d'une masse de particules $m_{d,1}$ et de porosité ε_1 et couche 2 constituée d'une masse de particules $m_{d,2}$ et de porosité ε_2)

Pour différents dépôts, les épaisseurs obtenues par les deux méthodes vont être comparées. Au préalable, les différentes étapes de calculs, pour chacune des méthodes vont être détaillées.

5.1.5.1 Calcul de l'épaisseur réelle du dépôt

Par bilan matière, connaissant la masse de particules constituant chaque sous-couche ($m_{d,1}$ et $m_{d,2}$) et leurs porosités (ε_1 et ε_2) il est possible de déduire l'épaisseur de chaque sous-couche.

$$e_1 = \frac{m_{d,1}}{\rho_p(1-\varepsilon_1)} \quad \text{et} \quad e_2 = \frac{m_{d,2}}{\rho_p(1-\varepsilon_2)} \quad \text{Équation 5-2}$$

- e_1 et e_2 les épaisseurs des sous-couches 1 et 2 (m.kg^{-1})
- $m_{d,1}$ et $m_{d,2}$ la masse de particules déposées constituant les sous-couches 1 et 2 (kg.m^{-2})
- ρ_p la masse volumique des particules (kg.m^{-3})
- ε_1 et ε_2 les porosités des sous-couches 1 et 2 du dépôt (-)

L'épaisseur du dépôt « réelle » est alors donnée par :

$$e_{bilan} = e_1 + e_2 \quad \text{Équation 5-3}$$

Avec

- e_{bilan} l'épaisseur calculée par bilan matière (m)

5.1.5.2 Calcul de l'épaisseur du dépôt par l'approche globale

La détermination de l'épaisseur moyenne du dépôt, par la méthode globale, est basée sur l'utilisation de la résistance spécifique du dépôt. Celle-ci-peut être déduite des résistances spécifiques des sous-couches 1 et 2 (α_1 et α_2).

Ainsi, pour une sous-couche donnée (1 ou 2) du dépôt, la résistance spécifique de la sous-couche est donnée par la relation de Kozeny-Carman. Pour un empilement de sphères constituant un dépôt non compressible on a alors :

$$\alpha_1 = \frac{180}{\rho_p \cdot d_p^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1^3} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{180}{\rho_p \cdot d_p^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2^3} \quad \text{Équation 5-4}$$

Avec :

- α_1 et α_2 les résistances spécifiques des sous-couches 1 et 2 (m.kg^{-1})
- ρ_p la masse volumique des particules (kg.m^{-3})
- d_p le diamètre des particules (m)
- ε_1 et ε_2 les porosités des sous-couches 1 et 2 du dépôt (-)

La résistance spécifique du dépôt constitué des deux sous-couches est alors donnée par :

$$\alpha_{\text{moyenne}} = \alpha_1 \frac{m_{d,1}}{m_d} + \alpha_2 \frac{m_{d,2}}{m_d} \quad \text{Équation 5-5}$$

Avec :

- α_{moyenne} la résistance spécifique du dépôt (m.kg^{-1})
- $m_{d,1}$ et $m_{d,2}$ la masse de particules déposées constituant les sous-couches 1 et 2 (kg.m^{-2})
- m_d la masse totale de particules constituant le dépôt (kg.m^{-2})

Et

$$m_d = m_{d,1} + m_{d,2} \quad \text{Équation 5-6}$$

En posant :

$$p_1 = \frac{m_{d,1}}{m_{d,1} + m_{d,2}} \quad p_2 = \frac{m_{d,2}}{m_{d,1} + m_{d,2}} = 1 - p_1 \quad \text{Équation 5-7}$$

Avec :

- p_1 et p_2 les fractions massiques en particules des sous-couches 1 et 2

Et en exprimant α_1 et α_2 au moyen de la relation de Kozeny-Carman (Équation 5-4) il vient alors :

$$\alpha_{moyenne} = \frac{180}{\rho_p \cdot d_p^2} \cdot \left(\frac{(1 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1^3} p_1 + \frac{(1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2^3} (1 - p_1) \right) \quad \text{Équation 5-8}$$

Pour un type de particules donné (masse volumique ρ_p , et diamètre d_p fixés) la résistance spécifique du dépôt est alors contrôlée par trois paramètres : la répartition de la masse des particules au sein de ces deux sous-couches (fraction massique p_1) et la porosité respective des sous-couches 1 et 2 (ε_1 et ε_2).

Une fois la résistance spécifique du dépôt calculée ($\alpha_{moyenne}$), il est possible de déterminer la porosité moyenne du dépôt ($\varepsilon_{moyenne}$). Ainsi on a :

$$\alpha_{moyenne} = \frac{180}{\rho_p \cdot d_p^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{moyenne})}{\varepsilon_{moyenne}^3} \quad \text{Équation 5-9}$$

Avec

- $\varepsilon_{moyenne}$ la porosité moyenne du dépôt (-)

Enfin, connaissant la porosité moyenne du dépôt il vient :

$$e_{moyenne} = \frac{m_d}{\rho_p (1 - \varepsilon_{moyenne})} \quad \text{Équation 5-10}$$

Avec

- $e_{moyenne}$ l'épaisseur moyenne du dépôt (m)

Le calcul de l'épaisseur du dépôt par la méthode globale nécessite donc la connaissance de la porosité des couches 1 et 2 du dépôt (ε_1 et ε_2) ainsi que la masse de particules constituant chaque couche ($m_{d,1}$ et $m_{d,2}$).

5.1.5.3 Impact de la présence d'hétérogénéités structurelles au sein du dépôt sur sa résistance spécifique

La résistance spécifique d'un dépôt constitué de deux sous-couches de particules de propriétés différentes est déterminée par la porosité de chaque sous-couche (ε_1 et ε_2) ainsi que la fraction massique en particules contenues dans la sous-couche 1 (p_1).

Afin d'évaluer l'influence de ces trois paramètres sur la résistance spécifique du dépôt, cette dernière a été calculée pour différents jeux de paramètres ε_1 , ε_2 , p_1 . Dans un premier temps ε_1 a été fixée à 0,260 puis la résistance spécifique a été calculée, en fonction de la fraction massique en particules dans la sous-couche 1, pour différentes valeurs de ε_2 (0,300 à 0,800). Dans un second temps, les calculs ont également été réalisés pour $\varepsilon_1=0,400$. Pour ces deux cas, la variation de la résistance spécifique en fonction de p_1 et ε_2 est représentée sur la Figure 5-10.

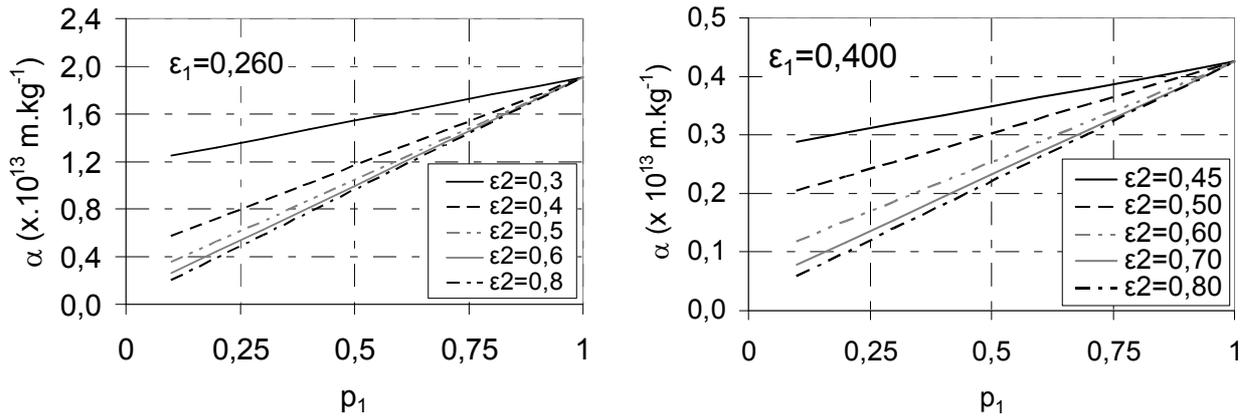


Figure 5-10 : Variation de la résistance spécifique des dépôts constitués de deux sous-couches différentes en fonction de ϵ_1 , ϵ_2 et p_1 .

Pour des valeurs de p_1 et ϵ_1 données, la résistance spécifique du dépôt est d'autant plus importante que ϵ_2 diminue. Cependant, la résistance spécifique du dépôt ne varie pas de manière proportionnelle à ϵ_2 . Ainsi, par exemple, pour $\epsilon_1=0,260$, et $p_1=0,5$, la résistance spécifique ne varie quasiment plus avec ϵ_2 lorsque ϵ_2 est supérieure à 0,4. Pour $\epsilon_1=0,260$ et une valeur de p_1 donnée, la valeur de ϵ_2 tend donc à ne plus avoir d'influence sur la résistance spécifique. Cela est d'autant plus vrai que p_1 tend vers 1.

Les mêmes tendances sont observées pour $\epsilon_1=0,400$. Cependant, l'influence de ϵ_2 tend à devenir négligeable pour des valeurs de ϵ_2 plus élevées que dans le cas d'une sous-couche 1 de porosité 0,260.

Ces résultats indiquent, que dans certaines conditions, la structure de la couche 2 contribue de manière négligeable à la résistance totale du dépôt. On peut alors se demander quelle en est la conséquence sur l'épaisseur déterminée par l'approche globale.

5.1.5.4 Comparaison des épaisseurs obtenues par les deux approches.

L'objectif ici est de comparer les épaisseurs obtenues par l'approche globale avec l'épaisseur réelle du dépôt dans le cas de dépôts constitués de deux sous-couches de porosité différentes. Pour cela, un exemple de calcul va être proposé pour trois dépôts différents.

Afin de calculer l'épaisseur des dépôts par l'approche globale, il a été montré qu'il est nécessaire de fixer les porosités de chaque sous-couche (ϵ_1 et ϵ_2) ainsi que la masse de particules les constituant ($m_{d,1}$, $m_{d,2}$).

A titre d'exemple, pour les trois dépôts, nous avons fixés trois de ces quatre paramètres de manière identique et fait varier le quatrième. Ainsi, les paramètres $m_{d,1}$, $m_{d,2}$, et ϵ_1 sont constants pour les trois dépôts considérés et nous avons uniquement fait varier ϵ_2 pour les différents dépôts.

De plus, les valeurs de $m_{d,1}$, $m_{d,2}$, ε_1 et ε_2 ont été fixées de sortes à nous approcher des conditions rencontrées lors des expériences de filtration de la suspension de mélamine ($d_p=513$ nm, $\rho_p=1510$ kg.m⁻³), à 0,5 et 1 bar sur des membranes de type 1.

Pour ces deux PTM, en fin de filtration, une masse totale de particules de mélamine de 48 g.m⁻² a été déposée. Pour ces conditions, la résistance spécifique des dépôts déterminée expérimentalement est de l'ordre de 1,45.10¹³ m.kg⁻¹ et la porosité moyenne de l'ordre de 0,280 (Tableau 5-2).

Il est donc nécessaire de fixer les valeurs de $m_{d,1}$ et $m_{d,2}$, ε_1 et ε_2 telles que :

$$\begin{aligned} m_{d,1} + m_{d,2} &= 48 \text{ g.m}^{-2} \\ \alpha_{moyenne} &= 1,45.10^{13} \text{ m.kg}^{-1} \end{aligned} \quad \text{Équation 5-11}$$

Il existe un grand nombre de combinaisons de ces trois paramètres conduisant à ces valeurs. Par conséquent, fixons :

$$\begin{aligned} m_{d,1} &= 36 \text{ g.m}^{-2} \text{ soit } p_1=0,75 \\ m_{d,2} &= 12 \text{ g.m}^{-2} \text{ soit } p_2=0,25 \\ \varepsilon_1 &= 0,260 \end{aligned} \quad \text{Équation 5-12}$$

Et faisons varier ε_2 entre 0,500 et 0,800 pour les trois dépôts.

L'épaisseur des trois dépôts a alors été calculée par l'approche globale et par l'approche par bilan matière, les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 5-3. Pour comparaison, un dépôt homogène de porosité 0,280 a également été considéré.

Tableau 5-3 : propriétés structurales calculées pour des dépôts constitués de 48 g.m⁻² de particules de mélamine (diamètre 513 nm) réparties en deux couches de porosité connue

Structure du dépôt	couche 1 $\varepsilon = 0,280$ couche 2 $\varepsilon = 0,280$	couche 1 $\varepsilon = 0,260$ couche 2 $\varepsilon = 0,500$	couche 1 $\varepsilon = 0,260$ couche 2 $\varepsilon = 0,600$	couche 1 $\varepsilon = 0,260$ couche 2 $\varepsilon = 0,800$
Epaisseur réelle : bilan matière				
$e_{1,bilan}$ (μm)	33	32	32	32
$e_{2,bilan}$ (μm)	11	16	20	40
$e_{bilan} = \sum e_{j,bilan}$ (μm)	44	48	52	72
Epaisseur moyenne : méthode globale				
$\alpha_{moyenne}$ (m.kg^{-1})	$1,49.10^{13}$	$1,48.10^{13}$	$1,45.10^{13}$	$1,43.10^{13}$
$\varepsilon_{moyenne}$	0,280	0,281	0,282	0,283
$e_{moyenne}$ (μm)	44	44	44	44

L'épaisseur « réelle » des dépôts, calculée par bilan massique, est de 44 μm dans le cas d'un dépôt homogène de porosité 0,280. Pour les dépôts constitués de deux couches de porosité différentes, l'épaisseur augmente avec la porosité de la couche 2.

Dans le cas de l'approche globale, les valeurs de $\alpha_{moyenne}$ et donc de $\varepsilon_{moyenne}$ sont très proches pour les différents dépôts considérés. Il en résulte donc des épaisseurs de dépôt identiques pour les quatre dépôts.

Dans ces conditions (ε_1 faible et p_1 élevée), pour la méthode globale, la valeur de ε_2 n'a donc pas d'influence sur l'épaisseur moyenne du dépôt. L'épaisseur moyenne calculée ne dépend alors que de la porosité de la sous-couche 1 et elle sous-estime la valeur de l'épaisseur réelle du dépôt.

Par conséquent, si la méthode globale permet une bonne estimation des propriétés structurales de dépôts homogènes dans le temps et l'espace, on obtient, pour ce cas ($\varepsilon_1=0,260$ et $p_1=0,75$), des valeurs assez éloignées de la réalité dans le cas de dépôts de structures hétérogènes. Ainsi, lorsque l'on s'écarte de l'hypothèse d'homogénéité du dépôt, la méthode globale peut sous-estimer de manière importante l'épaisseur et la porosité réelle des dépôts.

La détermination de l'épaisseur moyenne, par la méthode globale, est basée sur les propriétés de résistance au transfert du dépôt. La caractérisation des propriétés structurales des dépôts par l'approche globale renseigne donc principalement sur les couches les plus résistantes (donc les moins poreuses) du dépôt. L'épaisseur réelle du dépôt dépend, en revanche, des propriétés des couches denses et poreuses.

Ces résultats montrent également de manière quantitative que des dépôts de structures différentes peuvent avoir la même résistance spécifique. Par conséquent, durant la filtration, la formation de ces différents dépôts conduira aux mêmes performances de filtration (flux, résistance de dépôt). C'est ce que nous avons observé expérimentalement en reliant les

performances de filtration avec les propriétés structurales locales des dépôts déterminées au moyen de la méthode optique.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence précédemment que la méthode optique permettait la détermination, non seulement des couches les plus compactes du dépôt, mais également des couches plus poreuses. Elle nous renseigne donc sur la totalité de l'épaisseur du dépôt. Par conséquent, ces deux approches permettent l'obtention de données complémentaires sur la structure du dépôt. Ceci est schématisé sur la Figure 5-11.

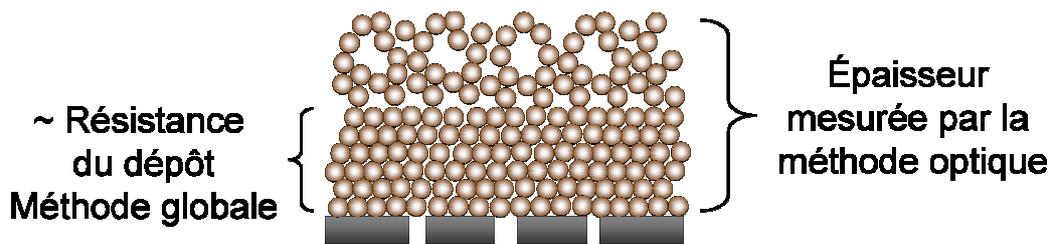


Figure 5-11 : Epaisseur des dépôts caractérisées par l'approche globale et la méthode optique

Ainsi, dans le cas de la filtration de notre suspension de mélamine par une membrane de type 1, l'analyse locale, utilisée conjointement à l'approche globale, nous a permis une caractérisation des phénomènes de colmatage plus fine que lors de l'utilisation de la méthode globale seule.

Par la méthode globale, il a été montré que la filtration de notre suspension de mélamine à 0,5 et 1 bar conduisait à des résistances de dépôts identiques. Par conséquent, lorsque la PTM de filtration est doublée, le flux de perméat est également doublé.

Du point de vue de l'application, il semble donc intéressant de filtrer ce type de suspension à 1 bar plutôt qu'à 0,5 bar. Ainsi, pour un même débit de suspension à filtrer et supposant la même aptitude au rétrolavage de ces deux dépôts, l'application d'une PTM de 1 bar permet de réduire la surface de membrane à installer et à rétrolaver.

Néanmoins, à l'échelle locale, il a été montré que le dépôt formé à 1 bar avait tendance à devenir plus poreux au cours du temps alors que le phénomène inverse était observé à une PTM de 0,5 bar (Figure 5-2). A plus long terme, la formation de ces couches poreuses est susceptible d'avoir un effet négatif sur les performances de filtration. En effet, il a été mis en évidence lors de l'étude bibliographique (paragraphe **1.4.2.2**) que la structuration de dépôts particuliers pouvait avoir lieu par étapes successive de croissance puis de compaction. Les couches les plus poreuses étant par définition les moins stables, le dépôt formé à 1 bar est donc, à plus long terme, le plus susceptible de se restructurer (se compacter). Par conséquent, le dépôt formé à 1 bar peut s'avérer, dans le temps, moins stable que celui formé à 0,5 bar.

L'influence des propriétés physico-chimiques de la suspension sur les propriétés structurales des dépôts formés et sur les performances de filtration ont également été étudiées. Les résultats obtenus vont maintenant être présentés.

5.2 Influence des propriétés physico-chimiques de la suspension

Les interactions interparticulaires dépendent des propriétés physico-chimiques de la suspension. Ainsi, le potentiel d'interaction des particules est notamment fonction de leur charge et de la force ionique. Pour une taille de particule donnée, les interactions interparticulaires sont d'autant plus importantes que la charge des particules est importante (en valeur absolue) et la force ionique de la suspension faible.

Afin d'évaluer l'impact des répulsions interparticulaires sur la structure des dépôts formés, l'influence de la nature des particules et de leur environnement ionique ont été étudiées. Dans un premier temps, l'influence de la force ionique sur les propriétés structurales de dépôts de mélamine a été testée en faisant varier la force ionique de la suspension entre $8.10^{-5}M - 10^{-3}M$ par ajout de KCl.

Ensuite, la morphologie de dépôts formés lors de la filtration de suspensions de particules de mélamine et de latex a été comparée. Ces particules, se caractérisent par des tailles proches ($d_{\text{mélamine}} = 513 \text{ nm}$, $d_{\text{latex}} = 487 \text{ nm}$), des charges de signes opposés et de valeurs différentes dans les conditions opératoires utilisées ici ($\text{pH}=4,5$ et $I=8.10^{-5}M$). Les particules de mélamine ont un potentiel zêta de 45 mV contre -12 mV pour les particules de latex. Afin d'obtenir un même volume de particules déposées pour un même volume filtré, les deux types de particules ont été mises en suspension à une même concentration volumique de $9,5.10^{-5} \text{ m}^3_{\text{part.}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{susp.}}$. Compte-tenu de leur différence de masse volumique ($1510 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour la mélamine et $1050 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour le latex), la concentration massique en particule diffère pour les deux suspensions. De même, la légère différence de taille des particules entraîne un écart en termes de nombre de particules par unité de volume (15%). Les concentrations volumique, massique et en nombre des deux suspensions sont récapitulées dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-4: concentration volumique, massique et en nombre des suspensions de particules de mélamine et latex

	$C_v (\text{m}^3_{\text{part.}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{susp.}})$	$C_m (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_n (\text{particules} \cdot \text{m}^{-3})$
mélamine	$9,5.10^{-5}$	0,143	$1,34.10^{15}$
Latex	$9,5.10^{-5}$	0,100	$1,57.10^{15}$

5.2.1 Influence de la force ionique de la suspension

Les forces de répulsion interparticulaires apparaissent lorsque les particules sont suffisamment proches pour créer une interaction entre leurs doubles couches électroniques. Par conséquent, la portée de l'interaction répulsive entre particules de même nature est fonction de l'épaisseur de la double couche électronique. Ce paramètre est directement lié à la force ionique de la suspension. Ainsi, pour une particule chargée dans une solution de faible force ionique, la double couche électronique est plus diffuse autour de la particule que dans le cas d'une solution de force ionique importante. L'augmentation de la force ionique a donc pour conséquence d'engendrer une réduction de la portée de la force de répulsion entre particules.

Des suspensions de particules de mélamine dans une solution de force ionique $I=8.10^{-5}M$ et $I=10^{-3}M$, ont été filtrées sur des membranes de types 1 à 0,5 bar. La variation du flux de perméat au cours de la filtration est présentée Figure 5-12.

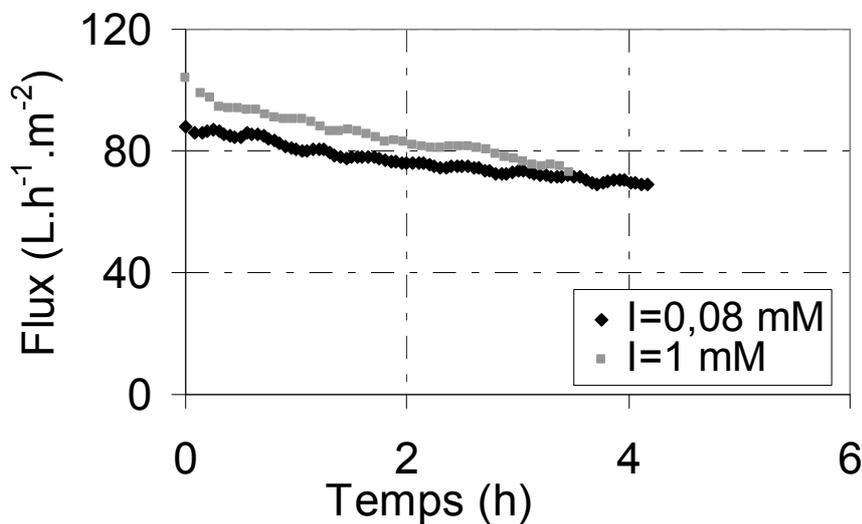


Figure 5-12 : Influence de la force ionique d'une suspension de mélamine sur la variation du flux de perméat à 20°C en fonction du volume filtré à PTM=0,5 bar pour une membrane de type 1 ($LP_0 = 176 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}$ pour $I=8.10^{-5} M$ et $LP_0 = 208 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}$ pour $I=1.10^{-3}M$)

Au bout de 3h de filtration, la chute de flux est d'environ 30 % pour $I=10^{-3}M$ ($104 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à $73 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Pour la force ionique plus faible, $I=8.10^{-5}$, la chute de flux est de 20% environ, soit une valeur légèrement inférieure ($88 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à $71 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$).

Afin de s'en affranchir, la résistance des dépôts a été calculée à partir des valeurs du flux et représentée en fonction du volume filtré (Figure 5-13).

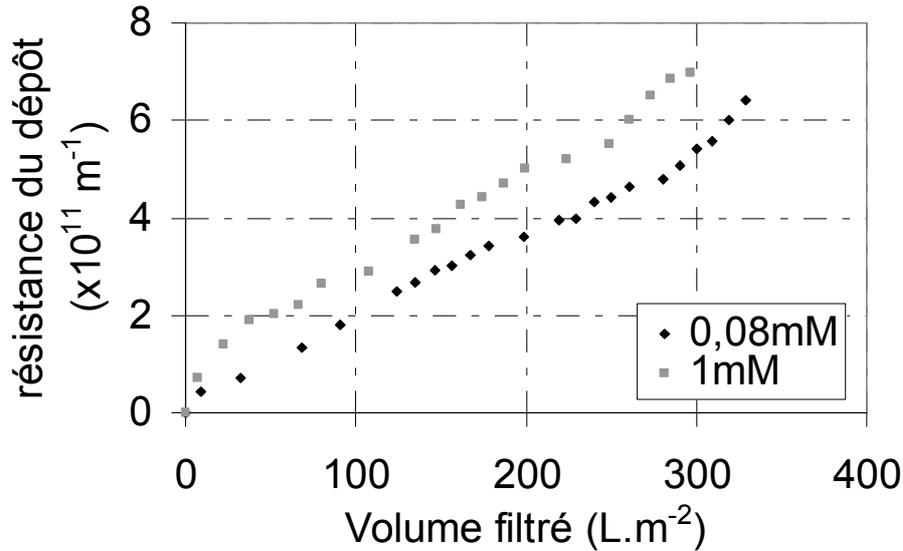


Figure 5-13 : Influence de la force ionique d'une suspension de mélamine sur la variation de la résistance du dépôt en fonction du volume filtré à PTM=0,5 bar
($LP_0 = 176 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}$ pour $I=8.10^{-5} \text{ M}$ et $LP_0 = 208 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}$ pour $I=1.10^{-3} \text{ M}$)

Dès les premiers instants de la filtration, pour un même volume filtré, la résistance hydraulique engendrée par le dépôt de particules de mélamine est supérieure dans le cas de $I=10^{-3} \text{ M}$. Ainsi pour un volume filtré de l'ordre de 35 L.m^{-2} , la résistance du dépôt formé par la suspension de force ionique $I=8.10^{-5} \text{ M}$ est de $0,7.10^{11} \text{ m}^{-1}$ contre $1,9.10^{11} \text{ m}^{-1}$ pour celle de force ionique $I=10^{-3} \text{ M}$, soit un écart de 40 %. Pour un volume filtré supérieur, la variation de la résistance avec le volume filtré est identique pour les deux types de fluides filtrés.

Dans ces conditions, la résistance du dépôt augmente donc avec la force ionique. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une augmentation de la force ionique favorise une réduction de la distance d'équilibre entre particules au sein du dépôt. De tels résultats sont largement reportés dans la littérature pour lesquels la résistance des dépôts augmente avec la force ionique et une diminution de la charge des particules (McDonogh et al., 1984; Chun et al., 2001; Choi et al., 2003; Hong et al., 2005).

Durant la filtration de la suspension de mélamine de force ionique $I=10^{-3} \text{ M}$, l'épaisseur du dépôt a été mesurée aux trois positions le long du canal ($x/L = 0,15$; $x/L = 0,60$ et $x/L = 0,85$). La variation de l'épaisseur du dépôt pour ces trois positions est représentée en fonction du volume de suspension filtré (Figure 5-14). A titre de comparaison, l'épaisseur du dépôt formé lors de la filtration de la suspension de force ionique $I=8.10^{-5} \text{ M}$ a été représentée en pointillés. Rappelons que, pour cette force ionique, il avait montré que l'épaisseur du dépôt de mélamine était identique en $x/L=0,15$ et $x/L=0,60$ pendant toute la durée de la filtration.

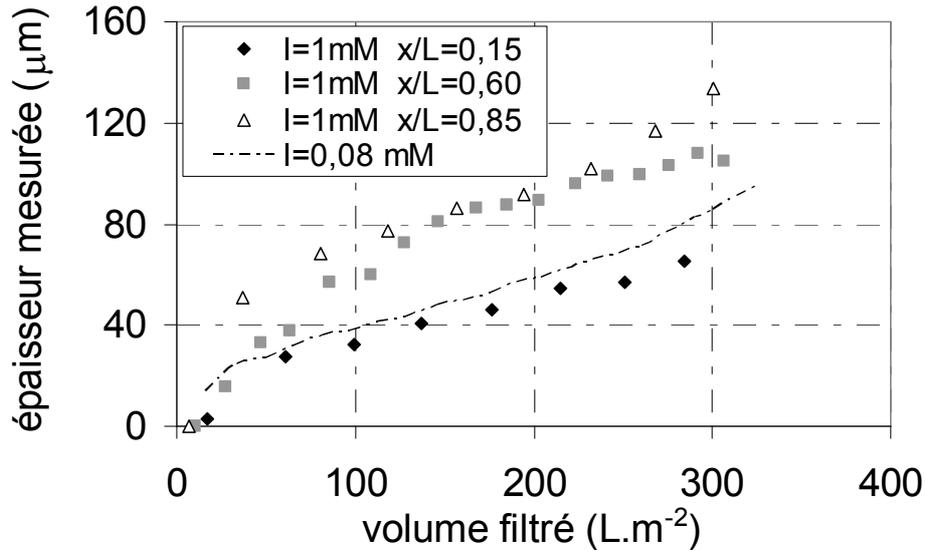


Figure 5-14 : Variation de l'épaisseur du dépôt mesurée en $x/L=0,15$, $x/L=0,60$ et $x/L=0,85$ en fonction du volume filtré lors de la filtration d'une suspension de mélamine à force ionique $I=1\text{mM}$ par une membrane de type 1 à $\text{PTM}=0,5\text{ bar}$ ($\text{LP}_0=208\text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}$ pour $I=1.10^{-3}\text{M}$)

Pour une force ionique de $I=10^{-3}\text{M}$, le dépôt formé n'a pas la même épaisseur aux différents points de mesure le long du canal. Ainsi, durant toute la filtration, l'épaisseur est la plus faible en bas du canal. En début et fin de filtration, l'épaisseur du dépôt est maximale en haut du canal. En fin de filtration, l'épaisseur du dépôt est d'environ $70\text{ }\mu\text{m}$ en bas du canal, $105\text{ }\mu\text{m}$ au milieu et $130\text{ }\mu\text{m}$ en haut. Les écarts observés sont donc importants. Pour cette suspension, l'épaisseur du dépôt formé dépend donc de la position le long du canal de filtration. Cependant, quelle que soit la position le long du canal, la même tendance est observée : le dépôt croît rapidement en début de filtration puis plus lentement ensuite.

Lors de la filtration de la suspension de force ionique $I=10^{-3}\text{M}$, l'épaisseur du dépôt, en bas du canal est légèrement inférieure à celle mesurée précédemment dans le cas de la suspension de force ionique $I=8.10^{-5}\text{M}$. Cependant, aux deux autres positions, l'épaisseur du dépôt est bien supérieure à celle du dépôt formé à $I=8.10^{-5}\text{M}$.

Pour $I=10^{-3}\text{M}$, l'épaisseur du dépôt augmente avec x/L , et une accumulation préférentielle des particules est alors observée vers l'extrémité bouchée du canal. Ces résultats indiquent que la force ionique de la suspension filtrée influence la répartition spatiale du dépôt.

Une accumulation préférentielle des particules à l'extrémité bouchée d'une fibre creuse (filtration frontale interne/externe) a été précédemment reportée dans la littérature. Ainsi, Bessière et al, (Bessiere et al., 2008) ont montré lors d'une étude numérique que la fraction massique en particules augmentait plus rapidement à l'extrémité bouchée d'une fibre de longueur $1,2\text{ m}$ qu'à son entrée, lors d'une filtration à flux constant ($50\text{-}140\text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). De la même manière Van de Ven et al, (Van de Ven et al., 2008) ont observé expérimentalement, lors de la filtration d'acide humique, une accumulation plus importante des composés organiques en fin de fibre (longueur 40 cm environ, flux constant $20\text{-}140\text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$).

Pour ces deux auteurs, l'existence de cette accumulation préférentielle des composés en bout de fibre est la conséquence du couplage entre les répulsions interparticulaires (ou entre molécules organiques) et la faible vitesse de circulation longitudinale. En effet, les composés colmatants approchant la surface du dépôt sont maintenus en suspension par les répulsions interparticulaires puis entraînés vers l'extrémité de la fibre par l'écoulement longitudinal.

Cependant, ce mécanisme ne semble pas en mesure de prédire correctement nos résultats expérimentaux. En effet, dans notre cas, une diminution de la force ionique, et donc de la portée des interactions interparticulaires, conduit à la formation d'un dépôt homogène. Ainsi, la variabilité des propriétés structurales du dépôt est minimale dans les conditions pour lesquelles les particules sont le plus susceptibles d'être entraînées vers l'extrémité bouchée du canal de filtration.

Dans notre cas, une hypothèse pour expliquer l'apparition de ces variabilités pourrait être liée à la formation d'agrégats de particules à proximité de la surface de la membrane. En effet, dans le cas de faibles répulsions entre particules ($I=10^{-3}M$) l'agrégation est favorisée. Par ailleurs, les forces convectives d'origine hydrodynamique s'exerçant sur les particules sont proportionnelles à leur diamètre. Ainsi des agrégats de particules formés à proximité de la membrane sont susceptibles d'être plus sensibles au faible écoulement longitudinal que les particules seules et donc être entraînés vers l'extrémité de du canal de filtration. Afin d'évaluer cette hypothèse, il serait cependant intéressant d'étudier l'influence de la taille des particules sur la répartition longitudinale des propriétés structurales des dépôts. En particulier, la structure de dépôts formés par des suspensions de particules bidisperses devraient être étudiée. Enfin, afin de conclure plus en détails quant-aux propriétés structurales du dépôt, il serait intéressant de pouvoir déterminer expérimentalement, au cours de la filtration, le profil de flux de perméat le long du canal de filtration (flux local).

Par ailleurs, du point de vue de l'application, une répartition non homogène du dépôt à la surface de la membrane est susceptible d'entraîner des variations importantes du flux de perméat le long de la membrane. En effet, une accumulation de matière importante en un endroit de la membrane va engendrer une résistance locale importante. La perte de charge à travers la membrane sera donc localement plus importante. Dans le cas d'une filtration à flux constant, une augmentation du flux de perméat dans les zones les moins colmatées pourra être observée conduisant à une accélération du dépôt des espèces colmatantes à ces emplacements.

Ce phénomène a, par exemple, été observé par Arkhangelsky et al, (Arkhangelsky et al., 2011). Lors de la filtration de floccs d'acides humiques au sein de fibres creuses (longueur environ 1,40 m), le dépôt des composés colmatant se fait initialement dans les premiers 30 cm de la membrane. Le flux local diminue alors et se trouve compensé par une augmentation importante du flux vers l'extrémité bouchée de la fibre. Par la suite, les acides humiques s'accumulent principalement au bout de la fibre causant un flux local de perméat inférieur au flux imposé de près de 60 à 80 %. La fibre est alors coupée en deux. A l'entrée, une partie assure la production du perméat. A l'extrémité, une accumulation de matière importante est observée et cette partie de la fibre sert de zone de d'accumulation pour les floccs, mais ne contribue que très peu à la production de perméat. La surface efficace de la

membrane est donc diminuée. Il apparait donc intéressant de pouvoir limiter l'apparition de la variabilité des propriétés spatiales du dépôt.

L'influence de la nature des particules a également été évaluée. Ainsi, les dépôts formés lors de la filtration de suspensions de particules de même taille mais de matériaux différents engendrant des charges de signes opposés ont été étudiés. Les résultats obtenus vont maintenant être présentés.

5.2.2 Influence de la nature des particules

La nature des particules est susceptible d'impacter la structure des dépôts formés en filtration. Le signe de la charge des particules et sa valeur peuvent également influencer les interactions entre les particules et la membrane. Les différences de propriétés de charges des particules sont donc susceptibles d'influencer la structuration des premières couches du dépôt. Les membranes en PES, de type 1, utilisées pour ces expériences étant chargées négativement, une interaction attractive sera donc favorisée dans le cas des particules de mélamine chargées positivement. Dans le cas des particules chargées négativement, des interactions de types répulsives ont lieu. Cependant, compte tenu de la faible portée de ces interactions (quelques dizaines à une centaine de nanomètres selon la charge des particules et de la membrane), il est considéré que ces interactions sont négligeables après formation d'un dépôt d'une à deux couches de particules. Pour un dépôt régulier de sphères et compte tenu de la concentration en particules de la suspension, ces premières couches sont formées pour un volume filtré de moins de 2 mL. Pour nos conditions opératoires, le volume de perméat correspondant à ces couches est récolté pour un temps compris entre 2 et 5 minutes pour des durées totales de filtration de 2 à 5h. Par conséquent, ces interactions peuvent être supposées négligeables pendant toute la durée de la filtration.

Par ailleurs, les particules de latex et de mélamine se différencient également par des masses volumiques différentes (1050 kg.m^{-3} pour le latex contre 1510 kg.m^{-3} pour la mélamine). Ce dernier paramètre pourrait être susceptible d'influencer la trajectoire des particules au sein de l'écoulement en introduisant des effets d'inertie.

Cependant, dans notre cas, compte tenu du très faible diamètre des particules et de la faible vitesse d'écoulement au sein de la cellule, l'existence de ces effets n'est pas possible (nombre de Stokes $St \approx 1.10^{-7} \ll 10^{-5}$ dans le cas le plus défavorable). Les deux types de particules sont donc supposés suivre les lignes de courant.

Les suspensions de mélamine et de latex ont été filtrées à une PTM de 1 bar par une membrane de type 1. Pour un volume filtré de 310 L.m^{-2} , la chute de flux observée est de 27 % pour la suspension de mélamine et de 34 % pour celle de latex. Les résistances des dépôts formés ont été calculées à partir de la chute de flux et sont représentées en fonction du volume filtré sur la Figure 5-15.

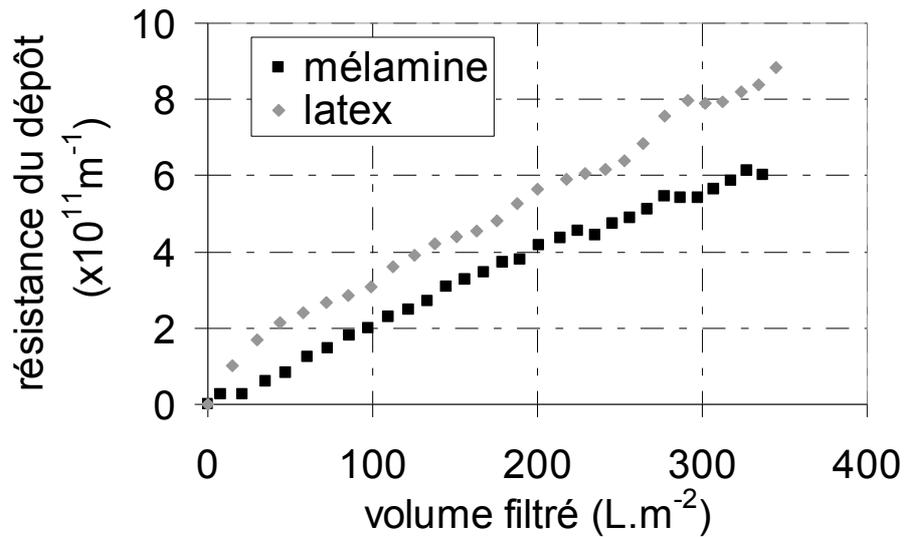


Figure 5-15 : Variation de la résistance du dépôt en fonction du volume filtré lors de la filtration d'une suspension de mélamine et de latex ($C_v=9,5.10^{-5}$, $I=8.10^5$) sur membrane de type 1 à 1 bar ($LP0 = 190 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ et $LP0 = 227 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$).

Dès les premiers instants de la filtration, pour un même volume filtré et donc pour un même volume de particules déposées, la résistance hydraulique engendrée par le dépôt de latex est supérieure à celle du dépôt de mélamine. Cependant, pour un volume filtré supérieur à 30 L.m^{-2} , la variation de la résistance avec le volume filtré est identique pour les deux types de particules.

Les particules ayant des diamètres légèrement différents, le même volume filtré de suspension de latex et de mélamine ne conduit pas au même nombre de particules déposées à la surface de la membrane. La variation des résistances a donc été représentée en fonction du nombre de particules déposées (Figure 5-16).

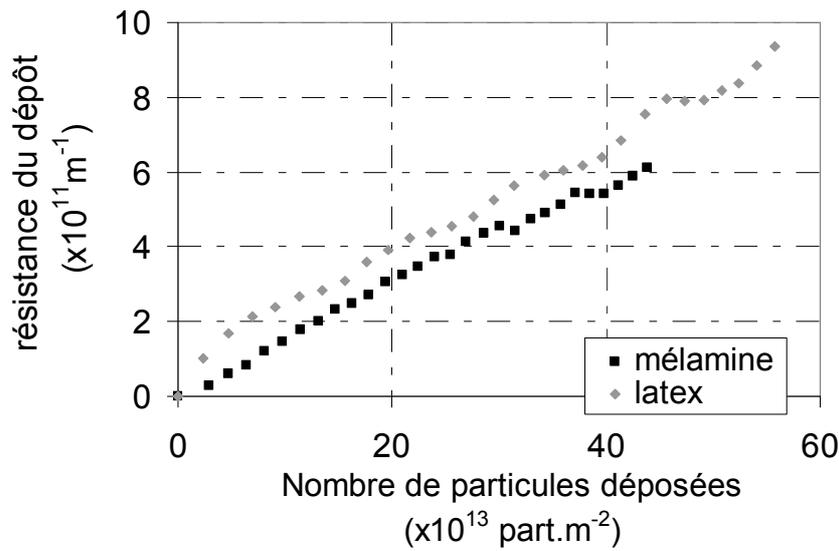


Figure 5-16 : Variation de la résistance du dépôt en fonction nombre de particules déposées par unité de surface lors de la filtration d'une suspension de mélamine et de latex ($C_v=9,5 \cdot 10^{-5}$, $I=8 \cdot 10^5 M$) par une membrane de type 1 à 1 bar ($LP0 = 190 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ et $LP0 = 227 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$).

Pour un même nombre de particules déposées, le dépôt constitué des particules de latex est plus résistant que celui de mélamine. L'existence de cet écart indique que la structure des dépôts formés par les deux types de particules est différente. En particulier, les premières couches formées par les particules de latex sont plus résistantes que celle formées par le dépôt de mélamine.

Ceci peut être dû à la charge des particules. Ainsi, les particules de latex sont caractérisées par une plus faible valeur absolue de potentiel zêta que les particules de mélamine (-12 mV contre 45 mV). Un rapprochement des particules de latex est donc favorisé. Au sein d'un dépôt, une plus faible distance de séparation entre particules se traduit par une augmentation de la résistance au transfert de masse (Hwang et al., 1998). Aussi, la faible charge des particules de latex est susceptible de favoriser la formation d'un dépôt plus résistant que celui formé par les particules de mélamine plus chargées.

Durant la filtration des suspensions de mélamine et de latex l'épaisseur du dépôt a été mesurée aux trois positions le long du canal ($x/L = 0,15$; $x/L = 0,60$ et $x/L = 0,85$). La variation de l'épaisseur du dépôt a été représentée en fonction du volume de suspension filtré (Figure 5-17). L'épaisseur du dépôt formé lors de la filtration de la suspension de mélamine a été représentée en pointillés. Dans ce cas, il avait été montré que l'épaisseur du dépôt de mélamine, pour $I=8 \cdot 10^5 M$, était identique en $x/L=0,15$ et $x/L=0,60$ pendant toute la durée de la filtration (Figure 5-5).

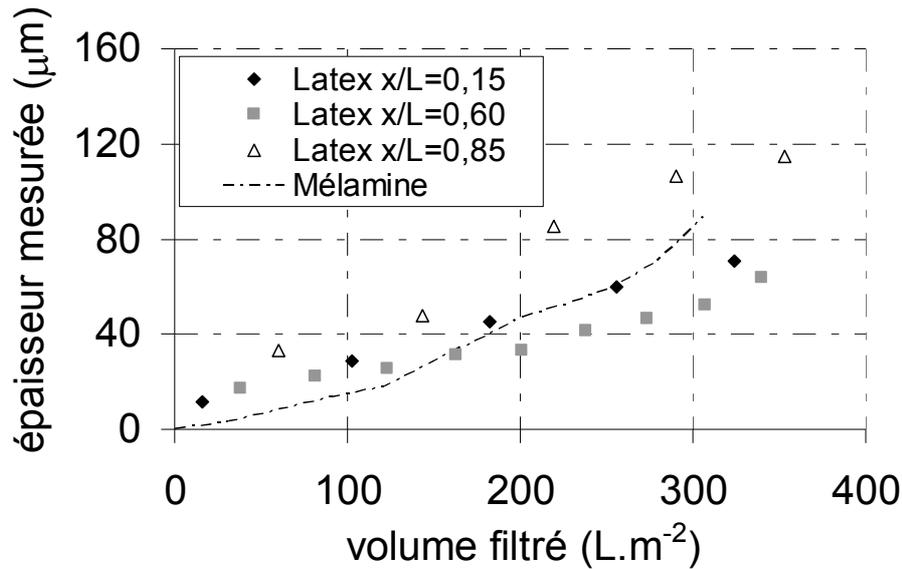


Figure 5-17 : Variation de l'épaisseur du dépôt mesurée en $x/L=0,15$, $x/L=0,60$ et $x/L=0,85$, en fonction du volume filtré, lors de la filtration d'une suspension de latex ($C_v=9,5 \cdot 10^{-5}$, $I=8 \cdot 10^5 M$) sur une membrane de type 1 à $PTM=1$ bar ($LP_0 = 227 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$)

Il existe une variabilité spatiale des propriétés du dépôt formé par le latex. Ainsi, pendant toute la filtration, l'épaisseur du dépôt est la plus importante à l'extrémité bouchée du canal ($x/L = 0,85$). Pour un volume filtré inférieur à 100 L.m^{-2} , l'épaisseur des dépôts est identique en $x/L = 0,15$ et $x/L=0,60$. Au-delà, elle est la plus faible au milieu et en bas du canal.

Une telle variation n'est pas observée dans les 60 premiers pour cent de la longueur du canal lors de la filtration des particules de mélamine ($C_v=9,5 \cdot 10^{-5}$, $I=8 \cdot 10^5 M$). La nature des particules a donc, dans ces conditions, une influence sur la répartition longitudinale des propriétés structurales du dépôt.

Afin de mieux visualiser la répartition longitudinale du dépôt et sa variation au cours du temps, l'épaisseur mesurée a été représentée, à différents volumes filtrés, en fonction de la position le long du canal (Figure 5-18). En raison du faible nombre de point lors de la filtration de la suspension de mélamine cette courbe a été tracée uniquement dans le cas de la suspension de latex.

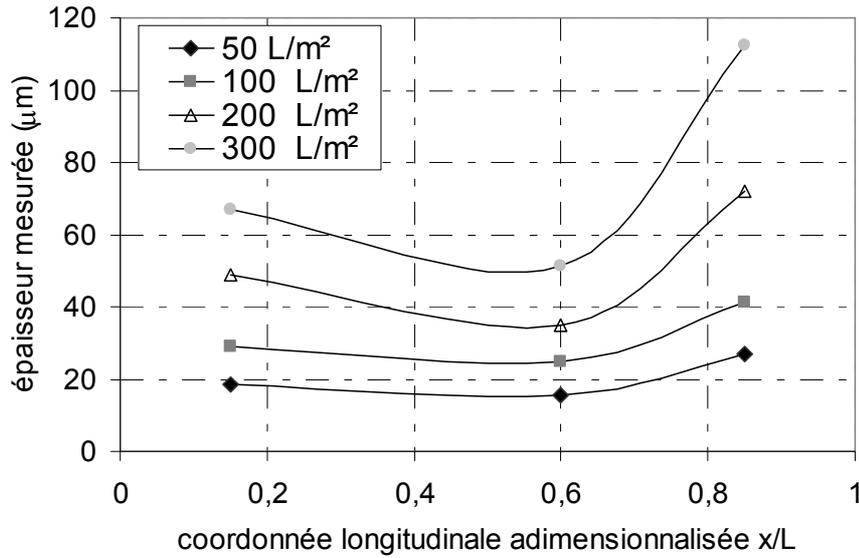


Figure 5-18 : Variation longitudinale de l'épaisseur du dépôt, pour différents volumes filtrés, lors de la filtration d'une suspension de latex ($C_v=9,5 \cdot 10^{-5}$, $I=8 \cdot 10^5 M$) sur une membrane de type 1 à $PTM=1$ bar ($LP_0 = 227 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$)

L'épaisseur du dépôt est toujours maximum à proximité de l'extrémité bouchée du canal. De plus, la croissance du dépôt étant plus rapide en ce point qu'aux deux autres points de mesures, l'hétérogénéité de la répartition spatiale du dépôt est de plus en plus importante avec le volume filtré.

Ce résultat est différent de ceux de la littérature (Chang et al., 2006; Mendret et al., 2010; Ngene et al., 2010). En effet, lors de ces études, une disparition de la variabilité spatiale de la structure du dépôt est observée.

Cependant, un tel phénomène est susceptible d'avoir lieu pour une filtration plus longue. Ainsi, pour Ngene et al, le dépôt devient homogène après environ 10 h (environ $765 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ de particules déposées, $d_p=6 \text{ µm}$) au sein d'un canal de longueur 2 mm. Un flux convectif plus important est aussi susceptible de favoriser une répartition homogène des propriétés du dépôt le long du canal de filtration. En effet, lors de la filtration de suspension de bentonite, Mendret et al, (Mendret et al., 2010) observent une variation de l'épaisseur du dépôt selon la position du canal pour des PTM de 0,5 et 0,8 bar, mais un dépôt d'épaisseur constante à 1 bar ($Lp_0=250 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$).

5.3 Conclusion

La morphologie des dépôts formés en filtration est la conséquence de l'équilibre entre différentes forces s'exerçant sur les particules. L'influence de la force convective et des interactions entre particules a été étudiée. L'impact de ces paramètres a été évalué en termes de performances globales de filtration (chute de flux, résistance) et de propriétés structurelles des dépôts (épaisseur, cinétique de croissance).

La méthode optique a permis de mettre en évidence que, quelles que soient les conditions opératoires testées, une variation de la cinétique de croissance des dépôts existe pendant la filtration. Cela indique donc l'existence de couches ayant des structures, et donc des propriétés de transfert différentes au sein du dépôt et ce, même pour le cas de dépôts de particules sphériques. Néanmoins, aucune tendance générale n'a pu être observée concernant les variations de la cinétique de croissance au cours de la filtration.

Durant la filtration d'une suspension de particules fortement répulsives (mélamine, $\zeta = 45$ mV, $I = 8 \cdot 10^{-5}$ M, pH=4,5), deux profils de croissance différents ont été mis en évidence en fonction du flux de perméat initial. Pour un flux initial inférieur à $90 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, la cinétique de croissance a tendance à décroître durant la filtration. Pour un flux initial supérieur à $125 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, la cinétique de croissance est dans un premier temps lente puis augmente pour un volume filtré plus important. Cependant, quelle que soit la valeur du flux de perméat, l'épaisseur du dépôt est la même aux différents points de mesure le long du canal (60 premiers pour cent de la longueur du canal). Dans ces deux cas, le dépôt semble donc homogène le long du canal de filtration.

Par ailleurs, la filtration d'une suspension de mélamine de faible force ionique ($I = 8 \cdot 10^{-5}$ M) aux PTM de 0,5 et 1 bar par une membrane de type 1 a montré que deux dépôts pouvaient avoir des propriétés globales similaires (résistance, porosité et épaisseur globale) et des propriétés structurelles locales très différentes.

Pour un dépôt formé dans le cas où les forces de répulsions entre particules sont plus faibles (particules de latex faiblement chargées ou suspension de mélamine de plus forte force ionique), il existe une variabilité de l'épaisseur le long du canal. L'épaisseur est maximum en haut du canal. Ainsi, la nature des interactions entre particules a une influence sur la répartition spatiale du dépôt. L'hypothèse proposée pour expliquer l'apparition de cette variabilité spatiale de l'épaisseur du dépôt est la formation d'agrégats au sein de la cellule de filtration, entraînés vers l'extrémité du canal sous l'effet du faible écoulement longitudinal.

Ainsi, il a été montré l'intérêt de coupler les approches à ces deux échelles. La méthode globale permet principalement la caractérisation des couches les plus résistantes (les plus compactes) du dépôt. La méthode optique permet en revanche l'étude de la totalité de l'épaisseur du dépôt et notamment les couches les moins compactes.

Du point de vue de l'application les approches globales et locales sont donc complémentaires. Ainsi, la méthode globale peut être suffisante afin d'évaluer les performances de filtration. Néanmoins, l'approche locale permet d'obtenir des informations

utiles pour la conduite du procédé. Ainsi, il est par exemple possible de mettre en évidence une accumulation préférentielle en composés colmatant en un lieu précis du module de filtration. Ceci n'est pas possible lors de l'utilisation de l'analyse globale seule.

Ces résultats soulignent également que, lors de travaux de modélisation ou de simulation numérique visant à prédire les propriétés structurales des dépôts, la validation des résultats obtenus par comparaison des propriétés globales des dépôts simulés et de celles obtenues expérimentalement n'est pas suffisante. Il est également nécessaire de comparer les résultats numériques obtenus avec des mesures *in-situ* des propriétés structurales des dépôts. Les résultats expérimentaux obtenus ici peuvent donc servir de base afin de valider des résultats numériques.

Des travaux de mécanique des fluides numérique (CFD) ont été initiés dans ce sens, dans le cadre d'une collaboration interne au sein du LISBP (avec P. Schmitz, équipe Transfert-Interface-Mélange). Ainsi, la résolution couplée, au moyen du logiciel Comsol Multiphysics, de l'écoulement au sein du canal et de la membrane avec l'équation de convection-diffusion permet la simulation de l'apport en particules à la surface de la membrane. La formation du dépôt est alors prise en compte par l'introduction d'une déformation du maillage. La frontière entre le sous-domaine fluide (canal où a lieu l'écoulement) et le sous-domaine poreux (membrane+dépôt) se déplace alors au cours du temps sous l'effet de la croissance du dépôt. Un terme spécifique a été introduit au sein de l'équation de convection-diffusion afin de prendre en compte les effets d'interactions entre la membrane ou le dépôt, et les particules arrivant à leur surface. La résolution des différentes équations au sein de la géométrie considérée est opérationnelle et sera utilisée dans le cadre de travaux numériques postérieurs à cette thèse.

Enfin, concernant l'aspect expérimental, il serait intéressant d'étudier l'influence d'autres paramètres opératoires sur la structure des dépôts formés.

Du point de vue de la suspension, une plus large gamme de force ionique et l'influence du pH doivent être considérées. L'influence de la taille des particules (quelques dizaines de nanomètres ou quelques micromètres) pourrait également être étudiée. Il serait ainsi possible d'analyser l'impact d'autres mécanismes de maintien en suspension des particules sur la structuration des dépôts tels que la diffusion brownienne ou encore la diffusion induite par le cisaillement à la surface du dépôt. L'étude de la structuration de dépôts lors de la filtration de suspensions bidisperses présente également un intérêt. L'influence de la charge de la membrane et de sa rugosité sur la structuration des premières couches du dépôt pourrait également être étudiée afin de mieux comprendre l'impact de ses couches sur la croissance du dépôt.

Il est également intéressant de caractériser les propriétés structurales de dépôts formés lors de la filtration de fluides complexes. C'est l'objet du chapitre suivant qui traite du colmatage induit lors de la filtration de biofluides issus de BAM.

Chapitre. 6 : Caractérisation des dépôts formés lors de la filtration de biofluides complexes issus de BAM

6 Caractérisation des dépôts formés lors de la filtration de biofluides complexes issus de BAM

Cette partie de l'étude a pour objectif une meilleure compréhension de la manière dont se structurent les dépôts complexes constitués de composés organiques et de particules. Il s'agit également d'amener des éléments de compréhension afin de déterminer comment les interactions entre particules et matière organique contribuent à la structuration des dépôts et donc aux performances du procédé.

Cette section vise à étudier les dépôts formés lors de la filtration de fluides biologiques issus de BAM. Deux types de fluides sont considérés : les boues activées et leur surnageant. L'impact, sur la structure des dépôts et sur les performances de filtration, de l'ajout de particules de mélamine ($d_p = 500 \text{ nm}$) au sein de ces fluides a été évalué.

Les propriétés de chaque fluide, avant et après interactions avec les particules seront présentées. Les performances de filtration pour les différents fluides, en présence ou non de particules seront analysées et comparées en termes de paramètres globaux (variation de flux, résistance...) et de rétention membranaire. La structure locale des dépôts a également été déterminée au moyen de la méthode optique LSGI et sera discutée en relation avec les propriétés globales de filtration.

Les campagnes expérimentales visant à caractériser les dépôts formés en filtration du surnageant et des boues ayant été réalisées au moyen de fluides d'origines différentes et de membranes différentes, ces deux parties seront présentées de manières distinctes.

La première section traitera des dépôts formés lors de la filtration de boues activées et la seconde sera consacrée aux cas de surnageants de BAM.

6.1 Structure et compressibilité des dépôts lors de la filtration de boue activée

Les résultats présentés ici mettent en œuvre la filtration de boues activées prélevées au sein d'une station de traitement des eaux résiduaires urbaines au moyen de membranes de type 5 (PVDF, diamètre de pore moyen $0,1 \mu\text{m}$ et de perméabilité moyenne de l'ordre de 700 L.h.m^{-2}).

6.1.1 Caractérisation des boues

Les prélèvements de boues ont été réalisés à la STEP de Muret. Il s'agit d'une filière de traitement de type boues activées conventionnelle traitant principalement les eaux résiduaires urbaines de la ville de Muret.

Les résultats présentés ici ont été obtenus à partir de trois prélèvements de boues différents. A chaque fois, la teneur en MES de la boue a été évaluée. De plus, afin d'obtenir une caractérisation globale de la teneur en substances organiques dissoutes (COD, absorbance UV) les propriétés du surnageant produit par centrifugation de la boue (4000 g, 10 minutes) ont été évaluées. Les résultats obtenus sont synthétisés dans le tableau Tableau 6-1.

Tableau 6-1 : Propriétés des boues prélevées

Prélèvement n°	1	2	3
MES (g.L ⁻¹)	2,75	5,45	3,84
Conductivité (μS.cm ⁻¹)	725	825	962
pH	7,74	7,33	8,14
Propriétés du surnageant			
COD (mg.L ⁻¹)	8,7	7,7	10,3
Absorbance (cm ⁻¹)			
210 nm	1,3166	1,6302	0,7156
254 nm	0,2210	0,2407	0,2705
280 nm	0,1850	0,1970	0,2291
Anions (mg.L ⁻¹)			
Cl ⁻	66,4	38,6	58,3
N-NO ₃ ⁻	-	18,7	0,1
N-NO ₂ ⁻	0,08	7,6	-
SO ₄ ²⁻	42,0	29,0	41,9
P-PO ₄ ³⁻	3,0	6,1	1,1
Cations (mg.L ⁻¹)			
Na ⁺	52,0	47,0	60,1
N-NH ₄ ⁺	33,0	-	42,6
K ⁺	16,4	15,2	15,3
Mg ²⁺	9,1	8,5	7,3
Ca ²⁺	62,5	53,5	56,2

La fluctuation de la teneur en MES pour les trois boues peut s'expliquer par des conditions de prélèvement différentes. En effet, le premier prélèvement a eu lieu alors que les aérateurs du bassin des boues activées étaient coupés. Pour les deux autres prélèvements, les aérateurs fonctionnaient.

L'application de la méthode optique à la mesure d'épaisseur de dépôts constitués de floccs biologiques est limitée par la turbidité de la suspension d'alimentation (voir chapitre 4). Aussi, lors de cette étude, les boues ont été diluées avant filtration de sorte à obtenir une concentration en MES de $0,5 \pm 0,08 \text{ g.L}^{-1}$. La dilution a été réalisée au moyen du surnageant de la boue produit par centrifugation. **Dans la suite de ce chapitre le terme « boue » sera donc relatif à la boue diluée de concentration en MES égale à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.**

La distribution de taille des floccs biologiques et d'éventuelles particules contenues dans la boue a également été étudiée. La Figure 6-1 représente la distribution en volume de la taille des composés particulaires de la boue 2.

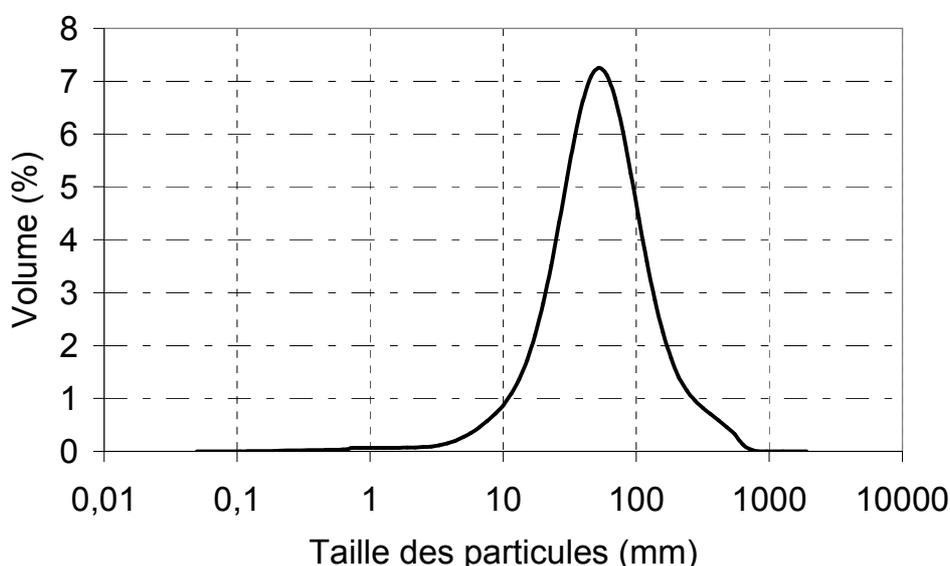


Figure 6-1 : Distribution de tailles des floccs de la boue 2

La distribution de taille des composés particulaires (incluant les floccs) est monomodale et comprise entre 0,6 et 700 μm . Les particules ont une taille moyenne de 71 μm et la médiane est de 49 μm . Enfin, 10% des particules ont une taille inférieure à 16 μm et 10 autres pourcents ont une taille supérieure à 140 μm . Aucune différence majeure n'est observée pour la distribution de taille des composés contenus dans les boues n°1 et n°3.

Par ailleurs, il a été vérifié que l'agitation de la suspension d'alimentation au sein de l'alimentation de la cellule de filtration ne conduisait pas à une modification de la taille des floccs (rupture, agrégation).

Enfin, la chromatographie en phase liquide avec détecteur de carbone (LC-OCD) a été utilisée afin de caractériser plus finement la nature des composés organiques hydrophiles du surnageant. Ces composés représentent de 90 à 95 % de la fraction du carbone organique analysable (les 5 à 10 % restant constituent la fraction de carbone organique hydrophobe).

Ils peuvent être subdivisés en 4 sous catégories selon leur masse moléculaire. Ainsi, il est possible de dissocier les biopolymères, les substances humiques et leurs sous-unités (« building blocks ») ou encore les composés de faible poids moléculaire (< 350 Da)

faiblement chargés. La contribution (pourcentage massique) de ces composés à la quantité de carbone organique totale analysée est présentée sur la Figure 6-2.

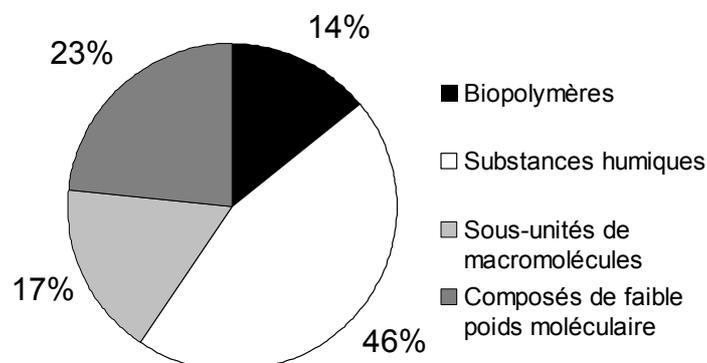


Figure 6-2 : Répartition massique des différentes familles de composés au sein de la fraction organique du surnageant

La fraction de carbone organique la plus importante est constituée par les substances humiques qui représentent près de 50 % de la masse de carbone organique analysée. La deuxième fraction représente les composés de faible poids moléculaire de faible charge. Enfin, les biopolymères organiques incluant les protéines et les polysaccharides constituent une fraction et représentent environ 15 % de la masse du carbone organique.

6.1.2 Structure des dépôts lors de la filtration de boues de BAM

Différentes études de la littérature basées sur l'autopsie membranaire rapportent la mesure de l'épaisseur de dépôts formés au sein de BAM. Les dépôts mesurés ont des épaisseurs assez variables d'une étude à l'autre. Ainsi, Meng et al, (Meng et al., 2007) rapportent l'existence d'un dépôt d'environ 100 μm alors que Gao et al. (Gao et al., 2011) indiquent une épaisseur de dépôt de 2000 μm environ. Enfin, Hwang et al, (Hwang et al., 2008) observent des dépôts beaucoup plus fins (20 à 50 μm).

Ces résultats ont été obtenus par prélèvement de membranes immergées au sein de BAM pilotes. Par conséquent, l'épaisseur des dépôts obtenus est très fortement dépendante des conditions opératoires. En particulier le volume filtré avant prélèvement de la membrane, la présence de séquence de relaxation/rétro-lavage, l'existence d'une aération des membranes (séquencée ou continue) ou non, sont des paramètres pouvant fortement influencer l'épaisseur des dépôts.

De plus, lors de ces études, les membranes autopsiées ont été prélevées au sein de BAM après plusieurs jours ou plusieurs dizaines de jours de fonctionnement. A ces échelles de temps, la formation d'un biofilm à la surface de la membrane est susceptible de se produire. Ce biofilm est alors le siège de la croissance et du décès de microorganismes. Par

conséquent, l'analyse de ces membranes autopsiées ne renseigne pas sur la structure des dépôts de floccs biologiques mais sur la structure de ces biofilms.

Nous avons montré précédemment (voir chapitre 4) que la méthode optique LSGI permet la mesure de l'épaisseur de ce type de dépôt. La structuration d'un dépôt formé lors de la filtration de boues a donc été étudiée. Les profils de croissance des dépôts, la variabilité spatiale de leur épaisseur et l'influence de la PTM sur leur structure ont été évalués. Afin d'évaluer le potentiel de l'application de la LSGI aux cas de dépôts de floccs, les résultats sont présentés en fonction du temps (courbes en fonction du volume filtré présentées en annexe 3). Par la suite, l'impact de l'ajout de particules sur la structure du dépôt sera discuté en fonction du volume filtré.

6.1.3 Croissance des dépôts

La boue n°1 a été filtrée à 0,3 bar par une membrane de type 5 (PVDF, diamètre moyen de pores $0,1 \mu\text{m}$) et l'épaisseur du dépôt a été mesurée en $x/L=0,60$ durant la filtration. Un volume d'environ 50 L.m^{-2} de boue a été filtré, soit une masse de MES déposée d'environ 25 g.m^{-2} . Cette valeur a été fixée de sorte à être représentative de la valeur des MES déposées pendant un cycle de filtration à l'échelle industrielle (quantité de matière déposée pendant un cycle de filtration de 10 minutes, à flux constant de $15 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, pour une boue de concentration en MES de 10 g.L^{-1}).

La Figure 6-3 représente la variation du flux de perméat et de l'épaisseur du dépôt au cours du temps.

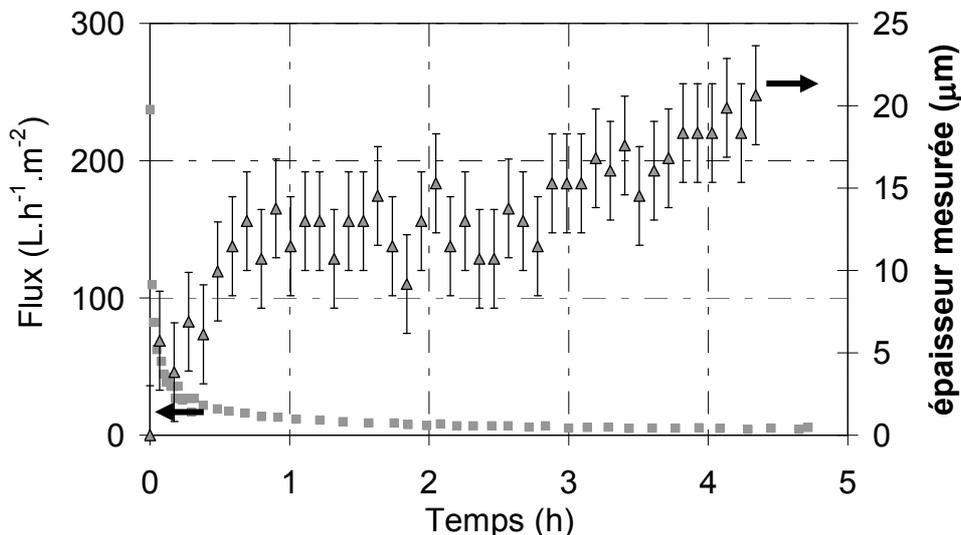


Figure 6-3 : Variation, en fonction du temps, du flux de perméat à 20°C et de l'épaisseur du dépôt mesurée en $x/L=0,60$, lors de la filtration de la boue n°1 (MES=0,5 g), à 0,3 bar ($LP_0 = 791 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) par une membrane de type 5

Dès les premiers instants, un dépôt se forme et la LSGI permet la mesure de son épaisseur. Ainsi, au bout de 30 minutes, l'épaisseur du dépôt est de 10 μm engendrant une importante chute de flux (>90 %). Au-delà, malgré un flux de perméat beaucoup plus faible (< 20 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) le dépôt continue de croître pour atteindre une épaisseur de 20 μm environ.

La LSGI permet donc la mesure *in-situ* de l'épaisseur du dépôt, en lien avec le suivi du flux, dès les premiers instants de la filtration et pendant toute sa durée. Elle nous permet donc d'obtenir des informations sur la structure locale de dépôts responsables des phénomènes de colmatage ayant lieu aux faibles échelles temps (entre deux phases de relaxation ou rétrolavage).

Par ailleurs, l'épaisseur maximum du dépôt (20 μm) est inférieure au diamètre médian (en volume) des floccs biologiques (34 μm pour la boue 1).

Meng et al, (Meng et al., 2007) ont comparé la taille des floccs au sein de la boue et au sein du dépôt (remise en suspension du dépôt) dans le cas d'un bioréacteur à membrane pilote fonctionnant avec des fibres creuses immergées. Les auteurs montrent que la taille moyenne des floccs au sein du dépôt est inférieure à celle des floccs contenus dans la boue. Ils attribuent ce phénomène à un plus fort dépôt des particules de petite taille que celles de plus grand diamètre sous l'effet de l'aération des membranes. Dans notre cas, en l'absence d'aération et en filtration frontale, ce phénomène de maintien en suspension des grosses particules ne peut expliquer nos résultats.

Par conséquent, deux phénomènes peuvent expliquer cette épaisseur de dépôt.

En raison de l'existence d'une dispersion importante de la taille des composés présents dans la boue, une répartition non homogène des floccs/particules à la surface de la membrane peut entraîner une variabilité spatiale de l'épaisseur des dépôts. Ainsi, les plus gros floccs et plus grosses particules, plus sensibles au faible écoulement longitudinal que ceux de plus faibles diamètres peuvent être entraînés vers l'extrémité du canal (effets d'inertie).

La seconde hypothèse pouvant expliquer une épaisseur de dépôt plus faible que la taille des floccs est une modification de la structure des floccs au sein du dépôt.

Afin d'évaluer ces deux hypothèses, la répartition spatiale du dépôt à la surface de la membrane a été évaluée.

6.1.4 Répartition longitudinale des dépôts

Afin d'évaluer l'existence d'une variabilité spatiale de l'épaisseur des dépôts formés lors de la filtration de la boue, des mesures d'épaisseur ont été réalisées en deux points le long du canal de filtration. La Figure 6-4 représente la variation de l'épaisseur des dépôts en $x/L=0,60$ et $x/L=0,85$ lors de la filtration de la boue n°3 à 0,3 bar.

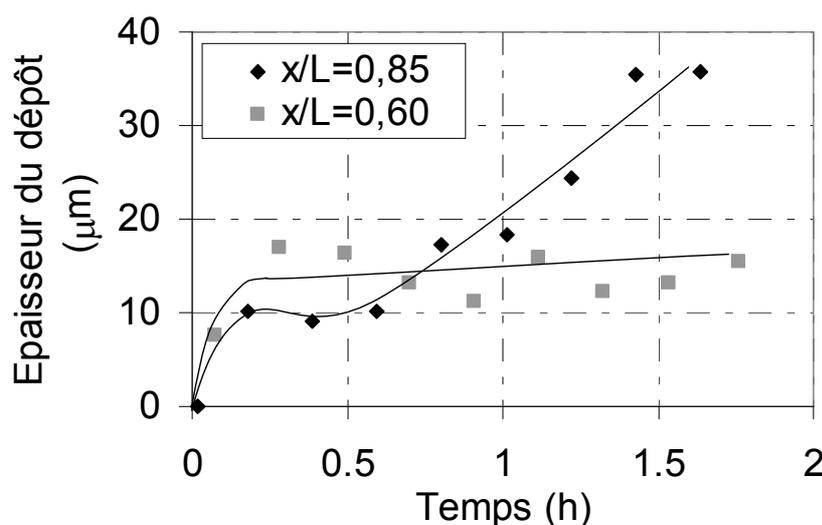


Figure 6-4 : Variation, en fonction du temps, de l'épaisseur des dépôts, mesurée en $x/L=0,60$ et $x/L=0,85$, lors de la filtration de la boue n°3 ($MES = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$) à 0,3 bar par une membrane de type 5 ($LP_0 = 730 \text{ L.h.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)

En $x/L=0,60$, la croissance du dépôt est rapide dans les premiers instants, puis le dépôt a une épaisseur quasiment constante après 0,5h. En cette position, le profil de croissance n'est pas identique à celui obtenu lors de la boue 1 (Figure 6-3). Cela peut être dû aux différences de propriétés des deux boues. Néanmoins, l'ordre de grandeur des épaisseurs est le même.

Pour une position proche de l'extrémité du canal ($x/L=0,85$), le dépôt croît de manière continue durant la filtration. Lors de la première heure de filtration, l'épaisseur est du même ordre de grandeur qu'en $x/L=0,60$. Au-delà, le dépôt est plus épais.

La méthode optique nous permet donc de mettre en évidence que, dans ces conditions, il existe une variabilité spatiale de l'épaisseur du dépôt avec une accumulation préférentielle des composés à l'extrémité du canal de filtration.

Cependant, pour ces deux positions, l'épaisseur de dépôt mesurée est inférieure ou du même ordre de grandeur que la taille médiane des floccs. Par conséquent, et en l'absence de décantation des plus gros floccs observée au sein du canal de filtration, la faible épaisseur du dépôt indique l'existence d'une modification des propriétés de floccs lors de la formation du dépôt. En effet, les floccs biologiques ont une structure fortement hétérogène, poreuse et

peu dense les rendant facilement déformables. Le dépôt des floccs étant réalisé sous l'effet de la PTM, une compression des floccs à la surface de la membrane peut expliquer les résultats obtenus.

6.1.5 Compressibilité des dépôts : analyse à l'échelle globale et à l'échelle locale

Nous avons montré que les floccs semblent compressés au sein du dépôt. Par conséquent, la structure des dépôts, et donc les performances de filtration, sont susceptibles d'être liées à la PTM appliquée lors de la filtration. L'influence de la PTM sur les performances globales de filtration et sur la structure locale des dépôts a été étudiée.

Pour cela, environ 50 L.m^{-2} de boue n°1 ont été filtrés aux PTM de 0,1 bar et 0,3 bar. Quelle que soit la PTM, la filtration de la boue conduit à une importante chute de flux. Ainsi, pour une PTM de 0,1 bar, le flux chute de $57 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à environ $6 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Pour une PTM de 0,3 bar, le flux initial est de $237 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et le flux final de $4 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ environ.

Pour chacun des deux essais de filtration, la résistance des dépôts a été déduite des variations du flux de perméat au cours du temps. La Figure 6-5, représente la variation de la résistance des dépôts, au cours du temps, pour les deux PTM.

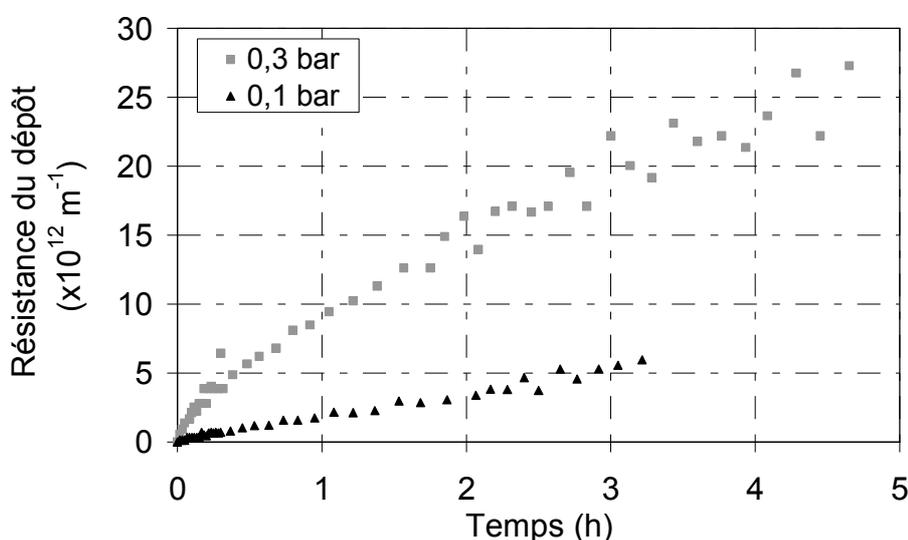


Figure 6-5 : Variation de la résistance des dépôts en fonction du temps, lors de la filtration de la boue n°1 (MES=0,5. g.L⁻¹) à 0,1 bar ($575 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et 0,3 bar ($791 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) par une membrane de type 5

La filtration de la boue n°2 conduit à la formation d'un dépôt beaucoup plus résistant à la PTM de 0,3 bar qu'à celle de 0,1 bar. Ainsi, à un instant donné, la résistance du dépôt formé

à 0,3 bar est 4 à 6 fois supérieure à celle du dépôt formé à 0,1 bar. La résistance du dépôt dépend donc de la PTM de filtration.

Par ailleurs, la résistance spécifique des dépôts a également été déterminée en prenant en compte la concentration en MES ($c = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$). Elle est de $1,62 \cdot 10^{14} \text{ m.kg}^{-1}$ à 0,1 bar et de $8,40 \cdot 10^{14} \text{ m.kg}^{-1}$ à 0,3 bar. Une forte variation de la résistance spécifique est donc observée avec la PTM. Ce phénomène est caractéristique des dépôts fortement compressibles. Cependant, compte-tenu du faible nombre de PTM testées, le facteur de compressibilité du dépôt n'a pas été évalué.

Afin d'étudier l'influence de la PTM sur la structure locale des dépôts, leur épaisseur a été déterminée au cours du temps en $x/L=0,60$ (Figure 6-6). Les lignes continues ne représentent pas une modélisation mathématique de la croissance des dépôts mais ont pour objectif de permettre une meilleure visualisation des tendances de croissances.

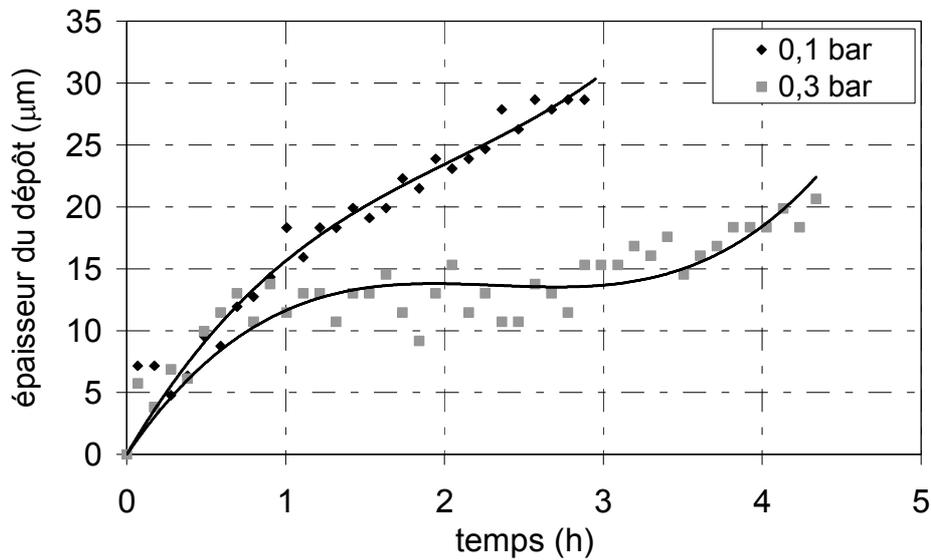


Figure 6-6 : Variation de l'épaisseur des dépôts ($x/L=0,60$), en fonction du temps, lors de la filtration de la boue n°1 ($MES=0,5 \text{ g.L}^{-1}$) à 0,1 bar ($575 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$), 0,3 bar ($791 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$) par une membrane de type 5

Les dépôts formés aux deux PTM possèdent des épaisseurs différentes. Ainsi, au bout de 2h, le dépôt formé à 0,1 bar a une épaisseur de $23 \mu\text{m}$ contre environ $12 \mu\text{m}$ à 0,3 bar. Ainsi, en ce point de mesure, l'épaisseur du dépôt formé à la plus basse PTM est supérieure à celle formée à la plus haute PTM. Il existe donc un effet de la PTM sur l'épaisseur du dépôt mesurée en ce point.

Par conséquent, la compressibilité des dépôts, observée à l'échelle globale, se traduit à l'échelle locale par une diminution de l'épaisseur (en $x/L=0,60$) lorsque la PTM augmente. Le dépôt formé à 0,3 bar est donc plus fin (en ce point) et plus résistant que celui formé à 0,1 bar.

6.1.6 Impact de l'ajout de particules de mélamine sur la filtrabilité des boues

L'impact, sur les performances de filtration, de l'ajout de particules de mélamine au sein de la boue a été étudié. Les particules ont été injectées dans la boue n°2 à une concentration de $0,14 \text{ g.L}^{-1}$. Pour des raisons pratiques, un temps de contact de 1h15 sous agitation a été établi. Le mélange a ensuite été filtré à différentes PTM (0,1 - 0,3 - 0,5 bar) sur des membranes de type 5. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour la filtration de la boue n°2 seule, sur ces mêmes membranes.

Dans un premier temps, les interactions entre les particules et les différents constituants de la boue ont été analysés.

6.1.6.1 Interactions particules-matière organique

Après 1h15 l'influence de l'ajout des particules sur la taille des floccs a été étudiée. Aucune variation de la distribution de tailles des floccs, en pourcentage volumique, n'a été observée. Ces résultats indiquent qu'il n'existe pas de restructuration importante des floccs (rupture ou agrégation des floccs) après leur mise en contact avec les particules. Néanmoins, il n'est pas possible de conclure quant au devenir des particules au sein de la boue (agrégation des particules entre elles, capture par les floccs) à partir de cette distribution de taille en volume. En effet, compte-tenu du très faible diamètre des particules (513 nm) comparativement aux floccs biologiques (diamètre moyen de $71 \mu\text{m}$), et de leur faible concentration volumique au sein de la boue ($9,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3_{\text{part}} \text{ m}^{-3}_{\text{boues}}$), le volume total de particules est faible comparativement au volume des floccs. Par conséquent, seule la formation de très larges agrégats particulaires pourrait impacter la répartition volumique des tailles. Cela n'est pas observé ici. Il n'a par ailleurs pas été possible de calculer la distribution de tailles des particules en nombre.

L'impact de l'ajout des particules dans les boues, sur la teneur en carbone organique dissous, a également été étudié. Ainsi, après ajout des particules un échantillon de boue a été prélevé, préfiltré à $0,45 \mu\text{m}$ puis analysé. La Figure 6-7 représente la teneur en COD avant et après ajout des particules.

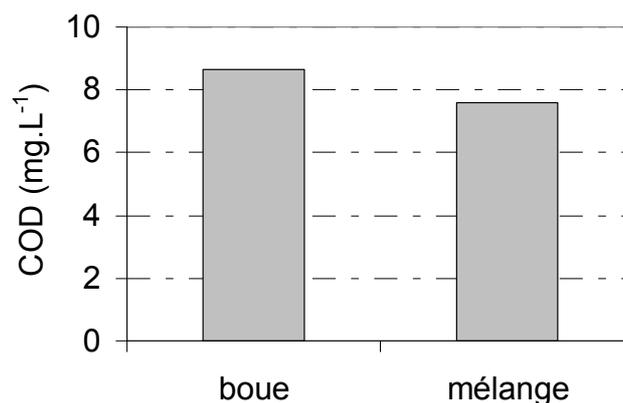


Figure 6-7 : Abattement en COD lors de l'ajout des particules de mélamine ($c=0,14 \text{ g.L}^{-1}$) au sein de la boue n°2

L'ajout des particules au sein de la boue entraîne une réduction de la teneur en carbone organique dissous d'environ 12 %. Il existe donc une adsorption des composés organiques sur les particules conduisant à une diminution de la quantité de composés organiques présents dans la phase liquide du mélange de boue et de mélamine.

Afin de caractériser plus précisément quelles sont les molécules qui interagissent avec les particules, l'abattement observé pour chaque famille de composés a été identifié par chromatographie en phase liquide (Figure 6-8).

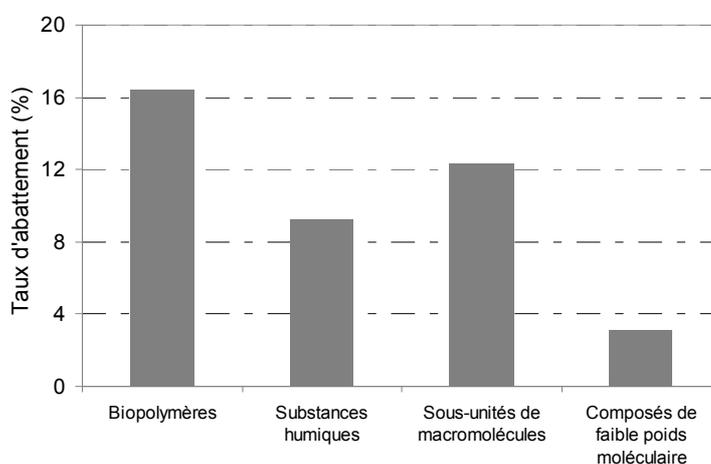


Figure 6-8 : Taux d'élimination des différentes fractions organiques lors de l'ajout des particules au sein de la boue n°2

Les composés les plus adsorbés à la surface des particules sont les biopolymères (protéines, polysaccharides) et les sous-unités de macromolécules. En revanche, la quantité de composés de faible poids moléculaire ne diminue que très peu (3 %) et ne peut pas être considérée comme étant significative.

6.1.6.2 Impact de la présence des particules sur les performances de filtration

Les performances de filtration de la boue n°2, seule et en présence de particules de mélamine, ont été évaluées à trois PTM différentes (0,1 - 0,3 - 0,5 bar). Pour chacune des expériences de filtration, le flux de perméat a été suivi au cours du temps. Les résistances des dépôts ont ensuite pu être calculées. Les variations du flux et de la résistance des dépôts formés lors de la filtration de la boue et du mélange aux différentes PTM sont présentées sur la Figure 6-9.

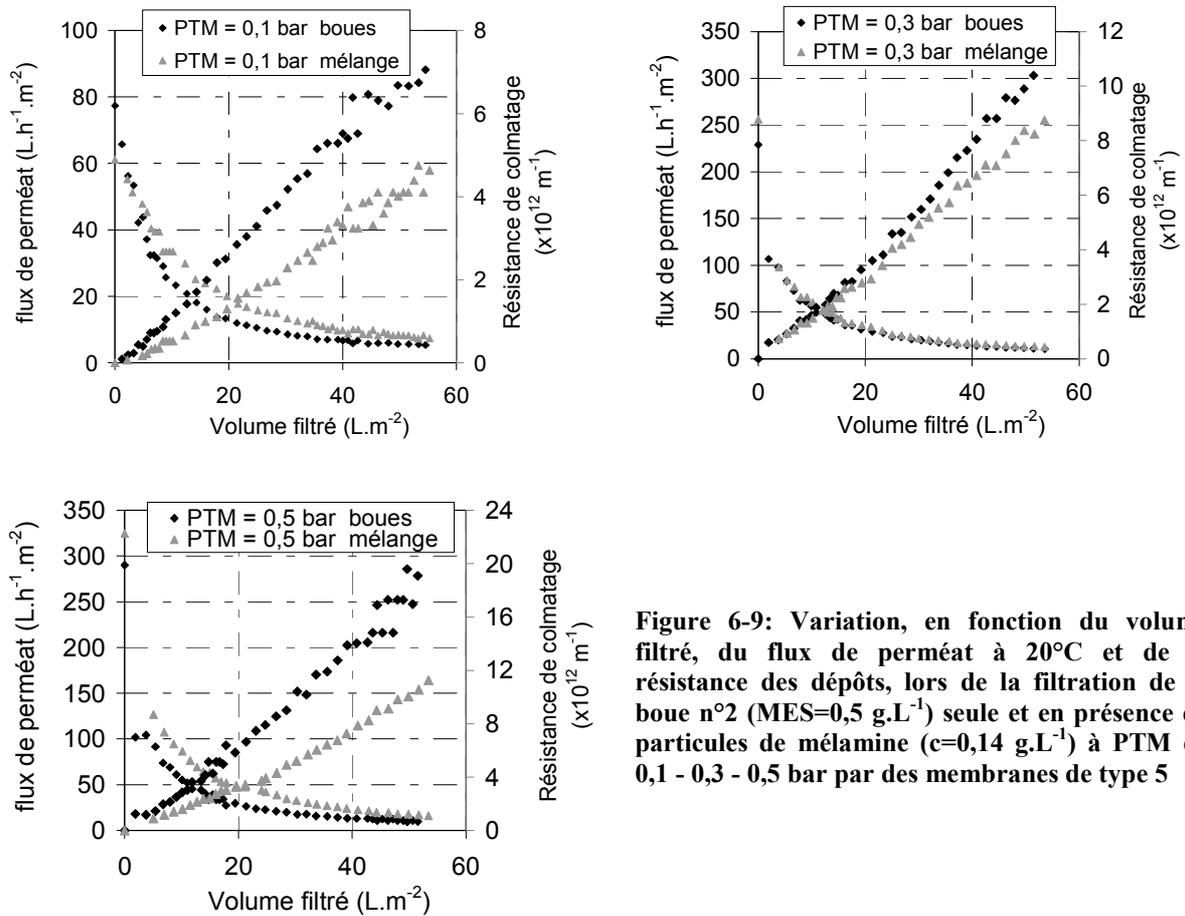


Figure 6-9: Variation, en fonction du volume filtré, du flux de perméat à 20°C et de la résistance des dépôts, lors de la filtration de la boue n°2 (MES=0,5 g.L⁻¹) seule et en présence de particules de mélamine (c=0,14 g.L⁻¹) à PTM de 0,1 - 0,3 - 0,5 bar par des membranes de type 5

Comme observé précédemment pour la boue n°1, la résistance des dépôts formés lors de la filtration de la boue 2 seule augmente avec la PTM. Elle est d'environ 7.10^{12} m^{-1} à 0,1 bar et de $19.10^{12} \text{ m}^{-1}$ à 0,5 bar

Il en est de même en présence de particules. Ainsi, en présence de particules et pour un volume filtré d'environ 50 L.m^{-2} , la résistance du dépôt varie également avec la PTM. Elle est de 5.10^{12} m^{-1} et $12.10^{12} \text{ m}^{-1}$ respectivement aux PTM de 0,1 et 0,5 bar.

Les dépôts formés lors de la filtration de la boue seule et du mélange avec les particules de mélamine sont donc compressibles.

De plus, quelle que soit la PTM, la résistance du dépôt est plus faible en présence de particules de mélamine. Ainsi, en fonction de la PTM, une diminution de la résistance finale du dépôt de 20 à 40 % est observée lors de l'ajout de particules. Par conséquent, la perméabilité des dépôts contenant les particules est donc supérieure de 20 à 40 % à celle des dépôts formés lors de la filtration des boues seules. Dans ces conditions, l'ajout des particules au sein de la boue permet donc une amélioration des performances de filtrations.

Nous avons vu qu'en présence ou non de particules de mélamine, les dépôts formés étaient compressibles. Afin d'évaluer plus précisément l'impact de la présence des particules sur la compressibilité des dépôts, leur résistance spécifique a été calculée. Puisque l'objet de cette partie de l'étude est la caractérisation des propriétés des dépôts formés par les composés organiques présents dans la boue, dans le cas du mélange, le calcul de la résistance spécifique a été réalisé en ne prenant en compte que la teneur en MES ($0,5 \pm 0,08 \text{ g.L}^{-1}$). Par conséquent, la quantité de particules déposées à la surface de la membrane n'a pas été prise en compte. Enfin, le facteur de compressibilité des dépôts a été évalué. Les résultats obtenus sont synthétisés dans le Tableau 6-2.

Tableau 6-2 : Facteur de compressibilité des dépôts formés lors de la filtration des boues et du mélange des boues avec les particules de mélamine ($c = 0,14 \text{ g.L}^{-1}$)

	PTM (bar)	$\alpha \times 10^{15}$ (m.kg^{-1})	Facteur de compressibilité
Boues	0,1	2,93	0,54
	0,3	3,74	
	0,5	7,70	
Boues + Mélamine	0,1	1,49	0,62
	0,3	3,13	
	0,5	4,02	

Pour une PTM donnée, la résistance spécifique des dépôts formés en présence de particules de mélamine est plus faible que celle des dépôts formés lors de la filtration de la boue seule. Cela est en accord avec les observations concernant la résistance des dépôts formés lors de la filtration de la boue et du mélange avec les particules.

Par ailleurs, le facteur de compressibilité du dépôt formé lors de la filtration des boues seule est légèrement inférieur à celui du dépôt contenant des particules. Néanmoins, compte tenu du faible écart observé, nous pouvons considérer que l'ajout des particules n'a qu'une faible influence sur la compressibilité du dépôt de composés organiques.

Enfin, la réversibilité des dépôts par rétrolavage¹ a également été évaluée. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 6-3. Notons que la réversibilité des dépôts formés à 0,3 bar n'a pas été évaluée.

Tableau 6-3 : Réversibilité des dépôts formés lors de la filtration des boues et du mélange des boues avec les particules de mélamine ($c=0,14\text{g.L}^{-1}$)

	PTM (bar)	Colmatage irréversible (%)
Boues	0,1	20
	0,3	-
	0,5	61
Boues + Mélamine	0,1	8
	0,3	-
	0,5	46

Pour les PTM de 0,1 et 0,5 bar, la présence de la mélamine semble avoir un effet favorable sur la réversibilité des dépôts. De plus, un colmatage irréversible plus important est observé à 0,5 bar qu'à 0,1 bar.

L'impact de l'ajout des particules sur les performances globales de filtration de la boue a été étudié. Dans nos conditions opératoires, l'ajout de particules au sein de la boue :

- entraîne une diminution de la résistance hydraulique des dépôts
- augmente la réversibilité des dépôts
- a un impact négligeable sur la compressibilité des dépôts

La nature des composés constituant le dépôt a également été déterminée. C'est l'objet de la section suivante.

¹ Rétrolavage à 1 bar effectué au moyen de 15 mL d'eau ultrapure.

6.1.6.3 Performances globales d'élimination

Afin d'évaluer les performances d'élimination du procédé, l'abattement en carbone organique dissous a été déterminé pour de la filtration de la boue seule et du mélange avec les particules. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6-4. Dans le cas du mélange, l'abattement calculé prend en compte l'adsorption de la matière organique sur les particules et la rétention membranaire.

Tableau 6-4 : Abattement du COD des boues et du mélange des boues avec les particules de mélamine ($c = 0,14\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) avec prise en compte de l'adsorption

	PTM (bar)	Abattement COD (%)
Boues	0,1	-
	0,3	20,1
	0,5	15,5
Boues + Mélamine	0,1	-
	0,3	19,8
	0,5	13,7

Pour des PTM de 0,3 et 0,5 bar, l'abattement en carbone organique est du même ordre de grandeur (15 - 20 %) en présence ou en absence des particules de mélamine. L'ajout de particules au sein de la boue n'a donc pas d'effet positif sur l'élimination du carbone organique et ce, malgré l'existence d'une adsorption de la matière organique sur les particules.

Afin d'évaluer les performances d'élimination lors de la filtration seule, la rétention membranaire a été déterminée (sans prendre en compte l'adsorption). Les résultats sont présentés dans le Tableau 6-5.

Tableau 6-5 : Rétention membranaire en COD lors de la filtration des boues et du mélange des boues avec les particules de mélamine ($c = 0,14 \text{ g.L}^{-1}$)

	PTM (bar)	Rétention membranaire en COD (%)
Boues	0,1	-
	0,3	20,1
	0,5	15,5
Boues + Mélamine	0,1	-
	0,3	8,8
	0,5	4,3

Aux PTM de 0,3 et 0,5 bar, la présence des particules conduit à une rétention membranaire plus de deux fois inférieure à celle observée lors de la filtration de la boue seule. **Par conséquent, l'ajout de particules au sein des boues a un impact négatif sur la rétention membranaire.**

6.1.6.4 Composés constituant le dépôt

Les dépôts formés lors de la filtration des deux fluides sont constitués des flocs biologiques, des particules dans le cas du mélange, mais également de composés solubles retenus par la membrane.

L'analyse des perméats permet d'obtenir des informations quant à la nature des composés retenus par la membrane et donc constituant le dépôt. La rétention membranaire des différents types de composés organiques dissociables par chromatographie en phase liquide a donc été déterminée pour les filtrations réalisées à 0,3 bar.

Pour les plus petites molécules : les sous-unités de macromolécules et composés de faible masse moléculaire faiblement chargés, la rétention est inférieure à la précision de la mesure et n'a donc pas pu être quantifiée. La Figure 6-10 représente la rétention membranaire uniquement vis-à-vis des biopolymères et des substances humiques.

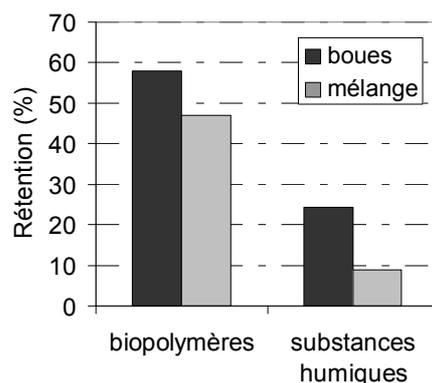


Figure 6-10 : Rétention membranaire en biopolymères et substances humiques, déterminée par chromatographie en phase liquide lors de la filtration de la boue n°2 et du mélange avec les particules de mélamine à 0,3 bar sur une membrane de type 5.

Les seuls composés organiques dissous retenus par la membrane sont les biopolymères et les substances humiques.

Quelle que soit la nature du fluide, la rétention la plus importante est observée pour les biopolymères (de l'ordre de 50 à 60 %). Ces composés sont ceux possédant la plus haute masse moléculaire. Dans le cas des substances humiques, une rétention de l'ordre de 10 à 20 % est observée.

Les dépôts formés sont donc composés des floccs (et leurs constituants : bactéries, EPS liés), de biopolymères et substances humiques dissoutes et éventuellement de particules de mélamine.

Par ailleurs, pour les deux types de composés, la rétention est supérieure dans le cas de la boue seule. Ce phénomène est le plus marqué pour les substances humiques pour laquelle la rétention est diminuée de moitié. Tout comme dans le cas de l'analyse de la rétention globale en carbone organique dissous, la présence des particules engendre donc une modification des propriétés de rétention de la membrane vis-à-vis de biopolymères et des substances humiques.

Il a été montré précédemment que l'ajout des particules au sein de la boue conduit à la diminution de la résistance hydraulique des dépôts. L'analyse de la rétention membranaire montre que ce phénomène s'accompagne d'une diminution des performances de rétention membranaire.

Le dépôt complexe, formé à la surface de la membrane, agit comme une membrane dynamique dont les propriétés contrôlent les performances de filtration. Les modifications des propriétés de transfert et de rétention engendrées par la présence des particules au sein du dépôt peuvent être la cause d'une structuration différente de cette membrane dynamique (et donc du dépôt) en présence de particules. L'influence de la présence des particules sur la structure des dépôts a donc été évaluée.

6.1.6.5 Impact de la présence des particules sur les propriétés de la membrane dynamique formée

L'épaisseur des dépôts constitués lors de la filtration du mélange de la boue n°2 avec les particules aux trois PTM a été mesurée en $x/L=0,60$. Leur variation avec le volume filtré est présentée Figure 6-11. Par soucis de lisibilité, les barres d'erreurs ont été représentées uniquement pour la PTM de 0,5 bar.

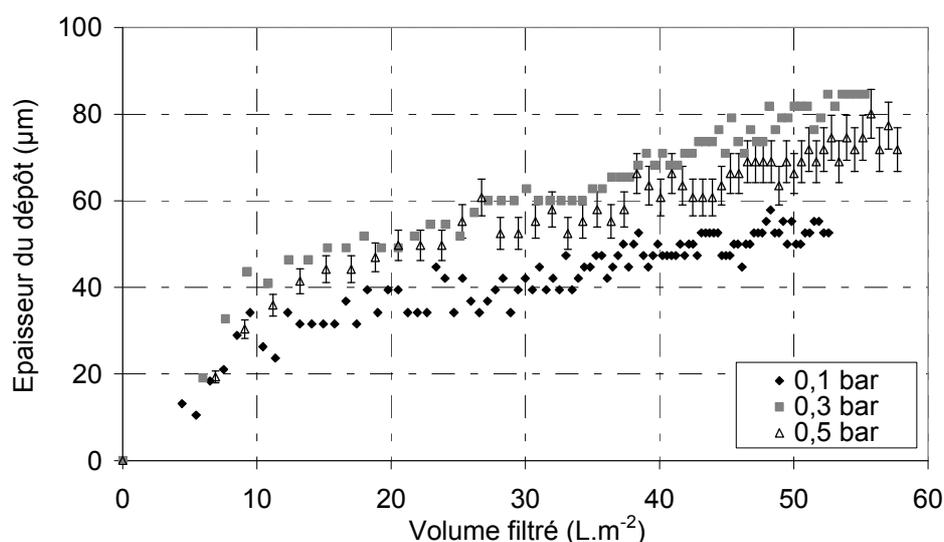


Figure 6-11 : Variation de l'épaisseur des dépôts, mesurée en $x/L=0,6$ en fonction du volume filtré, lors de la filtration du mélange de la boue n°2 et des particules à 0,1 bar ($LP_0 = 610 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$), 0,3 bar ($LP_0 = 750 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et 0,5 bar ($LP_0 = 650 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) par des membrane de type 5

Quelle que soit la PTM de filtration, la croissance des dépôts est rapide en début de filtration puis plus lente ensuite. Cependant, aucune tendance de variation de l'épaisseur avec la PTM n'est observée. En effet, le dépôt le moins épais est celui formé à 0,1 bar. Compte tenu de l'incertitude de mesure, les dépôts formés aux PTM de 0,3 et 0,5 ont en revanche une épaisseur identique. Ces résultats sont donc différents de ceux obtenus lors de la filtration de la boue seule (boue 1) (Figure 6-6). En effet, pour la boue seule, l'épaisseur du dépôt mesurée en $x/L=0,6$ augmentait avec la décroissance de la PTM.

L'épaisseur des dépôts formés par la boue n°2 seule n'a pas été déterminée. Cependant, pour la boue n°1 possédant la même distribution de taille des floccs, il a été montré précédemment que la filtration de 50 L.m^{-2} de boue à 0,1 et 0,3 bar conduisait à une épaisseur de dépôt de $30 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$ respectivement en $x/L=0,60$ (Figure 6-3). De même, une épaisseur de dépôt de $15 \mu\text{m}$ est obtenue pour la boue n°3.

Par conséquent, la présence de particules au sein des boues semble conduire à la formation de dépôts plus épais que dans le cas de la boue seule.

Le dépôt formé lors de la filtration du mélange est donc plus épais, moins résistant et possède une moins bonne capacité de rétention des composés organiques dissous que celui formé lors de la filtration de la boue seule.

Par conséquent, la présence des particules modifie fortement la structure de la membrane dynamique formée à la surface de la membrane. Le couplage des analyses locale et globale indique, qu'en présence de particules, le dépôt semble moins compact, facilitant le transfert de matière en son sein et réduisant sa capacité de rétention des composés dissous.

6.1.7 Conclusion partielle

Il a été montré que la LSGI permet la détermination du profil de croissance de dépôts formés lors de la filtration d'une boue activée de teneur en MES de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$. De plus, la mesure de l'épaisseur en deux points du canal a mis en évidence l'existence d'une variabilité spatiale de l'épaisseur du dépôt formé. Enfin, il a été montré que ce profil de croissance dépend de la PTM de filtration traduisant à l'échelle locale la compressibilité observée à l'échelle globale.

L'impact de l'ajout de particules de mélamine, sur la filtrabilité de la boue n°2, a également été étudié.

La filtration des boues en présence ou non des particules de mélamine conduit à la formation d'un dépôt contenant des floccs, des substances organiques dissoutes (principalement des biopolymères et des substances humiques) et éventuellement des particules. Pour les deux fluides, ces dépôts contrôlent alors les performances de filtration (chute de flux) dès les premiers instants de la filtration.

Cependant, il a été mis en évidence que les performances de filtration dépendent de la présence ou non des particules.

L'effet de l'ajout des particules sur les paramètres évalués est synthétisé dans le Tableau 6-6. Un effet positif est indiqué par le symbole (+) alors qu'un effet négatif est noté (-). Si aucune influence de l'ajout des particules sur le paramètre évalué n'est observée le signe (=) est utilisé.

Tableau 6-6: Influence de l'ajout des particules sur les performances de filtration des boues

Paramètre évalué	Influence de la présence des particules
Perméabilité du dépôt	+
Abattement global en composés organiques dissous (adsorption + rétention membranaire)	=
Rétention membranaire des composés organiques dissous	-
Réversibilité	+
Compressibilité	=

L'ajout de particules au sein de la boue n°2 permet une diminution de la résistance des dépôts formés (augmentation de leur perméabilité) et une augmentation de leur réversibilité. De plus l'abattement global (adsorption + filtration) en composés organiques dissous reste identique. Par conséquent, l'ajout des particules permet l'amélioration de la filtrabilité des boues. Cependant, du point de vue de la filtration seule, la diminution de la résistance des dépôts s'accompagne d'une réduction de la rétention membranaire. L'effet bénéfique de la présence des particules dépend donc d'un compromis entre la capacité d'adsorption des particules et la diminution de la rétention membranaire.

A l'échelle microscopique la LSGI a permis de mettre en évidence que le dépôt formé lors de la filtration du mélange est plus épais que celui formé lors de la filtration des boues seules. Par conséquent, pour ces conditions opératoires, la filtration des boues conduit à la formation d'un dépôt compact, peu réversible retenant les espèces dissoutes. En présence de particules, le dépôt est alors plus épais, moins résistant, plus réversible et retient moins les composés organiques dissous.

6.2 Structure des dépôts formés lors de la filtration de mélange de surnageant de boue activée et de particules de mélamine

La structure de dépôts mixtes formés lors de la filtration du mélange d'un surnageant de BAM industriel et des particules de mélamine a également été étudiée. La filtration a été réalisée au moyen d'une membrane de type 4 de faible diamètre de pore (0,02 μm). Les performances de filtration du surnageant seul et du mélange ont été comparées.

6.2.1 Propriétés du surnageant

Le surnageant utilisé lors de ces expériences a été produit par centrifugation de la boue activée d'un BAM d'échelle industrielle (Nailloux, France). Ce BAM traite des eaux résiduaires urbaines et inclut une déphosphatation biologique. Les membranes sont immergées dans un bassin biologique à aération séquentielle. La teneur en MES de la boue est d'environ 7,5 g.L^{-1} et l'âge de boue est de l'ordre de 70 à 80 jours. Les prélèvements ont été effectués pendant la phase d'aération.

Les propriétés du surnageant obtenu sont récapitulées dans le Tableau 6-7.

Tableau 6-7: propriété du surnageant du BAM de Nailloux

Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	783
pH	7,1
potentiel zêta des colloïdes (mV)	-10,4
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5,5 \pm 0,3
Absorbance (cm^{-1})	
210 nm	1,5289 \pm 0,1576
254 nm	0,1754 \pm 0,0168
280 nm	0,1396 \pm 0,1396
Anions ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
Cl ⁻	104,7
N-NO ₃ ⁻	0,9
N-NO ₂ ⁻	-
SO ₄ ²⁻	54,5
P-PO ₄ ³⁻	4,2
Cations ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
Na ⁺	67,0
N-NH ₄ ⁺	0,8
K ⁺	27,3
Mg ²⁺	8,6
Ca ²⁺	53,6

Le surnageant possède une faible valeur de COT et une faible absorbance UV indiquant une faible teneur en composés organiques. Cela peut s'expliquer par l'âge de boue important qui tend à diminuer la concentration en EPS dans la phase liquide (Massé et al., 2006).

Par ailleurs, aucune différence significative n'a été observée entre les valeurs du COT et COD. Cela s'explique par le fait que le surnageant contient uniquement des colloïdes et des espèces dissoutes qui ne sont donc pas éliminées lors d'une filtration 0,45 μm .

La répartition de la taille des composés présents dans le surnageant a également été analysée par HPLC-SEC. L'« empreinte » du fluide a ainsi pu être obtenue. Les réponses en absorbance UV₂₅₄ et UV₂₁₀ ainsi que la fluorescence à la longueur d'onde d'excitation/émission des protéines (280/350 nm) ont été déterminées en fonction du volume élué (Figure 6-12).

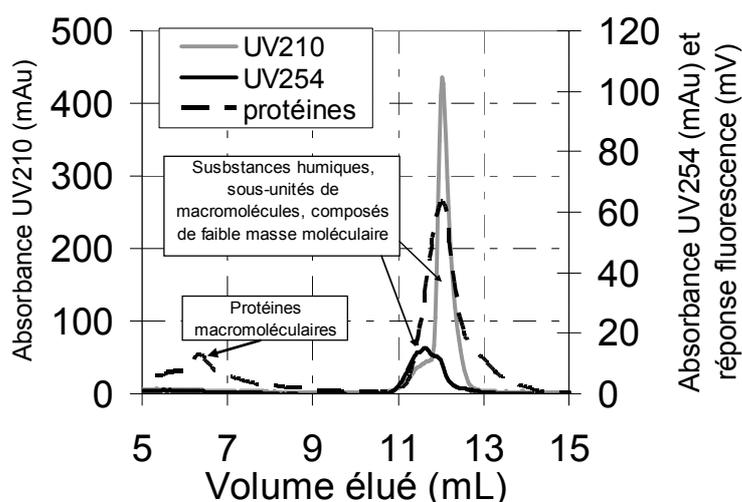


Figure 6-12 : Spectre HPLC du surnageant issu du BAM de Nailloux, absorbance UV_{210} , UV_{254} et fluorescence (em/ex 280/350 nm)

Par fluorescence, un premier pic de composés protéiniques est observé pour un volume élué de 6,4 mL. D'après l'étalonnage de la colonne, ces composés ont une masse moléculaire supérieure à 496 kDa. Ce pic correspond donc à des composés macromoléculaires de type protéines.

Pour un volume élué de l'ordre de 12 mL, plusieurs pics non dissociés sont obtenus au moyen des différents détecteurs et il s'agit donc d'un mélange de différentes espèces. Compte-tenu de leur petite taille, les composés détectés au sein de ces deux derniers pics sont probablement des sous-unités de plus grosses molécules (« building blocks »), des composés de faibles poids moléculaires (acides, aminés...), ou encore des sels. En effet, les nitrates, par exemple, sont détectés à 210 nm. Une caractérisation plus fine de ces fractions nécessiterait l'utilisation d'un détecteur de carbone organique en sortie de colonne. Il serait ainsi possible de dissocier les sels inorganiques des molécules organiques.

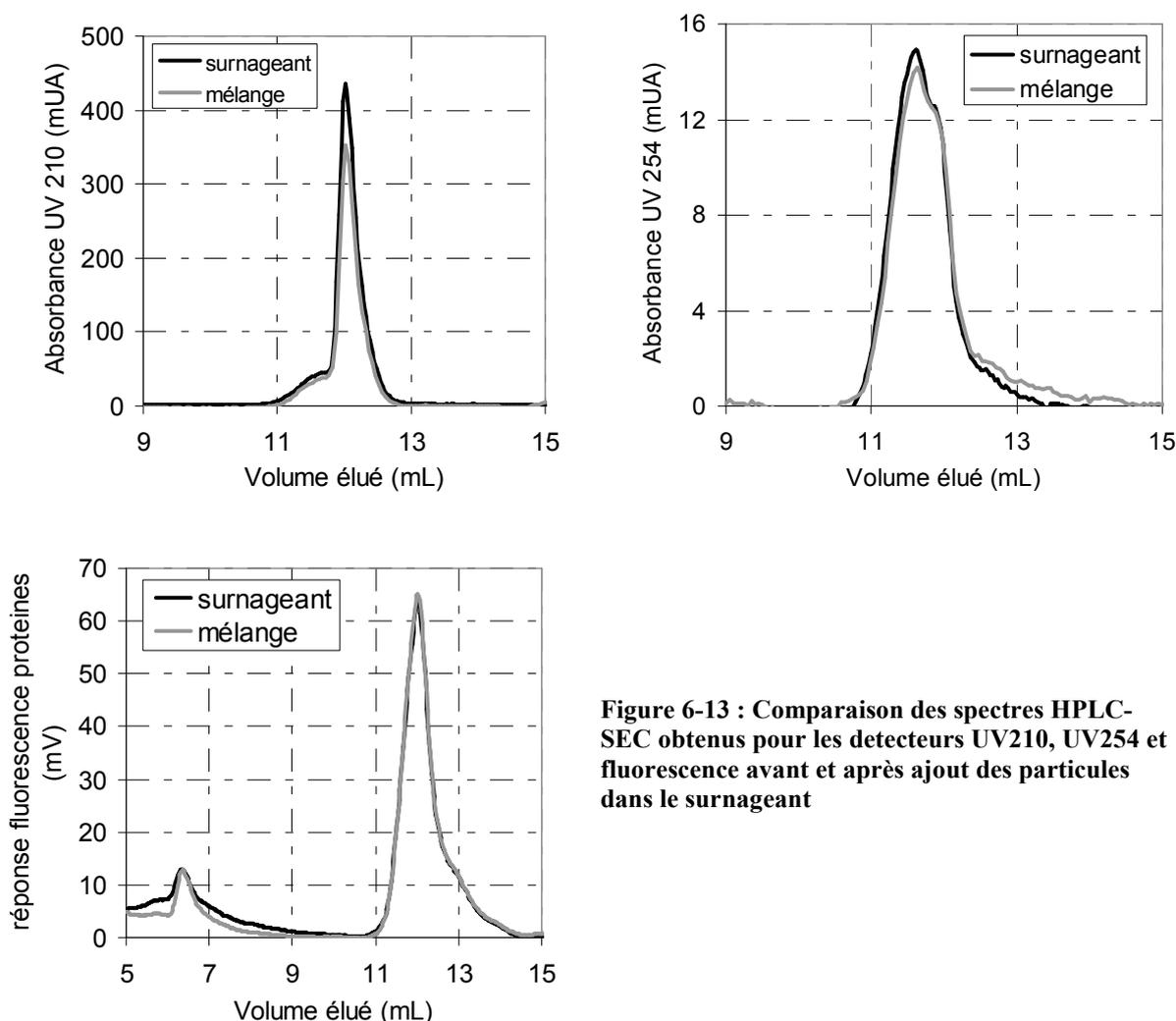
Par ailleurs, la présence de polysaccharides n'a pas été évaluée. De tels composés sont généralement présents dans le surnageant des boues et sont susceptibles de jouer un rôle important sur le colmatage au sein des BAM (Massé et al., 2006).

6.2.2 Propriétés du mélange surnageant-mélatamine

Afin d'évaluer l'influence de l'ajout de particules sur la filtrabilité du surnageant, des particules de mélatamine ont été ajoutées au sein du surnageant. Avant filtration, un temps de contact de 2h est établi entre les particules et le surnageant afin de stabiliser la suspension. Les particules de mélatamine sont injectées au sein du fluide à une concentration de $0,14 \text{ g.L}^{-1}$. La suspension est ensuite placée sous agitation. Durant la phase de mise en contact du surnageant et des particules, l'évolution du COD a été suivie au cours du temps.

Au bout de 2h, afin de caractériser les interactions entre la matière organique du surnageant et les particules de mélatamine, des analyses sont réalisées sur la phase liquide du mélange (COD, HPLC-SEC) et sur les particules (diamètre, potentiel zêta).

Après l'ajout des particules au sein du surnageant, aucune variation de la concentration en COD du surnageant n'est observée (variation du COD en fonction du temps de contact présenté en Annexe 4). **Pour ce surnageant, il n'existe donc pas d'effet d'adsorption de la matière organique à la surface des particules de mélamine.** Afin de vérifier cette observation, la phase liquide de la suspension a été analysée par HPLC-SEC après les 2h d'agitation. Les spectres obtenus par chacun des détecteurs (UV210, UV254 et fluorescence) ont été comparés à ceux du surnageant seul (Figure 6-13).



Aucune variation significative des spectres HPLC-SEC n'est observée après ajouts des particules au sein du surnageant. Par conséquent, la composition du surnageant en termes de composés organiques dissous n'est pas modifiée par la présence des particules organiques.

Cependant, la mise en contact des particules avec le surnageant est susceptible d'induire une modification des propriétés de taille et de charge des particules. Ainsi, ces propriétés ont donc été étudiées et sont résumées dans le Tableau 6-8.

Tableau 6-8 : Propriétés des particules de mélamine avant et après contact avec les matières organiques

	diamètre moyen des particules (nm)	potentiel zêta (mV)
Colloïdes du surnageant	-	-10,4
Mélamine dans l'eau ultrapure ^a	513 ± 49	+45,0
Mélamine dans le surnageant ^b	2185 ± 477 et larges agrégats	-9,2

^apH=4,5 ; I=8.10⁻⁵, ^bpH=7,1 et conductivité 783 μS.cm⁻¹

La mise en contact des particules de mélamine avec le surnageant conduit à une agrégation des particules. Elles passent alors d'un diamètre de l'ordre de 500 nm à environ 2200 ± 477 nm. Ces agrégats sont donc en moyenne constitués de quelques particules. Par ailleurs, de plus gros agrégats sont également observés. Cependant, leur dimension est de l'ordre de grandeur du maximum de la gamme de mesure de l'appareil utilisé (6 μm et plus) et leur taille n'a pas pu être déterminée précisément.

Une modification des propriétés de surface des particules est également observée. Les particules, initialement chargées positivement deviennent négatives au contact du surnageant.

D'un point de vue théorique, ces phénomènes, peuvent être liés à l'interaction de composés organiques avec les particules ou à des interactions électrostatiques liées à chimie de la suspension (pH, environnement ionique).

En pratique, pour le mélange considéré, il a été montré que l'existence de phénomènes d'adsorption de la matière organique n'est pas quantifiable et est donc négligeable. Ces résultats montrent donc que l'agrégation des particules est, ici, principalement causée par des phénomènes d'interactions électrostatiques.

Par ailleurs, au sein de la cellule de filtration, ces agrégats ne sont pas susceptibles de décanter. En effet, la vitesse ascensionnelle le long du canal de filtration est de l'ordre de quelques millimètres par secondes lors de la filtration de ces fluides par la membrane de type 4. Par conséquent, seuls des agrégats de taille supérieure à 60 μm seraient susceptibles de décanter dans le canal de filtration (vitesse terminale de chute de 1 mm.s⁻¹, calculée par la loi de Stokes).

Après 2h de mise en contact, notre mélange de particules de mélamine et de surnageant est donc constitué d'agrégats de particules de mélamine en suspension dans une phase liquide contenant des composés organiques dissous.

6.2.3 Filtrabilité du mélange de surnageant et de particules de mélamine

La suspension de mélamine dans de l'eau ultrapure, le surnageant seul et le mélange avec les particules de mélamine ont été filtrés à trois PTM différentes (0,5 - 0,8 - 1 bar) sur une membrane de type 4. Rappelons que ces membranes sont en polysulfone hydrophile et ont un diamètre de pore moyen de 0,02 μm .

Pour chacune des expériences de filtration, le flux a été suivi au cours du temps. Il a ainsi été possible de déduire les paramètres globaux liés au dépôt tels que leur résistance ou leur résistance spécifique. Les performances de filtration et l'influence de la PTM ont pu être comparées pour ces trois fluides.

6.2.3.1 Influence de la nature du fluide

A titre d'exemple, la Figure 6-14 représente la variation du flux de perméat avec le volume filtré à une PTM de 0,8 bar pour les différents fluides.

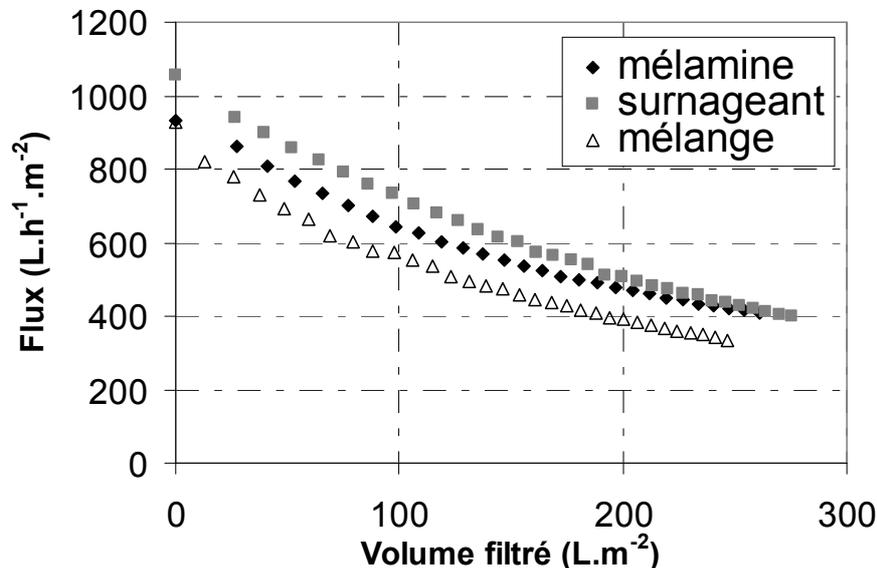


Figure 6-14 : Variation du flux de perméat à 20°C en fonction du volume filtré lors de la filtration de la suspension de mélamine dans de l'eau ultrapure ($LP_0 = 1165 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$), du surnageant ($LP_0 = 1320 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et du mélange ($LP_0 = 1160 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) à PTM = 0,8 bar

Quel que soit le fluide filtré, la chute de flux possède la même allure. Pour 250 L.m⁻² de fluide filtré, la chute de flux est de 54 % pour la mélamine et est de 59 % et 69 % respectivement pour le surnageant et le mélange. **La chute de flux est donc supérieure lors de la filtration**

du mélange que pour les autres fluides. Cette tendance est observée aux trois pressions testées.

Afin de s'affranchir de la différence de perméabilité initiale des membranes, la résistance des dépôts formés a été représentée en fonction du volume filtré (Figure 6-15).

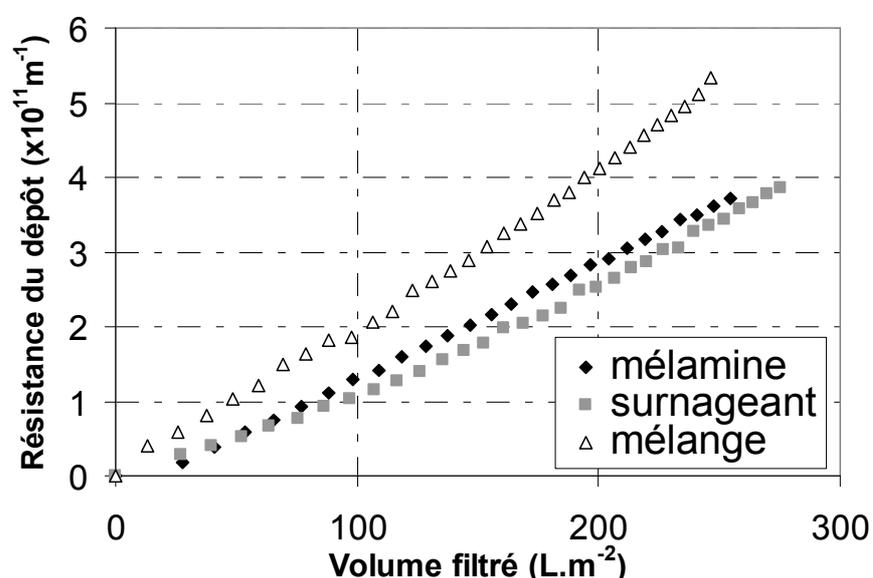


Figure 6-15 : Variation, en fonction du volume filtré, de la résistance des dépôts formés lors de la filtration de la suspension de mélamine dans de l'eau ultrapure ($LP_0 = 1165 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$), du surnageant ($LP_0 = 1320 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) et du mélange ($LP_0 = 1160 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) à $PTM = 0,8 \text{ bar}$

Pendant toute la durée de la filtration, la résistance des dépôts formés lors de la filtration du surnageant et de la suspension de mélamine dans l'eau ultrapure sont identiques. En revanche, dès les premiers instants la résistance du dépôt formé lors de la filtration du mélange de surnageant et de particules est supérieure.

Ce résultat est retrouvé aux trois PTM.

Les performances de filtration ont également été évaluées en termes de rétention en carbone organique et de résistance spécifique (α). Afin d'évaluer l'influence de l'ajout des particules au sein du surnageant sur les propriétés des dépôts de matières organiques formés, la résistance spécifique des dépôts a été déterminée uniquement sur la base de la quantité de matière organique retenue par la membrane. Par conséquent, dans le cas du mélange, la concentration en particules n'a donc pas été prise en compte pour l'évaluation de α .

Les résultats obtenus pour la filtration des différents fluides à 0,8 bar sont récapitulés dans Tableau 6-9.

Tableau 6-9: Performances globales lors de la filtration des différents fluides à 0,8 bar

	J/J0 ^a	Rd x10 ¹¹ (m ⁻¹) ^a	Rétention en COD ^b (%)	αC x10 ¹² (m ⁻²)	α x10 ¹⁵ (m.kg ⁻¹)
Mélatamine	0,46	3,6	-	-	-
Surnageant	0,41	3,4	18	1,34	1,49
Surnageant + Mélatamine	0,36	5,3	21	1,38	2,00

^a Pour un volume filtré de 250 L.m⁻²

La rétention en matière organique, évaluée par détermination du pourcentage de COD abattu lors de la filtration, est de l'ordre de 18 % dans le cas du surnageant et 21 % pour la filtration du mélange. **Les performances de rétention de la membrane sont donc similaires pour les deux fluides.**

Les résistances spécifiques obtenues pour les deux fluides sont alors du même ordre de grandeur. Nous pouvons néanmoins observer que le dépôt mixte constitué de composés organiques et de particules de mélatamine présente une résistance spécifique légèrement supérieure à celle du dépôt formé lors de la filtration du surnageant.

Afin d'obtenir plus d'informations au sujet des composés constituant le dépôt, la distribution de taille des composés présents au sein des perméats a été déterminée par HPLC-SEC et comparée à celle du fluide d'alimentation (surnageant ou mélange de surnageant et mélatamine).

Les spectres obtenus avant et après filtration du mélange de surnageant et de particules sont présentés Figure 6-16.

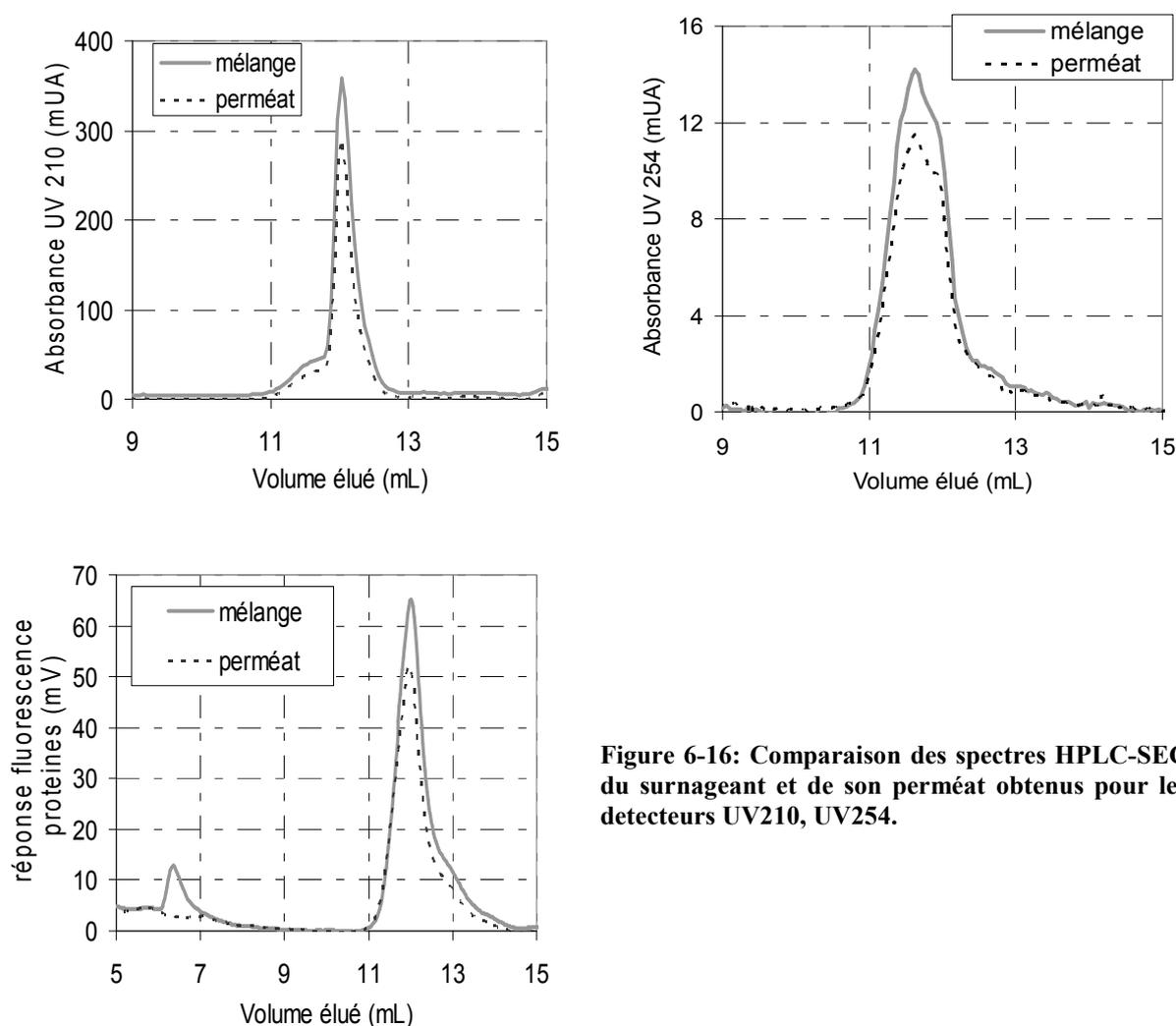


Figure 6-16: Comparaison des spectres HPLC-SEC du surnageant et de son perméat obtenus pour les détecteurs UV210, UV254.

La principale différence entre les spectres obtenus avant et après filtration du mélange réside dans la disparition du pic de macromolécules de type protéine éluées à un volume de 6,4 mL. De plus, une légère diminution de tous les pics détectés à un volume élué de l'ordre de 12 mL est également observée.

Par conséquent, le dépôt formé lors de la filtration du mélange est constitué de particules mais aussi de protéines macromoléculaires (quelques centaines de kDa) et également de plus petits composés tels que des substances humiques ou leurs sous unités par exemple (quelques kDa ou moins).

Dans le cas de la filtration du surnageant, la comparaison des spectres chromatographiques avant et après filtration n'indique aucune différence notable par rapport au cas du mélange (spectres présentés en annexe 5). **Par conséquent, la présence des particules n'influence pas la nature des composés organiques colmatants.**

La présence des particules induit ici un effet négatif sur la chute de flux et la résistance du dépôt. Cela peut s'expliquer par le fait que, par rapport au cas du surnageant seul, la présence des particules induit une masse de substances colmatantes supplémentaire à la surface de la membrane (environ 35 g.m^{-2}). **En revanche, la rétention des composés organiques ne semble pas être influencée par la présence des particules.**

L'influence de la présence de particules de mélamine sur la compressibilité des dépôts formés a également été évaluée.

6.2.3.2 Influence de la PTM sur les performances globales

Les performances globales ont été déterminées, lors de la filtration de la suspension de particules de mélamine, du surnageant et du mélange surnageant et particules aux différentes PTM. Elles sont récapitulées dans le Tableau 6-10. La chute de flux et la résistance obtenues sont indiquées pour un volume filtré de 250 L.m^{-2} . De plus, le calcul de la résistance spécifique des dépôts, sur la base de la quantité de carbone retenue, a permis la détermination du facteur de compressibilité des dépôts (n).

Tableau 6-10: Performances globales lors de la filtration du surnageant

	PTM (bar)	J/J0 ^a (%)	Rd x10 ¹¹ (m ⁻¹) ^a	Rétention en COD (%)	$\alpha C \times 10^{12}$ (m ⁻²)	$\alpha \times 10^{15}$ (m.kg ⁻¹)	n ^b	Colmatage irréversible (%)
Mélamine	0,5	0,50	3,5	-	-	-	-	-
	0,8	0,46	3,6	-	-	-	-	-
	1	0,50	3,3	-	-	-	-	-
Surnageant	0,5	0,48	2,9	18	1,34	1,21	-	12
	0,8	0,41	3,4	18	1,49	1,54	0,49	-
	1	0,37	4,0	19	1,69	1,70	-	-
Surnageant + Mélamine	0,5	0,44	4,4	13	1,38	1,89	-	15
	0,8	0,36	5,3	21	2,00	1,81	0,61	-
	1	0,31	6,0	16	2,47	3,17	-	-

^a Pour un volume filtré de 250 L.m^{-2}

^b facteur de compressibilité du dépôt calculé vis-à-vis des composés organiques retenus par la membrane

La filtration de la suspension de mélamine au trois PTM conduit à une même chute de flux et donc une même résistance de dépôt. Ce n'est pas le cas pour les deux autres fluides. En effet, pour le surnageant et le mélange de surnageant et de particules, la chute de flux et la résistance sont d'autant plus importantes que la PTM augmente (volume filtré de $250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$).

En revanche, pour les deux fluides, la PTM n'a aucune influence sur la rétention en composés organiques lors de la filtration du surnageant. Les valeurs de rétention déterminées ont permis de déduire la quantité de carbone organique retenue par la membrane et ainsi de déterminer la résistance spécifique des dépôts formés vis-à-vis des composés organiques.

Pour le surnageant et le mélange, la résistance spécifique des dépôts augmente avec la PTM. Cela est caractéristique des dépôts compressibles. Afin de quantifier la compressibilité de ces dépôts, leur facteur de compressibilité a été calculé.

Pour le surnageant, un facteur $n=0,49$ est obtenu. Cette valeur correspond à un dépôt moyennement compressible. Ce coefficient de compressibilité est du même ordre de grandeur que ceux trouvés par Iritani et al. (Iritani et al., 2007) lors de la filtration d'un surnageant de boue et par Zheng et al. (Zheng et al., 2010) lors de la filtration d'un effluent secondaire d'eaux résiduaires urbaines. En effet, ces auteurs trouvent respectivement des facteurs de compressibilité de 0,55 (membrane plane, cellulose $0,45 \mu\text{m}$, 0,1 bar à 2,94 bar) et 0,54 (membrane plane, cellulose $0,45 \mu\text{m}$, 0,5 à 1 bar).

De plus, la filtration du mélange de surnageant et de particules conduit à la formation d'un dépôt de facteur de compressibilité $n=0,61$. Par conséquent, le dépôt mixte constitué de matière organique et de particules est légèrement plus compressible que celui formé lors de la filtration du surnageant seul. L'ajout des particules a donc, ici, un effet négatif concernant la compressibilité des dépôts de matière organique.

Notons qu'il est également possible de calculer la compressibilité des dépôts vis-à-vis de la concentration en particules. Dans ce cas, un coefficient de compressibilité $n=0$ est obtenu pour le dépôt formé par les particules de mélamine seules. Le dépôt est alors incompressible. Dans le cas du mélange, un coefficient de compressibilité $n=0,83$ est obtenu. Enfin, dans le cas du surnageant seul, ce paramètre ne peut pas être calculé puisque le dépôt ne contient pas de particules de mélamine.

Ainsi, le dépôt formé lors de la filtration du mélange est compressible que ce soit en considérant la quantité de substances organiques déposées ou celle des particules déposées.

Enfin, après rétrolavage un colmatage irréversible de l'ordre de 15 % existe pour les deux fluides, les dépôts sont donc fortement réversibles.

La filtration du surnageant et du mélange conduit donc à la formation de dépôts fortement réversibles, compressibles et constitués de protéines macromoléculaires, mais aussi de plus petites molécules organiques.

6.2.3.3 Influence de la PTM sur la structure locale des dépôts

L'épaisseur locale des dépôts constitués lors de la filtration du mélange a été déterminée. Elle n'a cependant pas pu être mesurée pour le dépôt formé lors de la filtration du surnageant seul. La mesure de l'épaisseur a été réalisée à 60 % de la hauteur du canal ($x/L=0,6$). L'épaisseur des dépôts obtenue au trois PTM a été représentée en fonction du volume filtré (Figure 6-17).

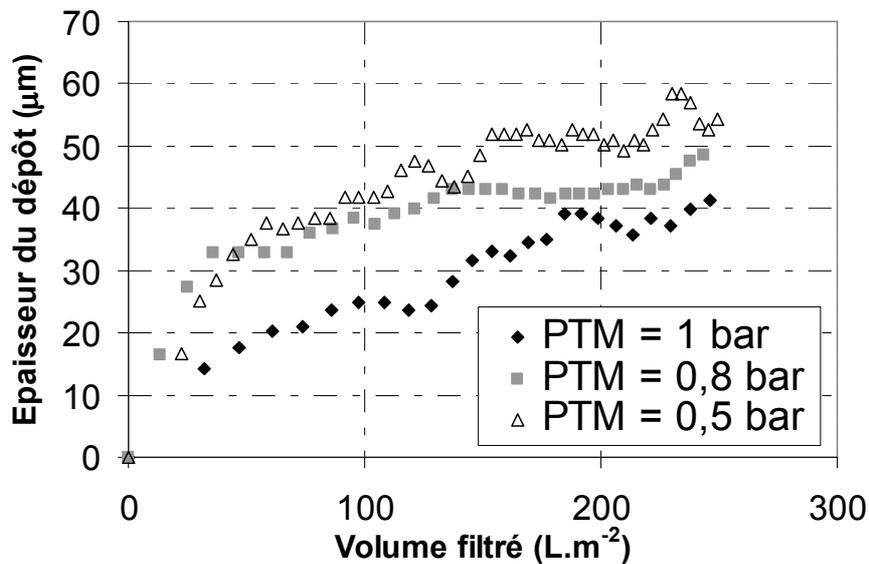


Figure 6-17 : Epaisseur des dépôts mesurés en $x/L=0,6$, en fonction du volume filtré, lors de la filtration de du mélange aux différentes PTM (0,5 bar, $LP_0 = 1065 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$; 0,8 bar, $LP_0 = 1160 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ et 1 bar, $1275 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)

La filtration du mélange aux trois PTM conduit à la formation de dépôts d'épaisseurs différentes. Ainsi, quel que soit le volume filtré, le dépôt formé à 1 bar est le moins épais. Les dépôts formés aux PTM de 0,5 et 0,8 bar ont une épaisseur très proche pour des volumes filtrés inférieurs à 100 L.m^{-2} . Au-delà, le dépôt formé à 0,5 bar est plus épais que celui formé à 0,8 bar. **En fin de filtration, l'épaisseur du dépôt est donc d'autant plus importante que la pression est faible.** La PTM de filtration a donc une influence sur la structure locale des dépôts.

Supposant une répartition spatiale homogène des composés colmatants à la surface de la membrane, ces résultats indiquent une augmentation de la compacité des dépôts avec la PTM. Ce résultat, en $x/L=0,60$, montre donc, à l'échelle locale, la nature compressible des dépôts constitués de particules et de composés organiques à l'échelle globale.

Le caractère compressible des dépôts, observé à l'échelle globale se retrouve donc à l'échelle locale dans la structure des dépôts. En effet, il a été montré que le coefficient de

compressibilité des dépôts formés lors de la filtration du mélange, n (calculé à partir de la concentration en particules), était de 0,83.

6.2.4 Synthèse

L'ajout des particules au sein de ce surnageant issu d'un BAM d'échelle industrielle caractérisé par une faible teneur en carbone organique, a conduit à la formation d'agrégats particulaires. L'agrégation des particules a eu lieu sous l'effet d'interactions électrostatiques et aucun effet d'adsorption n'est observé.

La filtration du surnageant et du mélange a conduit, dans les deux cas, à la formation de dépôts majoritairement constitués de composés macromoléculaires (protéines et probablement polysaccharides) et également de plus petites molécules organiques de poids moléculaire de l'ordre de quelques kilodalton ou moins (et de particules dans le cas du mélange). Ces dépôts sont relativement compressibles et fortement réversibles.

Lors de la filtration du mélange, une chute de flux et une compressibilité des dépôts plus importante que pour le surnageant seul sont mises en évidence. Cependant, aucune influence de la présence des particules sur la rétention membranaire en carbone organique n'est observée. Compte-tenu des faibles interactions entre les particules et la matière organique, cette chute de flux plus importante est attribuée à l'augmentation de la quantité de matière déposée à la surface de la membrane (masse de matière organique à laquelle s'ajoute celle des particules). Pour ce surnageant et ces conditions opératoires, l'ajout des particules a donc un effet globalement négatif sur les performances de filtration.

A l'échelle locale, la compressibilité des dépôts se traduit par une épaisseur de dépôt d'autant plus importante (en $x/L=0,60$) que la pression est faible. Pour expliquer la diminution de l'épaisseur du dépôt avec la PTM, le mécanisme proposé, en l'absence d'interactions physico-chimiques entre les particules et la matière organique du surnageant, est la formation d'un dépôt d'agrégats particulaires se compactant sous l'effet de l'augmentation de la PTM. Néanmoins, il apparaîtrait également nécessaire d'évaluer la répartition spatiale du dépôt le long de la surface de filtration.

Par ailleurs, les résultats obtenus pour ce fluide et cette membrane diffèrent d'une étude du même type précédemment menée au laboratoire (Teychene et al., 2011a).

Ainsi, Teychene et al, ont montré, pour d'autres conditions opératoires, que l'ajout de particules de mélamine au sein d'un surnageant de BAM pouvait avoir un effet bénéfique sur leur filtrabilité.

Afin d'apporter des éléments de compréhension quant aux raisons de ces écarts, les conditions opératoires et les résultats obtenus lors de notre étude (cas 1) vont être comparés à ceux de Teychene et al, (cas 2) et discutés.

6.2.5 Effets de l'ajout de particules au sein des surnageants de BAM : impact des conditions opératoires

6.2.5.1 Mise en œuvre de la filtration

Les membranes utilisées lors de ces deux études possèdent des caractéristiques différentes. Leurs propriétés sont récapitulées dans le Tableau 6-11

Tableau 6-11: Propriétés des membranes utilisées pour les cas 1 et 2

	Cas 1 (cette étude)	Cas 2 (Teychene et al,)
Fournisseur	Aquasource	Alfa-Laval
Diamètre de pore (μm)	0,02	0,1
Matériau	polysulfone	polysulfone « hydrophile »
Géométrie	plane	plane
Perméabilité moyenne à l'eau pure ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)	1175	250
Configuration	filtration frontale, canal confiné	filtration frontale, cellule « Amicon »
Surface de filtration (cm^2)	5,64	12,5

Ces deux membranes ont des tailles de pores différentes (0,02 μm pour le cas 1 et 0,1 μm pour le cas 2). Elles sont donc susceptibles de retenir des composés différents.

Outre leurs diamètres de pore, ces deux types de membranes se différencient également par leurs gammes de perméabilité. Ainsi, la membrane utilisée dans cette étude est beaucoup plus perméable.

Enfin, dans les deux cas, la filtration est réalisée en mode frontal, mais pour deux cellules de filtration différentes.

6.2.5.2 Propriétés des surnageant de BAM

Les surnageants utilisés lors de ces deux études ont été prélevés au sein d'installations différentes traitant toutes les deux des effluents résiduaux urbains réels. Les caractéristiques des BAM où ont été prélevées les boues et les propriétés du surnageant sont récapitulées dans le Tableau 6-12.

Tableau 6-12: propriété des surnageants pour les cas 1 et 2

	cas 1	cas 2
Type d'installation	échelle industrielle	échelle pilote
Age de boue (j)	70-80	~ 40
MES des boues (g.L ⁻¹)	7,5	8,0
Conductivité (μS.cm ⁻¹)	783	736
pH	7,1	7,6
COD (mg.L ⁻¹)	5,5 ± 0,3	7,7 ± 0,1

Les deux surnageants possèdent une conductivité et un pH proche. Néanmoins, il existe un écart important concernant la teneur en composés organiques. Le surnageant de cette étude (cas 1) est caractérisé par une faible valeur de COD indiquant une faible teneur en composés organiques. Cela peut s'expliquer par l'âge de boue important qui tend à diminuer la concentration en EPS dans la phase liquide (Massé et al., 2006).

6.2.5.3 Propriétés des mélanges de surnageant et particules

Pour les deux études, après mise en contact du surnageant avec les particules, les propriétés du mélange de la phase liquide (COD, HPLC-SEC) et des particules (diamètre) ont été caractérisés. Les résultats obtenus pour les deux cas sont synthétisés dans le Tableau 6-13.

Tableau 6-13 : Propriétés du mélange de surnageant et particules

	Cas 1	Cas 2
Diamètre des particules (nm)		
- Avant mise en contact avec le surnageant	513 ± 49	498 ± 20
- Après mise en contact avec le surnageant	2185 ± 477 (et larges agrégats > 6 µm)	1800 ± 77
Interactions particules-matière organique		
		8 % après 30 minutes constant ensuite ^a
Abattement de COD par adsorption	nul	- Forte adsorption des protéines macromoléculaire - Adsorption de plus petits composés (~ quelques kDa)

^a1h de mise en contact

Dans les deux cas, l'ajout de particules au sein du surnageant conduit à la formation d'agrégats particulaires. Cependant, les mécanismes conduisant à l'agrégation des particules peuvent différer.

Dans le cas 1, en l'absence d'effets d'adsorption de la matière organique sur la surface des particules, l'agrégation des particules est due à l'existence d'interactions électrostatiques.

Pour le cas n°2, une adsorption de matière organique (en particulier protéines macromoléculaires) sur les particules est observée. Dans ce cas, l'agrégation des particules peut être due à la combinaison d'effets d'interactions électrostatiques entre particules et/ou aux interactions entre les composés organiques et les particules. Ainsi, les composés organiques adsorbés à la surface des particules sont susceptibles de contribuer à la formation de liaisons entre les particules.

6.2.5.4 Propriétés globales et composition des dépôts formés lors de la filtration du surnageant

Les performances globales de filtration, obtenues lors de la filtration des surnageants des cas 1 et 2 aux PTM de 0,5 - 0,8 et 1 bar, sont récapitulées dans le Tableau 6-14.

Tableau 6-14 : Paramètres globaux lors de la filtration du surnageant pour les cas 1 et 2

	PTM (bar)	J/J0 ^a (%)	Rétention en COD (%)	type de composés retenus (HPLC-SEC)	n ^b	Colmatage irréversible (%)
Cas 1 (d _{pore} = 0,02 µm, LP ₀ ~1100 L.h.m ⁻² . bar)	0,5	48	18	protéines macromoléculaires (>496 kDa) et petits composés (quelques kDa)	0,49	12
	0,8	41	18			-
	1	37	19			-
Cas 2 (d _{pore} = 0,1 µm, LP ₀ ~250 L.h.m ⁻² . bar)	0,5	65	13	protéines macromoléculaires (~250 kDa)	1,5	7
	0,8	58	9			1
	1	56	5			8

^a Volume filtré de 250 L.m⁻² dans le cas 1 et 100 L.m⁻² dans le cas 2

^b facteur de compressibilité du dépôt

La filtration des deux surnageants par les deux différentes membranes conduit à des rétentions très différentes vis-à-vis du COD. Ainsi, dans le cas 1, la rétention est d'environ 20 % et est constante avec la PTM. Pour le cas 2, la rétention est plus faible et diminue avec l'augmentation de la PTM.

Par ailleurs, la nature des composés retenus n'est pas la même.

Ainsi, dans le cas 1, une rétention totale des protéines macromoléculaires, et une légère rétention des composés de faible masse moléculaire (quelques kDa) sont observées. Pour le cas 2, seules les protéines macromoléculaires sont retenues par la membrane (rétention totale).

Ces différences de rétention peuvent s'expliquer par le diamètre moyen des pores des membranes. En effet, dans le cas 2, pour lequel la rétention est la plus faible, le diamètre de pore est le plus important. Au contraire la plus forte rétention est obtenue dans le cas 1 pour lequel le diamètre des pores de la membrane est le plus faible. De plus, dans ce cas, des composés de plus petites tailles sont également retenus.

Par conséquent, les dépôts formés lors de la filtration des deux surnageants ne sont pas constitués des mêmes composés et la nature des composés retenus dépend du diamètre de pore moyen des membranes.

Le facteur de compressibilité de ces dépôts (calculé à partir de la concentration en matière organique retenue par la membrane) est alors très différent. Pour le cas 1, il est de 0,49 et correspond à un dépôt moyennement compressible. Pour le cas 2, il est de 1,5 traduisant le

caractère extrêmement compressible du dépôt. Ces différences peuvent être liées d'une part aux différences de composés retenus par la membrane, mais également aux différences de perméabilité des membranes. En effet la perméabilité de la membrane utilisée dans le cas 1 est bien supérieure à celle utilisée dans le cas 2 ($1100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ contre $250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) Par conséquent, à PTM égal, le flux est plus élevé dans le cas 1. Cela est susceptible d'entraîner un état de compaction du dépôt plus important à plus faible pression, rendant ainsi le dépôt moins compressible lors d'une augmentation de la PTM.

6.2.5.5 Impact de l'ajout des particules sur les performances de filtration

L'impact de l'ajout des particules sur la filtrabilité des surnageants des cas 1 et 2 est récapitulé dans le Tableau 6-15. Un effet positif est indiqué par le symbole (+), un effet négatif est noté (-). Enfin, si aucune influence de l'ajout des particules sur le paramètre évalué n'est observée le signe (=) est utilisé.

Tableau 6-15 : Impact de l'ajout des particules sur la filtrabilité des surnageants pour les cas 1 et 2

	Cas 1	Cas 2
chute de flux	-	+
rétention	=	+ rétention de petites molécules non retenues lors de la filtration du surnageant seul
compressibilité	-	+ dépôt devient incompressible
Réversibilité	=	=

L'impact de l'ajout des particules au sein du surnageant n'est pas du tout le même pour les deux cas considérés.

Ainsi, dans le cas 1, la présence des particules conduit à une chute de flux supplémentaire alors que dans le cas 2 la chute de flux est ralentie.

Un des phénomènes pouvant expliquer cela est l'existence d'effets d'adsorption des protéines macromoléculaires sur les particules dans le cas 2. Dans le cas 2, les composés les plus colmatants (protéines macromoléculaires) sont adsorbés de manière importante lors de la mise en contact des particules avec le surnageant. Par conséquent, la concentration en composés colmatants est réduite au sein du mélange.

Dans le cas 1, aucun effet d'adsorption n'est observé. Les particules agissent donc seulement comme une masse de composés colmatants supplémentaire à la surface de la membrane.

Par ailleurs, dans le cas 2, la rétention membranaire est favorisée par la présence des particules. Ainsi, la membrane ayant un diamètre de pore de $0,1 \mu\text{m}$, les plus petits composés ne sont pas retenus en l'absence de particules. Cependant, l'ajout de ces particules permet une rétention partielle de ces petits composés. Ces résultats indiquent

que la formation d'un dépôt contenant les particules modifie la sélectivité de la membrane. Ainsi, dans ce cas, le dépôt joue un rôle actif sur la sélectivité de la membrane.

Dans le cas 1, aucune influence de la présence des particules n'est observée sur la rétention (abattement en COD, type de composés retenus). Dans ce cas, la membrane ayant un faible diamètre moyen de pore (0,02 μm), c'est la membrane qui fixe la rétention et non le dépôt.

Enfin, l'impact de l'ajout des particules sur la compressibilité n'est pas le même pour les deux cas. Dans le cas 1, l'ajout des particules rend le dépôt plus compressible alors que dans le cas 2, il devient incompressible. Cela peut-être lié à la composition différente des dépôts et/ou à la différence de gamme de flux de perméat mis en jeu lors des filtrations.

Ainsi, dans le cas 1, l'ajout des particules au sein du surnageant de BAM a un effet négatif sur sa filtrabilité (favorise la chute de flux, augmente la compressibilité du dépôt). Dans le cas 2, en revanche la présence des particules permet de réduire la chute de flux tout en rendant le dépôt incompressible.

Les résultats obtenus lors de ces deux études indiquent que différents paramètres peuvent avoir un impact sur l'effet bénéfique ou non de l'ajout de particules sur la filtrabilité du surnageant. Ainsi, pour un surnageant de BAM donné et des conditions opératoires fixées, les paramètres pouvant influencer l'impact de l'ajout des particules sur sa filtrabilité sont :

- la nature des composés colmatants
- la nature des interactions entre les composés organiques dissous et les particules (adsorption ou non)
- les propriétés de la membrane telles que sa capacité de rétention des composés organiques dissous (diamètre moyen de pore).

Par conséquent, la structure des dépôts formés, et donc le degré de colmatage de la membrane, durant la filtration est le résultat d'interactions complexes entre ces différents paramètres.

6.3 Conclusion

Les travaux présentés ici avaient pour objectif une première application de la LSGI à la caractérisation de dépôts complexes formés lors de la filtration de biofluides réels (boues de BAM et surnageant de BAM).

Ainsi, pour les conditions opératoires testées, il a été montré que l'épaisseur des dépôts formés lors de la filtration d'une boue de BAM dépendait de la PTM et qu'il existait une variabilité spatiale de l'épaisseur des dépôts. A notre connaissance, ces travaux constituent donc la première étude concernant la caractérisation à l'échelle locale, de manière *in-situ* et non intrusive des dépôts de floccs biologiques responsables du colmatage aux faibles échelles de temps au sein des BAM.

Il s'agissait également d'amener des éléments de compréhension afin de déterminer comment les interactions entre particules et matière organique contribuent à la structuration des dépôts et donc aux performances du procédé. Pour cela la filtrabilité de boues et de surnageants de BAM a été évaluée en présence et en l'absence de particules de mélamine.

Dans le cas d'une boue de BAM, il a été montré que la présence des particules avait un effet bénéfique sur la perméabilité du dépôt et sur sa réversibilité mais un effet négatif sur la rétention des composés organiques dissous par la membrane. Cela peut s'expliquer par le fait que la présence des particules modifie la structure de la membrane dynamique (= le dépôt) formée à la surface de la membrane. Ainsi, le couplage de l'approche locale et globale a montré que le dépôt formé lors de la filtration de la boue seule est résistant et peu épais alors qu'il est plus épais et moins résistant en présence de particules.

Pour le surnageant de BAM considéré et la membrane utilisée, il a été montré que l'ajout de particules avait un effet négatif sur les performances de filtration, rendant le dépôt plus compressible et plus résistant. Ces résultats sont différents de ceux obtenus lors d'une étude précédente pour lesquels la présence des particules permettait de former des dépôts moins résistants et non compressibles.

Ces résultats indiquent donc que l'effet bénéfique ou non de la présence des particules dépend fortement des propriétés du biofluides et de celles de la membrane.

Au travers de ces exemples, nous avons donc mis en évidence l'intérêt que peut avoir le couplage des approches globale et locale avec des techniques analytiques permettant la détermination des composés retenus par la membrane. La compréhension fine des mécanismes de colmatage induit par ces différents fluides nécessite donc l'utilisation conjointe d'outils permettant de caractériser :

- la composition des dépôts
- la structure des dépôts
- les performances globales de filtration

Ainsi, l'utilisation de la LSGI, couplée au suivi du flux de perméat et à l'analyse de sa composition est donc un outil puissant permettant la détermination de l'impact de la structure et de la composition du dépôt sur les performances de filtration.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le colmatage demeure l'un des verrous majeurs des procédés membranaires. En particulier, dans le cas de la filtration frontale, en l'absence de circulation de fluide contrôlant l'accumulation de matière à la surface de la membrane, la totalité des composés retenus s'accumulent à sa surface. Ainsi, dans le cas de la filtration de suspensions de particules, il se forme un dépôt qui engendre une résistance hydraulique supplémentaire au transfert de matière. Ce phénomène conduit donc à une baisse des performances de filtration et à une augmentation de la consommation énergétique. La diminution des performances du procédé est alors directement liée aux propriétés structurelles du dépôt et à leur évolution au cours de la filtration.

Dans ce contexte, l'objectif global des travaux présentés ici était d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes de formation de dépôts formés en filtration membranaire de suspension contenant des particules. Deux types de fluides ont été considérés : des fluides modèles et des biofluides complexes. Dans les deux cas, il s'agissait de s'appuyer sur des outils de mesure *in-situ* afin d'étudier la dynamique de formation de ces dépôts en filtration frontal.

Pour une caractérisation plus fine du colmatage par formation de dépôts, la démarche globale de ces travaux a consisté à utiliser conjointement des méthodes de caractérisation de la structure des dépôts à l'échelle locale et une approche globale (suivi de flux) pour la détermination des performances de filtration.

Ainsi, deux méthodes permettant la mesure *in-situ* de l'épaisseur des dépôts particuliers ont été utilisées. La première est une méthode optique basée sur l'utilisation d'une nappe laser (LSGI). La seconde est une méthode acoustique visant à sonder la présence de dépôt au moyen d'une onde ultrasonore (UTDR). De plus, la mesure du potentiel d'écoulement transversal a été utilisée afin de caractériser les propriétés électrocinétiques des dépôts.

Un des objectifs de ces travaux consistait à comparer des épaisseurs de dépôts déterminées par les deux méthodes. En effet, ces méthodes étant basées sur l'interaction d'ondes de nature différentes avec les dépôts à caractériser, elles sont susceptibles de conduire à une estimation différente de l'épaisseur des dépôts. Les épaisseurs de dépôts de particules modèles de structures différentes (plus ou moins denses) ont été déterminées simultanément, pendant le même essai de filtration, par les deux méthodes.

Il a été montré que, selon la nature des dépôts, les deux méthodes conduisaient à des épaisseurs de dépôts identiques ou différentes en fonction de la densité du dépôt formé. Dans le cas d'un dépôt dense, les épaisseurs mesurées par les deux méthodes sont identiques. Dans le cas d'un dépôt plus poreux, les épaisseurs ne sont pas les mêmes. L'épaisseur est alors plus importante pour la LSGI que pour l'UTDR. Par conséquent, la position de l'interface suspension/dépôt n'est pas la même pour les deux méthodes. Pour ce type de dépôt les deux méthodes sont donc complémentaires : la méthode acoustique renseigne alors sur les zones les plus denses du dépôt alors que la méthode optique permet

la caractérisation des zones les plus poreuses. Ces résultats soulignent la nature « floue » de l'interface suspension/dépôt.

Par la suite, la LSGI a été utilisée afin d'étudier l'influence du flux de convection (60-250 L.h⁻¹.m⁻²) et des interactions entre particules sur la structure des dépôts. Les fluides utilisés étaient des suspensions modèles de particules sphériques de mélamine et de latex.

Il a été montré que des dépôts de particules de mélamine formés à différentes vitesses de perméation pouvaient engendrer des performances de filtration identiques (chute de flux, résistance de dépôt) mais présenter des structures locales très différentes. Ainsi, il a été observé que la croissance des dépôts n'est pas linéaire et ne dépend pas que de la masse de particules déposées, mais également de la valeur du flux de perméation. Les profils de croissance observés dépendent alors du flux de perméat initial (< 90 L.h⁻¹.m⁻² ou >125 L.h⁻¹.m⁻²) et sont indépendants de la manière dont il est fixé (une membrane de perméabilité fixée et plusieurs PTM ou une PTM et différentes membranes) et du diamètre moyens des pores de la membrane. Pour un faible flux initial, la croissance est d'abord rapide puis plus lente ensuite. A fort flux initial, la croissance est dans un premier temps lente et tend à augmenter ensuite.

Ces différents profils obtenus, pour une même résistance de dépôt indiquent l'incapacité de la méthode globale à prédire les propriétés structurelles des dépôts. Par conséquent, cela signifie notamment que des travaux de simulation numérique ou de modélisation de la structure des dépôts ne peuvent être validés par simple comparaison des propriétés globales des dépôts simulés et obtenus expérimentalement.

En faisant varier la force ionique de la suspension de mélamine ($I=8.10^{-5} - 10^{-3}M$) et la nature des matériaux constituant les particules (mélamine - latex), il a été mis en évidence que la variabilité spatiale des propriétés des dépôts pouvait notamment dépendre des interactions interparticulaires. Ainsi, lorsque les forces de répulsions entre particules sont importantes, la répartition du dépôt est homogène le long du canal de filtration. Dans le cas de répulsions plus faibles, il existe une variabilité des propriétés structurelles du dépôt le long du canal de filtration. Ceci ne peut pas être mis en évidence par l'approche globale qui considère uniquement les propriétés moyennes du dépôt.

Ces résultats démontrent la complémentarité des approches globale et locale : l'approche globale permet l'évaluation des performances de filtration et la méthode locale donne des informations permettant une optimisation de la conduite et des conditions opératoires du procédé (géométrie du module, flux de perméat, durée cycles de filtration...). Elle permet, par exemple, de mettre en évidence les zones d'accumulation préférentielles des particules.

Par ailleurs, ces résultats soulignent la complexité de la notion de dépôt. Ainsi, les dépôts formés en filtration membranaire sont des milieux poreux non homogènes, constitués de différentes zones de porosité différentes et possédant une interface « floue ».

Enfin, le dernier volet de ces travaux concernait la caractérisation des propriétés structurelles et électrocinétiques des dépôts formés lors de la filtration de biofluides réels issus de BAM tel que les boues activées ou leur surnageant.

Dans un premier temps, l'applicabilité des méthodes à ces fluides complexes a été évaluée.

Dans les conditions techniques actuelles, il a été montré que la LSGI permet de mesurer l'épaisseur de dépôts formés lors de la filtration de boues diluées. Néanmoins, dans les conditions opératoires testées (masse déposée, propriétés du fluide), l'épaisseur de dépôt formés lors de la filtration de surnageant de BAM n'a pas pu être mesurée. Cependant, il a été possible de déterminer l'épaisseur de dépôts constitués lors de la filtration de particules de mélamine en suspension dans un surnageant de BAM. Ceci représente un point important car il a été montré précédemment dans la littérature que les interactions entre particules et matières organiques pouvaient jouer un rôle important sur la structuration des dépôts complexes.

La méthode acoustique n'a pas permis la mesure de l'épaisseur des dépôts formés lors de la filtration des fluides complexes. Cependant, cette impossibilité semble liée à des raisons techniques (réglages du dispositif, traitement du signal) et non à une infaisabilité. Plus de travaux de développement sont nécessaires afin de rendre cette méthode applicable à la mesure d'épaisseur formés lors de la filtration de fluide complexes.

Enfin, le protocole de mesure du potentiel d'écoulement transversal des dépôts à PTM constante a été adapté afin de prendre en compte la nature complexe de la matrice ionique des surnageants de BAM. Ce protocole permet donc la détermination dynamique des propriétés électrocinétiques des dépôts formés lors de la filtration de biofluides (surnageant) de conductivité inférieure à 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Par ailleurs, la LSGI a été appliquée à la caractérisation des dépôts formés lors de la filtration d'une boue de BAM diluée ($\text{MES}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Dans ce cas, la LSGI permet l'obtention du profil de croissance du dépôt lors de la filtration de la boue.

L'influence de la PTM de filtration sur la structure des dépôts a été mise en évidence. Ainsi, il a été montré expérimentalement que la compressibilité, à l'échelle globale, des dépôts constitués de floccs biologiques, de macromolécules et de substances humiques dissoutes, se traduisait, à l'échelle locale par une diminution de l'épaisseur du dépôt avec l'augmentation de la PTM.

De plus, il a été observé l'existence d'une variabilité spatiale des propriétés du dépôt avec une accumulation de matière préférentielle à l'extrémité du canal (points les plus éloignés de la zone d'alimentation de la cellule).

Il s'agit ici des premiers résultats obtenus lors de la caractérisation *in-situ* de dépôts formés lors de la filtration de biofluides issus de BAM. La LSGI permet donc l'étude *in-situ* des dépôts de floccs tels que ceux rencontrés au sein des BAM.

L'impact des interactions entre particules et composés organiques sur la structuration des dépôts complexes a également été étudié. Ainsi, l'influence de l'ajout de particules au sein de biofluides (boues, surnageant de boues) sur leur filtrabilité a été évaluée.

Dans le cas d'une boue de BAM, il a été montré que l'ajout de particules de mélamine permettait d'augmenter la perméabilité et la réversibilité des dépôts. Néanmoins, la rétention des composés organiques solubles est alors moins bonne. L'utilisation conjointe des approches locale et globale a alors permis de mettre en évidence que la présence des

particules modifie les propriétés du dépôt. Ainsi, les particules rendent le dépôt de floccs plus épais et moins résistant, facilitant ainsi le passage des composés organiques dissous.

Dans le cas de la filtration d'un surnageant de BAM, il a été montré que l'ajout des particules conduisait à de moins bonnes performances de filtration. Ainsi, pour le fluide et les conditions opératoires considérées (fluide, type de membrane, PTM) la présence des particules engendre une chute de flux supplémentaire et une augmentation de la compressibilité du dépôt. Ces résultats sont différents de ceux obtenus lors une étude précédente pour laquelle il avait été montré que l'ajout des particules au sein des BAM permettait de rendre les dépôts moins résistants et moins compressibles (Teychene et al., 2011a).

Ces résultats indiquent bien que l'effet bénéfique ou non de la présence des particules est fortement dépendant des conditions opératoires. La compréhension des mécanismes de structuration des dépôts mixtes nécessite alors la réalisation de l'étude plus systématique de l'influence de différents paramètres tels que : les propriétés du fluide, la nature des composés retenus par la membrane, ou encore la nature des interactions entre particules et composés organiques (adsorption ou non).

A ce titre, il a été mis en évidence que l'utilisation de la LSGI, couplée au suivi du flux de perméat et à l'analyse de sa composition est donc un outil puissant permettant la détermination de l'impact de la structure et de la composition du dépôt sur les performances de filtration.

A la suite de ces travaux, un certain nombre de pistes de travail se dégagent.

Ainsi, il apparaît nécessaire de poursuivre les travaux de développement des méthodes de caractérisation pour l'application aux biofluides réels. Dans le cas de la méthode optique, l'utilisation d'un laser plus puissant pourrait être envisagée afin de pouvoir travailler avec des fluides plus concentrés en MES ($> 2 \text{ g.L}^{-1}$). De plus, des travaux supplémentaires doivent permettre l'utilisation de la méthode acoustique pour la caractérisation de dépôts formés lors de la filtration de tels fluides. Il semble en particulier intéressant de travailler avec de nouveaux traitements des signaux, en domaine fréquentiel plutôt que temporel. En effet, cette approche est plus sensible à la présence de dépôts de faible densité. Enfin, des travaux complémentaires sont nécessaires afin de mieux comprendre les variations du suivi du potentiel d'écoulement pendant la filtration de fluides complexes et de les relier aux propriétés des dépôts et aux performances de filtration (rétention, réversibilité du dépôt..).

Par ailleurs, les résultats obtenus lors des expériences sur les fluides modèles constituent une base de données intéressante pour la validation de modèles visant à prédire les propriétés structurelles des dépôts. Des travaux sont en cours dans ce sens au laboratoire (collaboration interne) et seront poursuivis après cette thèse.

De plus, d'un point de vue expérimental, afin de mieux comprendre l'impact de la variabilité spatiale des propriétés du dépôt sur les performances de filtration, et de caractériser plus finement sa structure, il serait intéressant de réaliser des expériences en collectant le

perméat en différents points de la cellule de filtration (collecte fractionnée). L'influence d'autres paramètres opératoires pourrait également être étudiée (dépôts de particules de différentes tailles/formes, influence du pH...).

Enfin, il a été montré que l'utilisation conjointe de la méthode optique, du suivi des performances globales de filtration et des propriétés du perméat permettait une meilleure compréhension des phénomènes de colmatage lors de la filtration de biofluides complexes. Il serait alors très intéressant d'utiliser cette approche pour évaluer l'impact de plusieurs scénarios de conduite du procédé (aération ou non, relaxation et/ou rétrolavage...). De plus, le couplage de ces méthodes avec une technique permettant la localisation des espèces présentes au sein du dépôt pourrait être intéressante (microscopie confocale à balayage par exemple).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Ahmed, D.A. (2011). Caractérisation in-situ de dépôts formés en filtration membranaire par potentiel d'écoulement (Besançon: UFR Sciences et Techniques, Université de Franche Comte).

Airey, D., Yao, S., Wu, J., Chen, V., Fane, A., and Pope, J. (1998). An investigation of concentration polarization phenomena in membrane filtration of colloidal silica suspensions by NMR micro-imaging. *J. Membr. Sci.* *145*, 145–158.

Akram, A., and Stuckey, D.C. (2008). Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC). *Process Biochemistry* *43*, 93–102.

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

An, G., Lin, J., Li, J., Li, X., and Jian, X. (2011). Non-invasive measurement of membrane scaling and cleaning in spiral-wound reverse osmosis modules by ultrasonic time-domain reflectometry with sound intensity calculation. *Desalination* *283*, 3–9.

Andre, C., Laux, D., Ferrandis, J.Y., and Blasco, H. (2011). Real-time analysis of the growth of granular media by an ultrasonic method: Application to the sedimentation of glass balls in water. *Powder Technology* *208*, 301–307.

Arkhangelsky, E., Lerch, A., Uhl, W., and Gitis, V. (2011). Organic fouling and floc transport in capillaries. *Separation and Purification Technology* *80*, 482–489.

Bacchin, P., Si-Hassen, D., Starov, V., Clifton, M., and Aimar, P. (2002). A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions. *Chemical Engineering Science* *57*, 77–91.

Bacchin, P., Aimar, P., and Field, R.W. (2006). Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science* *281*, 42–69.

Bacchin, P., Marty, A., Duru, P., Meireles, M., and Aimar, P. (2011). Colloidal surface interactions and membrane fouling: Investigations at pore scale. *Advances in Colloid and Interface Science* *164*, 2–11.

Beaufort, S., Alfenore, S., and Lafforgue, C. (2011). Use of fluorescent microorganisms to perform in vivo and in situ local characterization of microbial deposits. *Journal of Membrane Science* 369, 30–39.

Benavente, J., and Jonsson, G. (1998). Effect of adsorbed protein on the hydraulic permeability, membrane and streaming potential values measured across a microporous membrane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 138, 255.

Bessiere, Y., Fletcher, D.F., and Bacchin, P. (2008). Numerical simulation of colloid dead-end filtration: Effect of membrane characteristics and operating conditions on matter accumulation. *Journal of Membrane Science* 313, 52–59.

Le Bolay, N., and Ricard, A. (1995). Streaming Potential in Membrane Processes: Microfiltration of Egg Proteins. *Journal of Colloid and Interface Science* 170, 154–160.

Bond, L.J., Greenberg, A.R., Mairal, A.P., Loest, G.W., Brewster, J.H., and Krantz, W.B. (1995). Real-Time Nondestructive Characterization of Membrane Compaction and Fouling,. In *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, (New York: Thompson, D.O; Chimenti D.E.), pp. 1167–1173.

Brans, G., van Dinther, A., Odum, B., Schroën, C.G.P.H., and Boom, R.M. (2007). Transmission and fractionation of micro-sized particle suspensions. *Journal of Membrane Science* 290, 230–240.

Buetehorn, S., Utiu, L., Kuppens, M., Blumich, B., Wintgens, T., Wessling, M., and Melin, T. (2011). NMR imaging of local cumulative permeate flux and local cake growth in submerged microfiltration processes. *Journal of Membrane Science* 371, 52–64.

Causserand, C., Nyström, M., and Aimar, P. (1994). Study of streaming potentials of clean and fouled ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 88, 211–222.

Chae, S.-R., Wang, S., Hendren, Z.D., Wiesner, M.R., Watanabe, Y., and Gunsch, C.K. (2009). Effects of fullerene nanoparticles on *Escherichia coli* K12 respiratory activity in aqueous suspension and potential use for membrane biofouling control. *Journal of Membrane Science* 329, 68–74.

Chang, S., Fane, A.G., and Waite, T.D. (2006). Analysis of constant permeate flow filtration using dead-end hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science* 268, 132–141.

Chapman Wilbert, M., Delagah, S., and Pellegrino, J. (1999). Variance of streaming potential measurements. *Journal of Membrane Science* 161, 247–261.

-
-
- Chen, V., Li, H., and Fane, A.G. (2004). Non-invasive observation of synthetic membrane processes - a review of methods. *Journal of Membrane Science* 241, 23–44.
- Chen, W.-H., Hsieh, Y.-H., Tung, K.L., Li, Y.L., Lai, S.C., and Lin, N.J. (2010). An Integrated Fouling Monitoring Technique for a Water Treatment Microfiltration Process. *Chemical Engineering & Technology* 33, 1269–1275.
- Chew, J.Y.M., Paterson, W.R., and Wilson, D.I. (2004). Fluid dynamic gauging for measuring the strength of soft deposits. *Journal of Food Engineering* 65, 175–187.
- Chew, Y.M.J., Paterson, W.R., and Wilson, D.I. (2007). Fluid dynamic gauging: A new tool to study deposition on porous surfaces. *Journal of Membrane Science* 296, 29–41.
- Cho, B., and Fane, A.. (2002). Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 209, 391–403.
- Choi, S.-W., Park, J.-M., Chang, Y., Yoon, J.-Y., Haam, S., Kim, J.-H., and Kim, W.-S. (2003). Effect of electrostatic repulsive force on the permeate flux and flux modeling in the microfiltration of negatively charged microspheres. *Separation and Purification Technology* 30, 69–77.
- Chun, M.-S., Chung, G.-Y., and Kim, J.-J. (2001). On the behavior of the electrostatic colloidal interaction in the membrane filtration of latex suspensions. *Journal of Membrane Science* 193, 97–109.
- Chun, M.-S., Il Cho, H., and Song, I.K. (2002). Electrokinetic behavior of membrane zeta potential during the filtration of colloidal suspensions. *Desalination* 148, 363–368.
- Chun, M.-S., and Park, W.C. (2004). Time evolution of electrokinetic flow-induced streaming potential and flux in dead-end and cross-flow filtration of colloids through nanopores. *Journal of Membrane Science* 243, 417.
- Coté, P. (2012). Le marché des membranes, standardisation et plateformes technologiques (INSA Toulouse).
- Creber, S.A., Vrouwenvelder, J.S., van Loosdrecht, M.C.M., and Johns, M.L. (2010). Chemical cleaning of biofouling in reverse osmosis membranes evaluated using magnetic resonance imaging. *Journal of Membrane Science* 362, 202–210.
- Drews, A. (2010). Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures. *Journal of Membrane Science* 363, 1–28.

Eguez, A.-N.D., Lakard, B., Fievet, P., Lakard, S., and Buron, C. (2010). Charge properties of membranes modified by multilayer polyelectrolyte adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 344, 221–227.

Fang, H.H.P., Shi, X., and Zhang, T. (2006). Effect of activated carbon on fouling of activated sludge filtration. *Desalination* 189, 193–199.

Ferrando, M., Růžek, A., Zator, M., López, F., and Güell, C. (2005). An approach to membrane fouling characterization by confocal scanning laser microscopy. *Journal of Membrane Science* 250, 283–293.

Ferrando, M., Zator, M., López, F., and Güell, C. (2009). Confocal Scanning Laser Microscopy: Fundamentals and Uses on Membrane Fouling Characterization and Opportunities for Online Monitoring. In *Monitoring and Visualizing Membrane-Based Processes*, C. Güell, M. Ferrando, and F. López, eds. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), pp. 55–75.

Field, R., Hughes, D., Cui, Z., and Tirlapur, U. (2009). In Situ Characterization of Membrane Fouling and Cleaning Using a Multiphoton Microscope. In *Monitoring and Visualizing Membrane-Based Processes*, C. Güell, M. Ferrando, and F. López, eds. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), pp. 151–174.

Fievet, P., Sbai, M., Szymczyk, A., and Vidonne, A. (2003). Determining the ζ -potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance. *Journal of Membrane Science* 226, 227–236.

Gao, W.J., Lin, H.J., Leung, K.T., Schraft, H., and Liao, B.Q. (2011). Structure of cake layer in a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 374, 110–120.

Green, G., and Belfort, G. (1980). Fouling of ultrafiltration membranes: lateral migration and the particle trajectory model. *Desalination* 35, 129–147.

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

Hardy, P.A., Poh, C.K., Liao, Z., Clark, W.R., and Gao, D. (2002). The use of magnetic resonance imaging to measure the local ultrafiltration rate in hemodialyzers. *Journal of Membrane Science* 204, 195–205.

Harmant, P., and Aimar, P. (1998). Coagulation of colloids in a boundary layer during cross-flow filtration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 138, 217–230.

Hong, S., Krishna, P., Hobbs, C., Kim, D., and Cho, J. (2005). Variations in backwash efficiency during colloidal filtration of hollow-fiber microfiltration membranes. *Desalination* 173, 257–268.

Huber, S.A., Balz, A., Abert, M., and 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.

Hughes, D., Tirlapur, U.K., Field, R., and Cui, Z. (2006). In situ 3D characterization of membrane fouling by yeast suspensions using two-photon femtosecond near infrared non-linear optical imaging. *Journal of Membrane Science* 280, 124–133.

Hughes, D.J., Cui, Z., Field, R.W., and Tirlapur, U.K. (2007). Membrane fouling by cell-protein mixtures: In situ characterisation using multi-photon microscopy. *Biotechnology and Bioengineering* 96, 1083–1091.

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

Hwang, K.-J., and Hsueh, C.-L. (2003). Dynamic analysis of cake properties in microfiltration of soft colloids. *Journal of Membrane Science* 214, 259–273.

Hwang, B.-K., Lee, W.-N., Park, P.-K., Lee, C.-H., and Chang, I.-S. (2007). Effect of membrane fouling reducer on cake structure and membrane permeability in membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 288, 149–156.

Hwang, B.-K., Lee, W.-N., Yeon, K.-M., Park, P.-K., Lee, C.-H., Chang, I.-S., Drews, A., and Kraume, M. (2008). Correlating TMP Increases with Microbial Characteristics in the Bio-Cake on the Membrane Surface in a Membrane Bioreactor. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3963–3968.

Hwang, B.-K., Lee, C.-H., Chang, I.-S., Drews, A., and Field, R. (2012). Membrane bioreactor: TMP rise and characterization of bio-cake structure using CLSM-image analysis. *Journal of Membrane Science* 419–420, 33–41.

Iritani, E., Katagiri, N., Sengoku, T., Yoo, K.M., Kawasaki, K., and Matsuda, A. (2007). Flux decline behaviors in dead-end microfiltration of activated sludge and its supernatant. *Journal of Membrane Science* 300, 36–44.

Iversen, V., Mehrez, R., Horng, R.Y., Chen, C.H., Meng, F., Drews, A., Lesjean, B., Ernst, M., Jekel, M., and Kraume, M. (2009). Fouling mitigation through flocculants and adsorbents addition in membrane bioreactors: Comparing lab and pilot studies. *Journal of Membrane Science* 345, 21–30.

Jamal Khan, S., Visvanathan, C., and Jegatheesan, V. (2012). Effect of powdered activated carbon (PAC) and cationic polymer on biofouling mitigation in hybrid MBRs. *Bioresource Technology* 113, 165–168.

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

Jin, Y.-L., Lee, W.-N., Lee, C.-H., Chang, I.-S., Huang, X., and Swaminathan, T. (2006). Effect of DO concentration on biofilm structure and membrane filterability in submerged membrane bioreactor. *Water Research* 40, 2829–2836.

Jones, S.A., Chew, Y.M.J., Bird, M.R., and Wilson, D.I. (2010). The application of fluid dynamic gauging in the investigation of synthetic membrane fouling phenomena. *Food and Bioproducts Processing* 88, 409–418.

Jones, S.A., Chew, Y.M.J., Wilson, D.I., and Bird, M.R. (2012). Fluid dynamic gauging of microfiltration membranes fouled with sugar beet molasses. *Journal of Food Engineering* 108, 22–29.

Judd S., Judd C. (2006). Chapter 1 - Introduction. In *The MBR Book*, Simon Judd, and Claire Judd, eds. (Oxford: Elsevier Science), pp. 1–19.

Kim, J., and DiGiano, F.A. (2006). Defining critical flux in submerged membranes: Influence of length-distributed flux. *Journal of Membrane Science* 280, 752–761.

Kobberø, C., Keiding, K., Larsen, K.L., and Halkjær Nielsen, P. (2008). Quenching effects in the application of multi-channel fluorescence in activated sludge suspended solids. *Water Research* 42, 2449–2456.

Koseoglu, H., Yigit, N.O., Iversen, V., Drews, A., Kitis, M., Lesjean, B., and Kraume, M. (2008). Effects of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane bioreactor (MBR) mixed liquors. *Journal of Membrane Science* 320, 57–64.

Kromkamp, J., Faber, F., Schroen, K., and Boom, R. (2006). Effects of particle size segregation on crossflow microfiltration performance: Control mechanism for concentration polarisation and particle fractionation. *Journal of Membrane Science* 268, 189–197.

Kujundzic, E., Cristina Fonseca, A., Evans, E.A., Peterson, M., Greenberg, A.R., and Hernandez, M. (2007). Ultrasonic monitoring of early-stage biofilm growth on polymeric surfaces. *Journal of Microbiological Methods* 68, 458.

Lanteri, Y., Fievet, P., Magnenet, C., Déon, S., and Szymczyk, A. (2011). Electrokinetic characterisation of particle deposits from streaming potential coupled with permeate flux measurements during dead-end filtration. *Journal of Membrane Science* 378, 224–232.

Lanteri, Y., Fievet, P., Déon, S., Sauvade, P., Ballout, W., and Szymczyk, A. (2012). Electrokinetic characterization of hollow fibers by streaming current, streaming potential and electric conductance. *Journal of Membrane Science* 411–412, 193–200.

Le-Clech, P., Chen, V., and Fane, T.A.G. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 284, 17–53.

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

Lee, C.H., Park, P.K., Lee, W.N., Hwang, B.K., Hong, S.H., Yeon, K.M., Oh, H.S., and Chang, I.S. (2008). Correlation of biofouling with the bio-cake architecture in an MBR. *Desalination* 231, 115–123.

Lesage, N., Sperandio, M., and Cabassud, C. (2008). Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47, 303–307.

Lewis, W.J.T., Chew, Y.M.J., and Bird, M.R. (2012). The application of fluid dynamic gauging in characterising cake deposition during the cross-flow microfiltration of a yeast suspension. *Journal of Membrane Science* 405–406, 113–122.

Li, H., Fane, A.G., Coster, H.G.L., and Vigneswaran, S. (1998). Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science* 149, 83–97.

Li, J., Sanderson, R.D., and Jacobs, E.P. (2002). Non-invasive visualization of the fouling of microfiltration membranes by ultrasonic time-domain reflectometry. *Journal of Membrane Science* 201, 17.

Li, H., Fane, A.G., Coster, H.G.L., and Vigneswaran, S. (2003). Observation of deposition and removal behaviour of submicron bacteria on the membrane surface during crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science* 217, 29–41.

Li, J., Sanderson, R.D., Chai, G.Y., and Hallbauer, D.K. (2005a). Development of an ultrasonic technique for in situ investigating the properties of deposited protein during crossflow ultrafiltration. *Journal of Colloid and Interface Science* 284, 228.

Li, Y.-Z., He, Y.-L., Liu, Y.-H., Yang, S.-C., and Zhang, G.-J. (2005b). Comparison of the filtration characteristics between biological powdered activated carbon sludge and activated sludge in submerged membrane bioreactors. *Desalination* 174, 305–314.

Li, J.-X., Sanderson, R.D., and Chai, G.Y. (2006). A focused ultrasonic sensor for in situ detection of protein fouling on tubular ultrafiltration membranes. *Sensors and Actuators B: Chemical* 114, 182.

Li, X., Li, J., Wang, J., Zhang, H., and Pan, Y. (2012). In situ investigation of fouling behavior in submerged hollow fiber membrane module under sub-critical flux operation via ultrasonic time domain reflectometry. *Journal of Membrane Science* 411–412, 137–145.

Lister, V.Y., Lucas, C., Gordon, P.W., Chew, Y.M.J., and Wilson, D.I. (2011). Pressure mode fluid dynamic gauging for studying cake build-up in cross-flow microfiltration. *Journal of Membrane Science* 366, 304–313.

Loulergue, P. (2009). Caractérisation in-situ de dépôts formés en filtration membranaire par méthode optique (Toulouse: Institut National des Sciences Appliquées, Université de Toulouse).

Lu, X., Kujundzic, E., Mizrahi, G., Wang, J., Cobry, K., Peterson, M., Gilron, J., and Greenberg, A.R. (2012). Ultrasonic sensor control of flow reversal in RO desalination—Part 1: Mitigation of calcium sulfate scaling. *Journal of Membrane Science* 419–420, 20–32.

Mairal, A.P., Greenberg, A.R., Krantz, W.B., and Bond, L.J. (1999). Real-time measurement of inorganic fouling of RO desalination membranes using ultrasonic time-domain reflectometry. *Journal of Membrane Science* 159, 185–196.

Mairal, A.P., Greenberg, A.R., and Krantz, W.B. (2000). Investigation of membrane fouling and cleaning using ultrasonic time-domain reflectometry. *Desalination* 130, 45.

Marselina, Y., Le-Clech, P., Stuetz, R., and Chen, V. (2008). Detailed characterisation of fouling deposition and removal on a hollow fibre membrane by direct observation technique. *Desalination* 231, 3–11.

Marselina, Y., Lafia, Le-Clech, P., Stuetz, R., and Chen, V. (2009). Characterisation of membrane fouling deposition and removal by direct observation technique. *Journal of Membrane Science* 341, 163–171.

Massé, A. (2004). Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement des eaux résiduaires urbaines : spécificités physico-chimiques du milieu biologique et colmatage. Institut des sciences appliquées de Toulouse, Univ. Toulouse.

Massé, A., Spérandio, M., and Cabassud, C. (2006). Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time. *Water Research* 40, 2405–2415.

McDonogh, R.M., Fell, C.J.D., and Fane, A.G. (1984). Surface charge and permeability in the ultrafiltration of non-flocculating colloids. *Journal of Membrane Science* 21, 285–294.

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. Institut National des Sciences Appliquées, Univ. Toulouse.

Mendret, J., Guigui, C., Schmitz, P., Cabassud, C., and Duru, P. (2007). An optical method for in situ characterization of fouling during filtration. *AIChE Journal* 53, 2265–2274.

Mendret, J., Guigui, C., Schmitz, P., and Cabassud, C. (2009a). 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.

Mendret, J., Guigui, C., Schmitz, P., and Cabassud, C. (2009b). Optical and Acoustic Methods for in situ Characterization of Membrane Fouling. In *Monitoring and Visualizing Membrane-Based Processes*, C. Güell, M. Ferrando, and F. López, eds. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), pp. 229–251.

Mendret, J., Guigui, C., Cabassud, C., and Schmitz, P. (2010). Numerical investigations of the effect of non-uniform membrane permeability on deposit formation and filtration process. *Desalination* 263, 122–132.

Meng, F., Zhang, H., Yang, F., and Liu, L. (2007). Characterization of cake layer in submerged membrane bioreactor. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4065–4070.

Meng, F., Liao, B., Liang, S., Yang, F., Zhang, H., and Song, L. (2010). Morphological visualization, componential characterization and microbiological identification of membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs). *Journal of Membrane Science* 361, 1–14.

Mizrahi, G., Wong, K., Lu, X., Kujundzic, E., Greenberg, A.R., and Gilron, J. (2012). Ultrasonic sensor control of flow reversal in RO desalination. Part 2: Mitigation of calcium carbonate scaling. *Journal of Membrane Science* 419–420, 9–19.

Mores, W.D., and Davis, R.H. (2001). Direct visual observation of yeast deposition and removal during microfiltration. *Journal of Membrane Science* 189, 217–230.

- Ngene, I.S., Lammertink, R.G.H., Wessling, M., and van der Meer, W. (2010). A microfluidic membrane chip for in situ fouling characterization. *Journal of Membrane Science* 346, 202–207.
- Ngene, I.S., Lammertink, R.G.H., Wessling, M., and Van der Meer, W.G.J. (2011). Visual characterization of fouling with bidisperse solution. *Journal of Membrane Science* 368, 110–115.
- Nyström, M., Pihlajamäki, A., and Ehsani, N. (1994). Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements. *Journal of Membrane Science* 87, 245.
- Pangrle, B., Walsh, E., Moore, S., and Dibiaso, D. (1992). Magnétic-Resonance-Imaging of laminar-flow in porous tube and shell systems. *Chem. Eng. Sci.* 47, 517–526.
- Park, P.-K., Lee, C.-H., and Lee, S. (2007). Determination of cake porosity using image analysis in a coagulation–microfiltration system. *Journal of Membrane Science* 293, 66–72.
- Peter-Varbanets, M., Margot, J., Traber, J., and Pronk, W. (2011). Mechanisms of membrane fouling during ultra-low pressure ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 377, 42–53.
- Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.-M., Cabane, B., Aimar, P., Meireles, M., and Lindner, P. (2000). Structural characterisation of deposits formed during frontal filtration. *Journal of Membrane Science* 174, 189–204.
- Pirbazari, M., Ravindran, V., Badriyha, B.N., and Kim, S.-H. (1996). Hybrid membrane filtration process for leachate treatment. *Water Research* 30, 2691–2706.
- Pontié, M., Durand-Bourlier, L., Lemordant, D., and Lainé, J.M. (1998). Control fouling and cleaning procedures of UF membranes by a streaming potential method. *Separation and Purification Technology* 14, 1.
- Remy, M., Potier, V., Temmink, H., and Rulkens, W. (2010). Why low powdered activated carbon addition reduces membrane fouling in MBRs. *Water Research* 44, 861–867.
- Schluep, T., and Widmer, F. (1996). Initial transient effects during cross flow microfiltration of yeast suspensions. *Journal of Membrane Science* 115, 133–145.
- Schmitz, P., Wandelt, B., Houi, D., and Hildenbrand, M. (1993). Particle aggregation at the membrane surface in crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science* 84, 171–183.
- Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Mariñas, B.J., and Mayes, A.M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* 452, 301–310.

Sim, S.T.V., Chong, T.H., Krantz, W.B., and Fane, A.G. (2012). Monitoring of colloidal fouling and its associated metastability using Ultrasonic Time Domain Reflectometry. *Journal of Membrane Science* 401–402, 241–253.

Sim, S.T.V., Suwarno, S.R., Chong, T.H., Krantz, W.B., and Fane, A.G. (2013). Monitoring membrane biofouling via ultrasonic time-domain reflectometry enhanced by silica dosing. *Journal of Membrane Science* 428, 24–37.

Soffer, Y., Gilron, J., and Adin, A. (2002). Streaming potential and SEM-EDX study of UF membranes fouled by colloidal iron. *Desalination* 146, 115–121.

Su, T., Lu, J., Cui, Z., Bellhouse, B., Thomas, R., and Heenan, R. (1999). Identification of the location of protein fouling on ceramic membranes under dynamic filtration conditions. *Journal of Membrane Science* 163, 265–275.

Su, T.J., Lu, J.R., Cui, Z.F., and Thomas, R.K. (2000). Fouling of ceramic membranes by albumins under dynamic filtration conditions. *Journal of Membrane Science* 173, 167–178.

Sung, J.H., Chun, M.-S., and Choi, H.J. (2003). On the behavior of electrokinetic streaming potential during protein filtration with fully and partially retentive nanopores. *Journal of Colloid and Interface Science* 264, 195.

Szymczyk, A., Labbez, C., Fievet, P., Aoubiza, B., and Simon, C. (2001). Streaming potential through multilayer membranes. *AIChE J.* 47, 2349–2358.

Tarabara, V.V., Koyuncu, I., and 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.

Teychene, B. (2008). Rôle des nanoparticules organiques dans le colmatage membranaire. Application au traitement d'eaux usées urbaines par bioréacteur à membranes. Université de Toulouse.

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

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

Teychene, B., Loulergue, P., Guigui, C., and Cabassud, C. (2011b). Development and use of a novel method for in line characterisation of fouling layers electrokinetic properties and for fouling monitoring. *Journal of Membrane Science* 370, 45–57.

Thekkedath, A., Naceur, W.M., Kecili, K., Sbai, M., Elana, A., Auret, L., Suty, H., Machinal, C., and Pontié, M. (2007). Macroscopic and microscopic characterizations of a cellulosic ultrafiltration (UF) membrane fouled by a humic acid cake deposit: First step for intensification of reverse osmosis (RO) pre-treatments. *Comptes Rendus Chimie* 10, 803–812.

Tourbin, M. (2006). Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : application aux processus d'agrégation et de rupture. Université de Toulouse.

Tung, K.-L., Wang, S., Lu, W.-M., and Pan, C.-H. (2001). In situ measurement of cake thickness distribution by a photointerrupt sensor. *Journal of Membrane Science* 190, 57–67.

UN Water (2007). Coping with water scarcity, challenge for the twenty-first century (Nations-unis).

Tung, K.-L., Damodar, H.-R., Damodar, R.-A., Wu, T.-T., Li, Y.-L., Lin, N.-J., Chuang, C.-J., You, S.-J., and Hwang, K.-J. (2012). Online monitoring of particle fouling in a submerged membrane filtration system using a photointerrupt sensor array. *Journal of Membrane Science* 407–408, 58–70.

Van de Ven, W.J.C., Van't Sant, K., Pünt, I.G.M., Zwijnenburg, A., Kemperman, A.J.B., Van der Meer, W.G.J., and Wessling, M. (2008). Hollow fiber dead-end ultrafiltration: Axial transport variations during humic acid filtration. *Journal of Membrane Science* 314, 112–122.

Wang, X., Sun, F., and Li, X. (2011). Investigation of the role of biopolymer clusters in MBR membrane fouling using flash freezing and environmental scanning electron microscopy. *Chemosphere* 85, 1154–1159.

Wang, Z., Zhao, Y., Ye, N., Wang, J., Zhao, Z., and Wang, S. (2006). Evaluation of Four Measurement Operation Modes of Streaming Potential for Microfiltration and Ultrafiltration Membranes. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 14, 456–463.

Xu, X., Li, J., Li, H., Cai, Y., Cao, Y., He, B., and Zhang, Y. (2009). Non-invasive monitoring of fouling in hollow fiber membrane via UTDR. *Journal of Membrane Science* 326, 103.

Ye, Y., Chen, V., and Le-Clech, P. (2011). Evolution of fouling deposition and removal on hollow fibre membrane during filtration with periodical backwash. *Desalination* 283, 198–205.

Ying, Z., and Ping, G. (2006). Effect of powdered activated carbon dosage on retarding membrane fouling in MBR. *Separation and Purification Technology* 52, 154–160.

Yun, M.-A., Yeon, K.-M., Park, J.-S., Lee, C.-H., Chun, J., and Lim, D.J. (2006). Characterization of biofilm structure and its effect on membrane permeability in MBR for dye wastewater treatment. *Water Research* 40, 45–52.

Zator, M., Ferrando, M., López, F., and Güell, C. (2007). Membrane fouling characterization by confocal microscopy during filtration of BSA/dextran mixtures. *Journal of Membrane Science* 301, 57–66.

Zhang, J., Chua, H.C., Zhou, J., and Fane, A.G. (2006a). Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science* 284, 54–66.

Zhang, Y.P., Fane, A.G., and Law, A.W.K. (2006b). Critical flux and particle deposition of bidisperse suspensions during crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science* 282, 189–197.

Zhang, Y.P., Law, A.W.K., and Fane, A.G. (2010). Determination of critical flux by mass balance technique combined with direct observation image analysis. *Journal of Membrane Science* 365, 106–113.

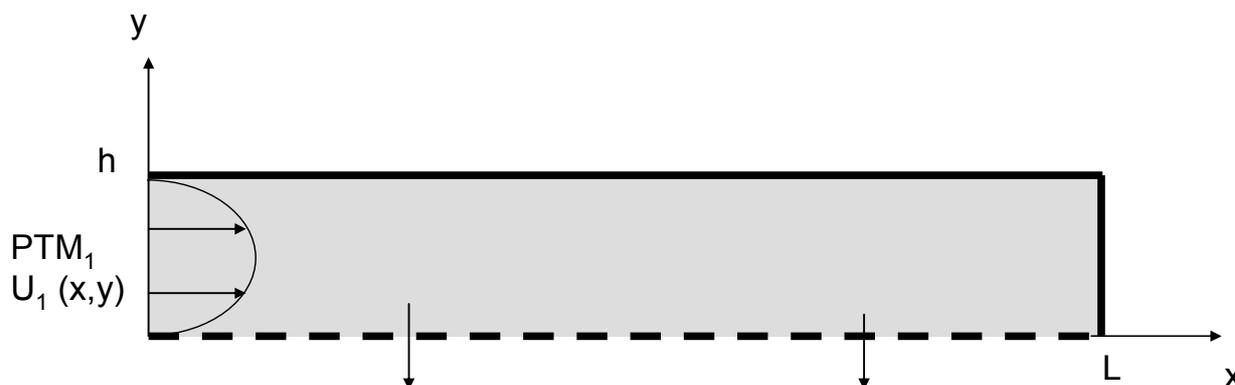
Zheng, X., Ernst, M., Huck, P.M., and Jekel, M. (2010). Biopolymer fouling in dead-end ultrafiltration of treated domestic wastewater. *Water Research* 44, 5212–5221.

Annexes

Annexes

Annexe 1 : étude de l'hydrodynamique de la cellule de filtration

Considérons un écoulement laminaire au sein d'un canal constitué de deux plaques planes dont l'une est poreuse. La géométrie considérée est donc 2D. Le canal est ouvert à une extrémité et fermée à l'autre. La longueur du canal est notée L et la distance entre les plaques est noté h . Notre cellule de filtration étant en réalité constituée d'un canal de section carrée, ce calcul est une première approche et permet l'estimation de l'ordre de grandeur de la vitesse axiale. La géométrie du canal considérée est représentée ci-dessous.



Les calculs ont été réalisés pour de l'eau pure circulant sur toute la section de passage du canal, à 20°C et en l'absence de particules et de dépôt. Le fluide est supposé incompressible, et les effets de pesanteur sont négligés

Réalisons, dans un premier temps, un bilan massique sur une tranche de canal de hauteur h et de largeur dx :

$$h.U_x = V.dx + hU_{x+dx} \quad \text{équation A-1}$$

Avec

- U la vitesse axiale moyennée sur la hauteur du canal ($m.s^{-1}$)
- V la vitesse de perméation ($m.s^{-1}$)

- h la hauteur du canal

De plus, d'après la loi de Darcy on a :

$$V(x) = \frac{PTM(x)}{\mu \cdot R_m} \quad \text{équation A-2}$$

Avec

- PTM la pression transmembranaire (Pa)
- μ la viscosité dynamique du perméat (Pa.s)
- R_m la résistance de la membrane (m^{-1})

En réinjectant cette expression dans la précédente et en réorganisant les termes, il vient :

$$\frac{dU}{dx} = \frac{-PTM(x)}{h \cdot \mu \cdot R_m} \quad \text{équation A-3}$$

Par ailleurs, la variation de la PTM suivant x est donnée par la relation :

$$-\frac{dPTM(x)}{dx} = \frac{Périmètre \cdot \tau_p}{Section} \quad \text{équation A-4}$$

Avec :

- τ_p la contrainte de frottement à la paroi (Pa)

Où :

$$\begin{aligned} Périmètre &= h \\ Section &= h^2 \end{aligned} \quad \text{équation A-5}$$

D'où :

$$-\frac{dPTM(x)}{dx} \approx \frac{\tau_p}{h} \quad \text{équation A-6}$$

Et :

$$\tau_p = \frac{1}{2} \rho \cdot f \cdot U(x)^2 = \frac{1}{2} \rho \cdot \frac{k}{Re} \cdot U(x)^2 \quad \text{équation A-7}$$

Avec :

- ρ la masse volumique de l'eau ($\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- f le coefficient de frottement
- K une constante fonction de la géométrie du canal
- Re le nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds s'exprime ainsi :

$$Re = \frac{\rho U(x) h}{\mu} \quad \text{équation A-8}$$

D'où :

$$-\frac{dPTM(x)}{dx} = \frac{k\mu}{2h^2} U(x) \quad \text{équation A-9}$$

Avec $k = 24$ dans le cas d'un canal constitué de deux plaques.

Soit :

$$-\frac{dPTM(x)}{dx} = \frac{12\mu}{h^2}U(x) \quad \text{équation A-10}$$

La résolution des équations A-3 et A-10 permet d'obtenir de la vitesse axiale moyenne le long du canal ainsi que le profil de pression.

Résolution

Le système d'équations différentielles obtenu est résolu analytiquement afin de déterminer $U(x)$ et $PTM(x)$.

L'équation A-3 peut être dérivée et mise sous la forme :

$$\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{-1}{h \cdot \mu \cdot Rm} \cdot \frac{dPTM(x)}{dx} \quad \text{équation A-11}$$

En réinjectant l'équation A-10 dans l'équation A-11 il vient alors :

$$\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{12}{h^3 \cdot Rm} \cdot U(x) \quad \text{équation A-12}$$

Cette équation est de la forme :

$$\frac{d^2U}{dx^2} = M^2 \cdot U(x) \quad \text{avec} \quad M^2 = \frac{12}{h^3 \cdot R_m} \quad \text{équation A-13}$$

Ce type d'équation admet une solution en cosinus et sinus hyperbolique, de la forme :

$$U(x) = ACh(Mx) + BSh(Mx) \quad \text{équation A-14}$$

Avec :

- A et B deux constantes

De plus, d'après l'équation A-3 on a :

$$PTM(x) = -h \cdot \mu \cdot R_m \frac{dU}{dx} \quad \text{équation A-15}$$

Il vient donc :

$$PTM(x) = -h \cdot \mu \cdot R_m [A.M.Sh(Mx) + B.M.Ch(Mx)] \quad \text{équation A-16}$$

Par ailleurs, la PTM à l'entrée du canal est imposée (PTM appliquée pour la filtration PTM_{app}) et la vitesse moyenne longitudinale à l'extrémité du canal est nulle (filtration frontale). On a donc les conditions aux limites suivantes :

$$PTM(0) = PTM_{app} \quad U(L) = 0 \quad \text{équation A-17}$$

Il est donc possible de déduire A et B :

$$A = -PTM_{app} \cdot Th(ML)$$

$$B = \frac{PTM_{app}}{MhR_m} \quad \text{équation A-18}$$

Les variations de la vitesse moyenne de l'écoulement longitudinal et de la PTM le long du canal sont donc connues et il est possible d'en déduire la variation de la vitesse de perméation $V(x)$, grâce à l'équation A-2.

Annexe 2 : Incertitude sur la mesure d'épaisseur par la LSGI.

L'incertitude globale sur la mesure de l'épaisseur du dépôt est fonction notamment du facteur de conversion pixel/mètres mais également de l'incertitude sur le calcul de $\tan \theta_3$. Ces paramètres variant d'une expérience à une autre, l'incertitude globale variera d'une série de mesure à l'autre. La méthode pour le calcul des incertitudes sur les mesures d'épaisseur effectuées au moyen de la méthode optique va être présentée ici. Un exemple de calcul pour une expérience donnée va également être détaillé.

Méthodologie pour le calcul des incertitudes sur l'épaisseur déterminée par la méthode optique.

L'épaisseur du dépôt, en mètre, est calculée par la relation suivante :

$$e_d(t) = \frac{\Delta X(t) - \Delta X(t=0)}{\tan \theta_3} \cdot f$$

Où f est le facteur de conversion en mètres par pixels. Il est défini par la relation suivante :

$$f = \frac{L_m}{L_p}$$

Avec :

L_m , la largeur du canal en mètre et L_p , sa largeur en pixel.

L'erreur relative sur l'épaisseur du dépôt se calcule donc par la relation suivante :

$$\frac{\Delta e_d}{e_d} = \frac{\Delta(\Delta X(t) - \Delta X(t=0))}{\Delta X(t) - \Delta X(t=0)} + \frac{\Delta f}{f} + \frac{\Delta \tan \theta_3}{\tan \theta_3}$$

La précision de la mesure de l'épaisseur du dépôt dépend donc de la précision de la mesure de $\Delta X(t) - \Delta X(t=0)$, de la précision sur le calcul de $\tan \theta_3$ et de celle sur le calcul du facteur de conversion f .

La précision sur la mesure de la différence $\Delta X(t) - \Delta X(t=0)$ est liée à la détermination de la position du maximum d'intensité par le logiciel Matlab. Elle est estimée à ± 2 pixels pour la cellule de canal 2 mm.

L'incertitude relative sur le facteur de conversion, $\Delta f/f$, est donnée par la relation :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta L_m}{L_m} + \frac{\Delta L_p}{L_p}$$

L_m vaut 2 mm. La largeur du canal en pixels, L_p est fixé par le grossissement optique à chaque manipulation. La mesure précise de sa valeur est entachée d'imprécisions dues à des effets de diffusion de la lumière par les bords. Cette diffusion est liée à la rugosité de surface des parois du canal. Par conséquent, l'incertitude sur la détermination de la largeur du canal, en pixels est de ± 4 pixels.

L'incertitude sur $\tan \theta_3$ est liée à la précision sur $\Delta X(t=0)$, égale à ± 2 pixels, à celle sur h , égale à $\pm 0,05$ mm et à celle sur le facteur de conversion pixel mètre. L'erreur absolue sur $\tan \theta_3$ est estimée à 0,03 pour la cellule de canal 2mm.

Exemple de calcul d'incertitude.

Soient :

- la largeur du canal mesurée $L_m = 2$ mm et $\Delta L_m = 0,01$ mm
- la largeur du canal déterminée en pixels $L_p = 809$ pixels et $\Delta L_p = 4$ pixels
- $(\Delta X(t) - \Delta X(t=0)) = 151$ pixels et $\Delta(\Delta X(t) - \Delta X(t=0)) = 2$ pixels
- $\tan \theta_3 = 1,02$ et l'erreur absolue sur $\tan \theta_3$ ($\Delta \tan \theta_3 / \tan \theta_3$) vaut 0,03.

Il est donc possible de calculer la valeur du facteur de conversion f :

$$f = \frac{1,93 \cdot 10^{-3}}{809} = 2,39 \cdot 10^{-6} \text{ m/pixel}$$

L'incertitude relative sur le facteur de conversion est donc:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{0,01}{1,93} + \frac{4}{809} = 0,01$$

On a donc :

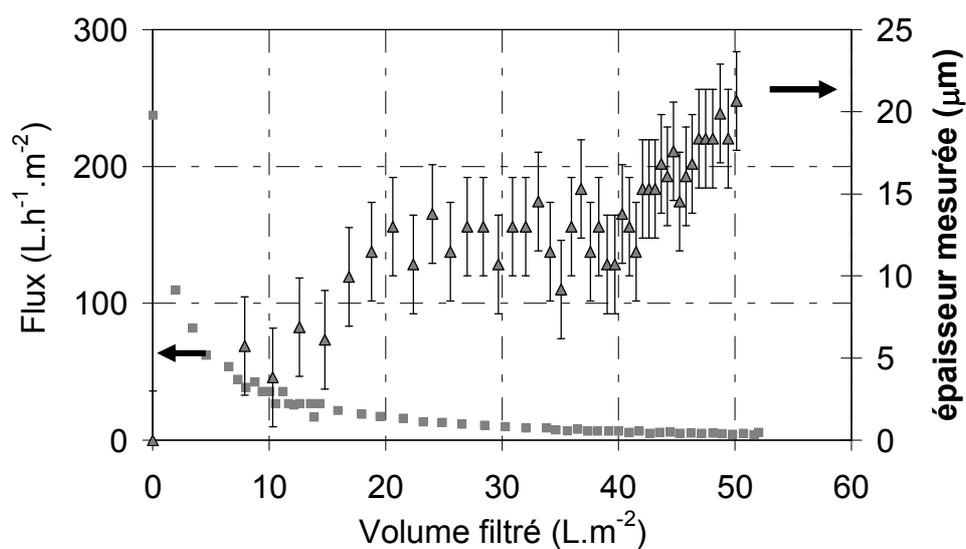
$$\frac{\Delta e_d}{e_d} = \frac{\Delta(\Delta X(t) - \Delta X(t=0))}{\Delta X(t) - \Delta X(t=0)} + \frac{\Delta f}{f} + \frac{\Delta \tan \theta_3}{\tan \theta_3}$$

$$\frac{\Delta e_d}{e_d} = \frac{2}{151} + 0,01 + 0,03 = 0,05$$

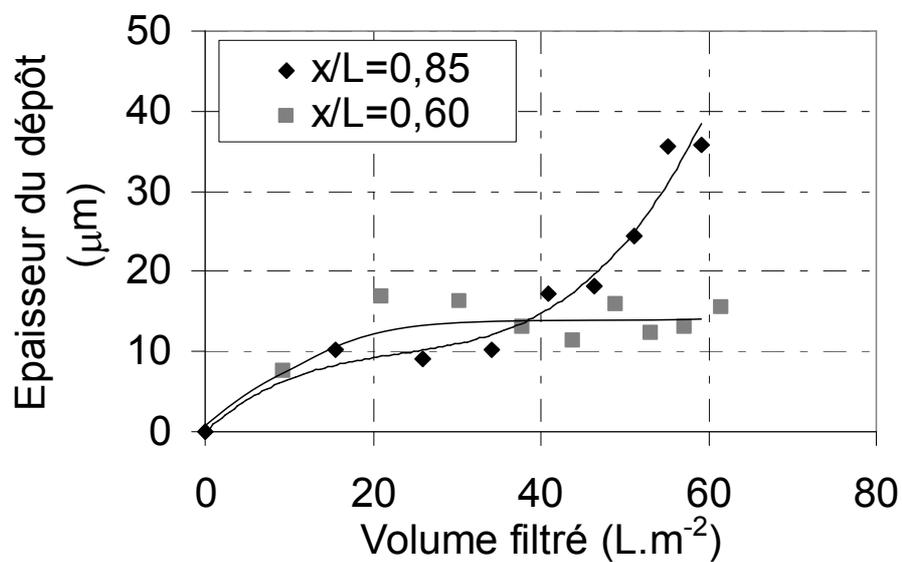
L'incertitude relative sur la mesure de l'épaisseur par la méthode optique est donc de $\pm 5\%$ pour les réglages optiques utilisés lors de cette expérience.

Annexe 3 : Epaisseurs de dépôts formés lors de la filtration de boues de BAM diluées : représentation en fonction du volume filtré.

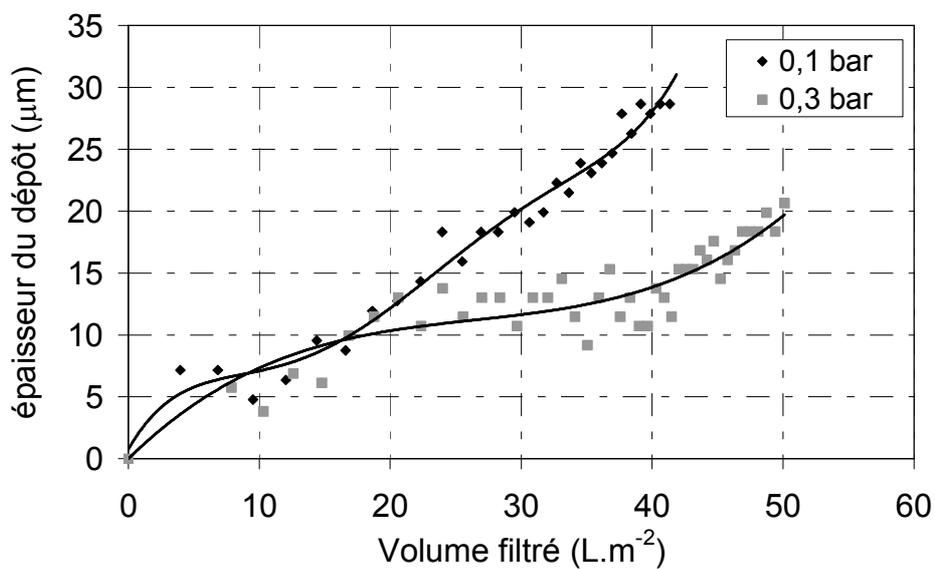
Croissance des dépôts :



Variation, en fonction du volume filtré, du flux de perméat à 20°C et de l'épaisseur du dépôt mesurée en $x/L=0,60$, lors de la filtration de la boue n°1 (MES=0,5 g), à 0,3 bar ($LP_0 = 791 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) par une membrane de type 5

Répartition longitudinales des dépôts :

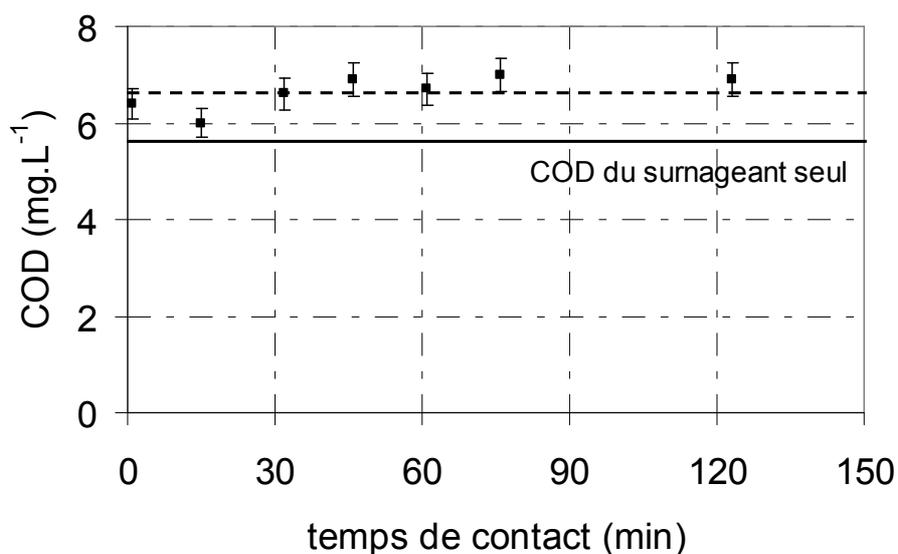
Variation, en fonction du volume filtré, de l'épaisseur des dépôts, mesurée en $x/L=0,60$ et $x/L=0,85$, lors de la filtration de la boue n°3 ($MES = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$) à $0,3 \text{ bar}$ par une membrane de type 5 ($LP_0 = 730 \text{ L.h.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)

Compressibilité des dépôts : Influence de la PTM sur l'épaisseur des dépôts

Variation de l'épaisseur des dépôts ($x/L=0,60$), en fonction du volume filtré, lors de la filtration de la boue n°1 ($MES=0,5. g.L^{-1}$) à 0,1 bar ($575 L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$), et 0,3 bar ($791 L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$) par une membrane de type 5

Annexe 4 : Variation du COD du surnageant durant sa mise en contact avec les particules de mélamine

La figure ci-dessous représente le suivi de la variation du COD du surnageant durant la mise en contact avec les particules de mélamine.



Variation du COD du mélange après injection des particules

L'injection des particules dans le surnageant engendre une légère augmentation du COD (6,4 contre 5,8 mg.L⁻¹). Par la suite le COD reste constant à environ 6,5 mg.L⁻¹ pendant les 2h (valeur moyenne en pointillés sur le graphique). La légère augmentation du COD s'explique par le fait que la phase liquide de la solution mère contient une faible quantité de carbone organique (résidus de monomères).

Annexe 5 : Spectres HPLC-SEC obtenus avant et après filtration du surnageant de BAM par une membrane de type 4.

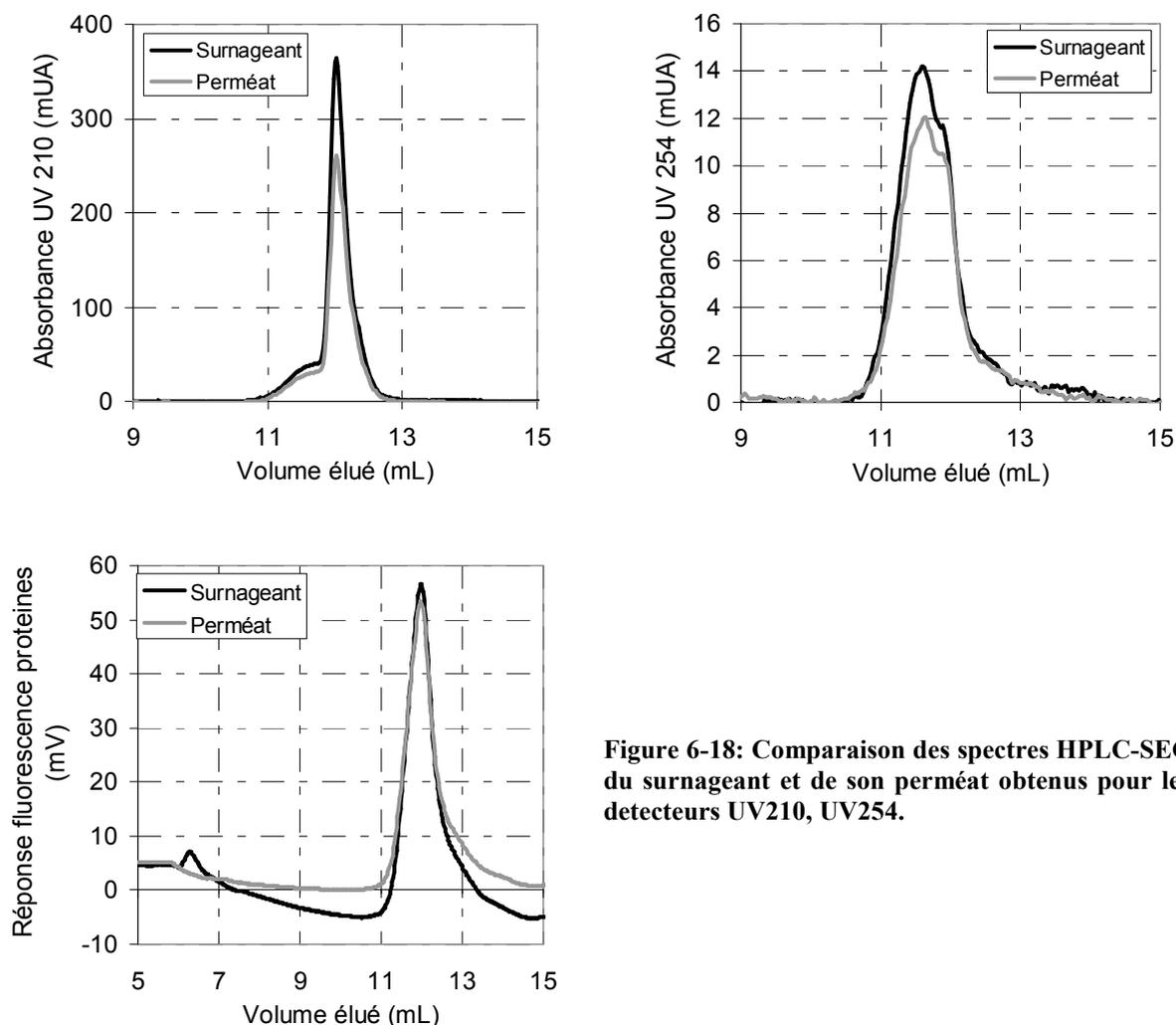


Figure 6-18: Comparaison des spectres HPLC-SEC du surnageant et de son perméat obtenus pour les détecteurs UV210, UV254.

La principale différence entre les spectres obtenus avant et après filtration réside dans la disparition du pic de macromolécules de type protéine éluées à un volume de 6,4 mL dans le cas de la filtration du surnageant. De plus, une modification des pics détectés en absorbance UV est également observée. Ainsi, après filtration, le pic de petites molécules détecté à 210 nm passe d'une hauteur de 355 mUA à 255 mUA, la largeur du pic restant équivalente. De la même manière, le pic détecté en absorbance à 254 nm est légèrement réduit. Enfin, le pic de substances protéiniques détecté pour un volume élué de 12 mL semble également modifié. Néanmoins, une dérive de la ligne de base est observée après le premier pic détecté. Il apparaît donc difficile de conclure précisément quant à une variation des propriétés de ce pic.