

Aix Marseille Université

Ecole Doctorale Sciences de l'Environnement EDSE 251

Laboratoire de Mécanique, Modélisation et Procédés Propres, M2P2, UMR CNRS 7340

TITRE

**Caractérisation du colmatage des membranes  
d'ultrafiltration de production d'eau potable par des  
nanoparticules fluorescentes**

THESE

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE d'AIX-MARSEILLE**

**Faculté des Sciences et Techniques**

Spécialité : Génie des Procédés

Ecole Doctorale : Sciences de l'Environnement EDSE 251

Présentée et soutenue par

**Morgane LE HIR**

Soutenance réalisée le 06 décembre 2017 devant le jury composé de :

<b>C. Charcosset</b>	Directrice de Recherche, LAGEP Lyon	Rapporteur
<b>G. Georges</b>	Maitre de conférences, Ecole Centrale Marseille	Examineur
<b>C. Guigui</b>	Professeur des Universités, INSA Toulouse	Rapporteur
<b>P. Moulin</b>	Professeur des Universités, Aix-Marseille Université	Directeur de thèse
<b>B. Teychene</b>	Maitre de conférences, Université de Poitiers	Examineur
<b>Y. Wyart</b>	Maitre de conférences, Aix-Marseille Université	Co-directeur de thèse
<b>P. Sauvade</b>	Ingénieur R&D, Aquasource, SUEZ	Invité







Aix Marseille Université

Ecole Doctorale Sciences de l'Environnement EDSE 251

Laboratoire de Mécanique, Modélisation et Procédés Propres, M2P2, UMR CNRS 7340

TITRE

**Caractérisation du colmatage des membranes  
d'ultrafiltration de production d'eau potable par des  
nanoparticules fluorescentes**

THESE

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE d'AIX-MARSEILLE**

**Faculté des Sciences et Techniques**

Spécialité : Génie des Procédés

Ecole Doctorale : Sciences de l'Environnement EDSE 251

Présentée et soutenue par

Morgane LE HIR

Soutenance réalisée le 06 décembre 2017 devant le jury composé de :

<b>C. Charcosset</b>	Directrice de Recherche, LAGEP Lyon	Rapporteur
<b>G. Georges</b>	Maitre de conférences, Aix-Marseille Université	Examineur
<b>C. Guigui</b>	Professeur des Universités, INSA Toulouse	Rapporteur
<b>P. Moulin</b>	Professeur des Universités, Aix-Marseille Université	Directeur de thèse
<b>B. Teychene</b>	Maitre de conférences, Université de Poitiers	Examineur
<b>Y. Wyart</b>	Maitre de conférences, Aix-Marseille Université	Co-directeur de thèse
<b>P. Sauvade</b>	Ingénieur R&D, Aquasource, SUEZ	Invité



# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Moulin pour son accueil au sein de son Equipe des Procédés Membranaires du M2P2, pour son temps précieux consacré à ce travail mais également à ma personne pendant ces trois années de thèse. Merci également à Yvan Wyart pour son encadrement pendant cette thèse.

Je remercie Gaëlle Georges et Laure Siozade de l'Institut Fresnel de m'avoir formée, aidée et encadrée sur la partie microscopie de cette thèse. Merci à Serge Nitsche et Damien Chaudanson du Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) de m'avoir fourni de magnifiques et nombreux clichés de membranes. Je remercie sincèrement Michelle Sergent pour son temps précieux consacré au traitement des résultats par plan d'expériences. Merci à chacun d'entre eux pour leur sympathie et leur gentillesse.

Je remercie Catherine Charcosset et Christelle Guigui d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et d'avoir corrigé mon manuscrit avec une grande rapidité et efficacité afin de me permettre de soutenir dans les temps, ainsi que Benoit Teychene et Gaëlle Georges (encore une fois) d'avoir fait partie du jury.

Ce travail, à l'interface de plusieurs disciplines, m'a amené à rencontrer des gens de tous horizons et spécialités et chacune de ces rencontres a été extrêmement enrichissante.

Pendant cette thèse, j'ai pu effectuer des heures de monitorat au sein du département Génie des Procédés de l'IUT d'Aix-Marseille Université. Je remercie chaleureusement chaque personne du département pour leur accueil et leur sympathie pendant ces trois années.

Je tiens à remercier tout le personnel du M2P2, permanents, post-doc, doctorants ou stagiaires qui ont rendu agréable la vie et le travail au laboratoire. Un merci particulier à ceux qui ont réussi à me supporter pendant l'intégralité de ces trois ans, soit en partageant le même bureau sans jamais m'avoir jetée par la fenêtre (oui Seb, c'est pour toi!), soit en m'écoutant longuement, attentivement et patiemment raconter ma vie, mes humeurs ou ma thèse (Olivier ce coup-ci c'est pour toi), ou encore ceux qui m'ont supportée par leur présence, leurs nombreux conseils et leurs encouragements (Adil et Salah, merci !). Je remercie également la dernière arrivée dans le bureau, Clémence, qui a su mettre de la bonne humeur au labo chaque journée et qui m'a permis de bien rire, même pendant la dernière ligne droite de rédaction du manuscrit de thèse.

Je tenais également à remercier particulièrement mes co-équipières du HBPC, mes sœurs, grâce à qui j'ai pu décompresser, sur le terrain comme à l'extérieur. Merci d'avoir été présentes dans les épreuves douloureuses mais aussi dans la multitude de bons moments partagés, que je garderai pour toujours en mémoire. A notre plus belle étoile...

Une pensée particulière pour mes amies rencontrées à l'IUT GCGP il y a 8 ans, qui sont toujours présentes dans ma vie et qui ont su me montrer à quel point elles croyaient en moi avec leurs nombreux encouragements, notamment, je cite : « Si on nous avait dit, en arrivant à l'IUT, que l'une d'entre nous ferait une thèse, on n'aurait pas misé sur toi ! ». Tellement contente d'avoir pu vous offrir ce spectacle. Vous êtes dans mon cœur !

Un grand merci aux copains et amis des montagnes qui m'ont offert de nombreux moments de détente et de bonheur. Merci pour tous ces bons instants passés ensemble, pour ces nombreuses discussions, souvent philosophiques. Merci Emily, pour chaque moment partagé, en France ou à l'étranger.

Merci Nico (Hinchliffe) d'avoir volé à mon secours, même à l'autre bout du monde et avec un décalage horaire conséquent, quand j'ai eu besoin d'un traducteur hors pair !

Pour finir je voudrais remercier profondément ma famille qui a su me supporter, moi et mes humeurs. Merci pour l'intérêt porté à ce travail de thèse, merci d'avoir (presque) retenu l'intitulé exact de cette thèse ! Un immense merci à ma sœur, Marion, qui a pris soin de moi, particulièrement pendant la dernière ligne droite un peu speed de rédaction et qui n'a eu de cesse de me reconforter et de me motiver.

Merci pour votre amour et votre soutien...





# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITE I. ETAT DE L'ART.....</b>	<b>13</b>
I.1. INTRODUCTION.....	14
I.2. LA FILTRATION MEMBRANAIRE .....	15
I.2.1. Généralités.....	15
I.2.2. La filtration frontale.....	16
I.2.3. Efficacité du procédé .....	17
I.2.4. La production d'eau potable.....	18
I.2.5. Le colmatage des membranes .....	22
I.3. LES NANOPARTICULES : UNE POLLUTION ÉMERGENTE.....	28
I.3.1. Définition des nanomatériaux et nanoparticules .....	28
I.3.2. Une production croissante .....	29
I.3.3. Introduction des NP dans l'environnement.....	32
I.3.4. Toxicité des NP .....	36
I.3.5. Comportement potentiel de NP en milieux aquatiques .....	39
I.3.6. Stabilité des NP.....	43
I.4. POTENTIEL DE RÉTENTION DES NP DANS LA CHAÎNE DE PRODUCTION D'EAU POTABLE.....	47
I.4.1. La coagulation / floculation / décantation .....	47
I.4.2. La flottation.....	48
I.4.3. La filtration granulaire .....	49
I.4.4. L'ozonation .....	49
I.4.5. La filtration membranaire.....	50
I.5. APPORT DE LA FLUORESCENCE DANS LA CARACTÉRISATION DES MEMBRANES .....	56
I.5.1. Caractérisation de la morphologie des membranes.....	57
I.5.2. Caractérisation du colmatage des membranes .....	64
I.5.3. Test d'intégrité des membranes .....	68
I.5.4. Précautions à prendre avec la fluorescence .....	69
I.6. POSITIONNEMENT DES TRAVAUX DE THÈSE PAR RAPPORT À LA RECHERCHE EXISTANTE.....	72
<b>CHAPITRE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES.....</b>	<b>75</b>
II.1. OUTILS DE CARACTÉRISATION UTILISÉS PENDANT L'ÉTUDE.....	76
II.1.1. Techniques de visualisation microscopique.....	76
II.1.2. Détermination du potentiel zêta.....	78
II.1.3. Détermination des concentrations des flux.....	78
II.1.4. Distribution de taille des nanoparticules.....	80
II.2. NANOPARTICULES.....	81
II.2.1. Nanoparticules de silice.....	81
II.2.2. Quantum dots.....	84
II.2.3. Principales caractéristiques des NP utilisées .....	86

II.3. MEMBRANES.....	87
II.3.1. Préparation des modules .....	89
II.3.2. Rinçage et perméabilité initiale de la membrane .....	89
II.3.3. Montage du module et description du procédé.....	90
II.3.4. Opération de filtration.....	91
II.3.5. Récupération et conservation de la membrane.....	91
II.4. CARACTÉRISATION MULTI-ÉCHELLES DES MEMBRANES.....	91
II.4.1. Suivi de perméabilité de la membrane et identification des modèles de colmatage .....	91
II.4.2. Taux de rétention et taux de récupération .....	92
II.4.3. Autopsie de la membrane.....	95
II.5. MÉTHODOLOGIE - PLANS D'EXPÉRIENCES.....	101
<b>CHAPITRE III.    RÉSULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>105</b>
III.1. ULTRAFILTRATION DE SUSPENSIONS MONODISPERSÉES DE NP.....	106
III.1.1. $d_{NP} > d_{pores}$ (NP-100).....	108
III.1.2. $d_{NP} < d_{pores}$ (NP-1,5).....	128
III.1.3. Cas intermédiaire : $d_{NP} \approx d_{pores}$ (NP-10).....	143
III.1.4. Discussion en fonction de la taille des NP .....	159
III.1.5. Homogénéité de filtration dans les canaux d'une fibre.....	162
III.2. COMPLEXIFICATION DE LA SUSPENSION DE NP.....	163
III.2.1. Influence de la salinité.....	163
III.2.2. Filtration de suspensions polydisperses .....	169
III.2.3. Influence de la salinité dans une suspension polydisperse .....	182
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>191</b>
<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>198</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>201</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>207</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS.....</b>	<b>209</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>213</b>
<b>LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....</b>	<b>227</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>229</b>

# **Introduction générale**

Les technologies membranaires connaissent un véritable essor dans le monde industriel depuis les années 70. L'utilisation des procédés membranaires s'étend dans des secteurs d'activités industrielles divers et variés, notamment en traitement de l'eau à travers la production d'eau potable, le dessalement d'eau de mer ou l'assainissement des eaux usées. Afin de garantir une eau de qualité aux populations, les caractéristiques de l'eau sont régulièrement contrôlées et le traitement appliqué doit être adapté à la qualité initiale de l'eau à épurer. En effet, la réglementation française concernant l'eau de consommation exige que celle-ci réponde à des normes rigoureuses permettant de garantir sa qualité. Ainsi, après le captage d'une eau brute (de surface ou souterraine) composée de nombreuses matières en suspensions et organismes vivants (virus, bactéries...) entre autres, celle-ci va subir une série de traitements lui permettant, dans la finalité, de répondre aux exigences sanitaires. Selon les normes françaises, une eau potable doit être épurée de germes pathogènes (bactéries, virus) et d'organismes parasites. Un des moteurs du développement des membranes de filtration pour la production d'eau potable, notamment des membranes d'ultrafiltration, est leur potentiel de rétention des micro-organismes rendant intéressante leur utilisation pour répondre aux exigences des normes concernant l'eau potable. Les membranes d'ultrafiltration sont capables de retenir des composés dont la taille est de l'ordre du nanomètre grâce à leur taille des pores comprise entre 1 et 100 nm. Le retour d'expériences depuis Amoncourt en 1988 est maintenant de presque 30 ans mais qu'en est-il vis-à-vis de pollutions émergentes comme la présence croissante de nanoparticules dans la ressource ? En effet, les nanotechnologies occupent une place de plus en plus importante dans le monde industriel et sont porteuses de promesses dans de nombreux domaines (nanomatériaux, électronique, pharmaceutique, cosmétique...) du fait de l'obtention de propriétés nouvelles acquises à cette échelle du nanomètre. Leur production et leurs applications de plus en plus nombreuses entraînent inévitablement un relargage de nanoparticules (NP) dans l'environnement, notamment dans les eaux utilisées pour la production d'eau potable. La présence de nanoparticules variées aux propriétés nouvelles et encore mal connues doit être considérée dans le schéma de production d'eau potable. Confronté à des objets de taille identique à celle des pores, le passage de NP au travers d'une membrane peut également permettre de mieux comprendre le transfert de matière.

Afin de confirmer l'intérêt des procédés membranaires vis-à-vis de la problématique « nanoparticules dans la filière eau », l'étude de la rétention des NP et du colmatage des

## *Introduction générale*

membranes engendré par ces NP a été réalisée lors de cette thèse. A travers cette étude, deux points essentiels ont été abordés : (i) un aspect sociétal à travers la capacité de rétention des membranes d'ultrafiltration utilisées en production d'eau potable et (ii) un aspect caractérisation du colmatage des membranes à travers la mise en place d'une méthodologie fiable et précise grâce à l'utilisation de nanoparticules fluorescentes.

Les nanoparticules, en suspension aqueuse, sont sujettes à des comportements grandement dépendant de la chimie de la suspension, du fait de leur grand ratio surface / taille à l'origine d'une réactivité importante. Ainsi, des suspensions idéales de nanoparticules monodisperses de différentes tailles ont été ultrafiltrées afin de définir leur rétention dans les conditions opératoires les plus simples. L'influence de celles-ci sur la rétention des nanoparticules ou sur le colmatage de la membrane a été étudiée à travers la variation de la pression transmembranaire appliquée pendant la filtration et sa durée d'opération. Pour améliorer la compréhension du transfert de matière, des informations complémentaires ont été exploitées. Au final, une complexification de la suspension d'alimentation à travers l'ajout d'une salinité fixée et / ou d'une seconde taille de nanoparticules filtrées simultanément a été mise en place afin de s'approcher progressivement d'une eau réelle.

Finalement, cette thèse se focalise sur différents objectifs :

- 1) Développer une méthodologie précise et fiable permettant d'identifier clairement le colmatage de la membrane par l'utilisation de nanoparticules fluorescentes. L'utilisation de la microscopie confocale à balayage laser comme un outil de localisation des nanoparticules a permis de déterminer les profils de pénétration de nanoparticules de différentes tailles dans le matériau membranaire, de manière non intrusive.
- 2) Etudier, évaluer et comparer l'efficacité de rétention d'une membrane de production d'eau potable vis-à-vis des nanoparticules de taille inférieure, proche et supérieure à celle de ses pores, en fonction des conditions opératoires appliquées pendant la filtration.
- 3) Etudier la variation de comportement des nanoparticules (leur rétention et leur localisation dans la membrane) en fonction de la complexification de la suspension dans laquelle elles sont dispersées.

Pour répondre à ces différentes attentes, le manuscrit se divise en trois parties :

## *Introduction générale*

- Le chapitre I est une revue bibliographique qui présente les différents aspects abordés pendant cette thèse. Les différents procédés utilisés dans les chaînes de production d'eau potable, notamment l'ultrafiltration, et leur potentiel de rétention vis-à-vis des nanoparticules ont été décrits. Une définition précise des nanoparticules a été donnée et leur émergence a été mise en avant, justifiant l'intérêt de considérer ces nouveaux matériaux dans la chaîne de production d'eau potable. Leurs comportements possibles dans les eaux en fonction des paramètres d'influence ont été exposés justifiant l'utilisation de suspensions idéales et simplifiées pendant les expériences de filtration menées. L'aspect « caractérisation des membranes et du colmatage » a été étudié afin de positionner la méthodologie de caractérisation proposée dans cette thèse, liant traceurs fluorescents et microscopie confocale à balayage laser, par rapport aux méthodes de caractérisation utilisées dans la littérature.
- Le chapitre II présente les matériels et méthodes utilisés pendant cette étude. Cette partie présente la membrane et les nanoparticules utilisées, le procédé d'ultrafiltration et les expériences menées à travers l'utilisation d'un plan d'expériences. Les techniques complémentaires d'analyse utilisées pour caractériser les membranes, leur colmatage, les nanoparticules, leur pénétration dans la membrane et la composition des flux sont également présentées.
- Le chapitre III expose les résultats obtenus à l'issue des filtrations des suspensions de nanoparticules grâce aux différentes techniques d'analyse complémentaires. Les résultats concerneront les suspensions monodisperses contenant des NP de taille supérieure, inférieure et identique à la taille des pores. Dans un premier temps, les efficacités de rétention des nanoparticules de différentes tailles filtrées, leur récupération et leur participation au colmatage de la membrane seront présentées. Une modélisation de l'influence des paramètres opératoires obtenue grâce au plan d'expériences est présentée lorsque le paramètre étudié présente une variation remarquable. Les mêmes résultats mais obtenus lors de la filtration de suspensions monodisperses en présence de sel ou polydisperses sans ou avec sel seront présentés en fin de chapitre.
- Une conclusion fera la synthèse de l'ensemble des résultats et les perspectives qui en découlent seront présentées.



# **Chapitre I : État de l’art et positionnement de la thèse**

## **I.1. Introduction**

Ce premier chapitre est dédié à la présentation des deux axes de recherche abordés dans cette thèse : le potentiel de rétention des membranes face aux nanoparticules (NP) et la caractérisation du colmatage engendré par celles-ci lors de leur filtration.

Dans la première partie, le principe de la filtration frontale en tant que procédé de filtration membranaire utilisé pour la production d’eau potable sera présenté. Dans la deuxième, la définition des NP, l’émergence de celles-ci dans l’environnement, leurs comportements possibles dans les eaux et l’intérêt de leur traitement seront présentés. La troisième section sera dédiée à la présentation du potentiel de rétention des NP proposé par différents procédés utilisés en production d’eau potable et particulièrement par les membranes de filtration. Enfin, la notion de colmatage des membranes sera développée, notamment en production d’eau potable, ainsi que les techniques utilisées pour la caractérisation de celui-ci et plus particulièrement celles faisant intervenir la fluorescence.

## I.2. La filtration membranaire

### I.2.1. Généralités

Les procédés membranaires permettent l’épuration, le fractionnement ou la concentration de solutions par filtration à travers une barrière perméselective, une membrane poreuse ou dense. La séparation se fait sous l’effet d’une force motrice qui peut être un gradient de pression, un gradient de potentiel électrique (électrodialyse) ou un gradient de concentration (pervaporation, dialyse...). En ce qui concerne les procédés mettant en œuvre un gradient de pression, on distingue la microfiltration (MF), l’ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l’osmose inverse (OI). Le classement de ces procédés de filtration est réalisé en fonction de la taille des pores de la membrane, et/ou des composés qu’elle sera capable de retenir et/ou en fonction de la pression utilisée pour réaliser la séparation (Figure I-1).

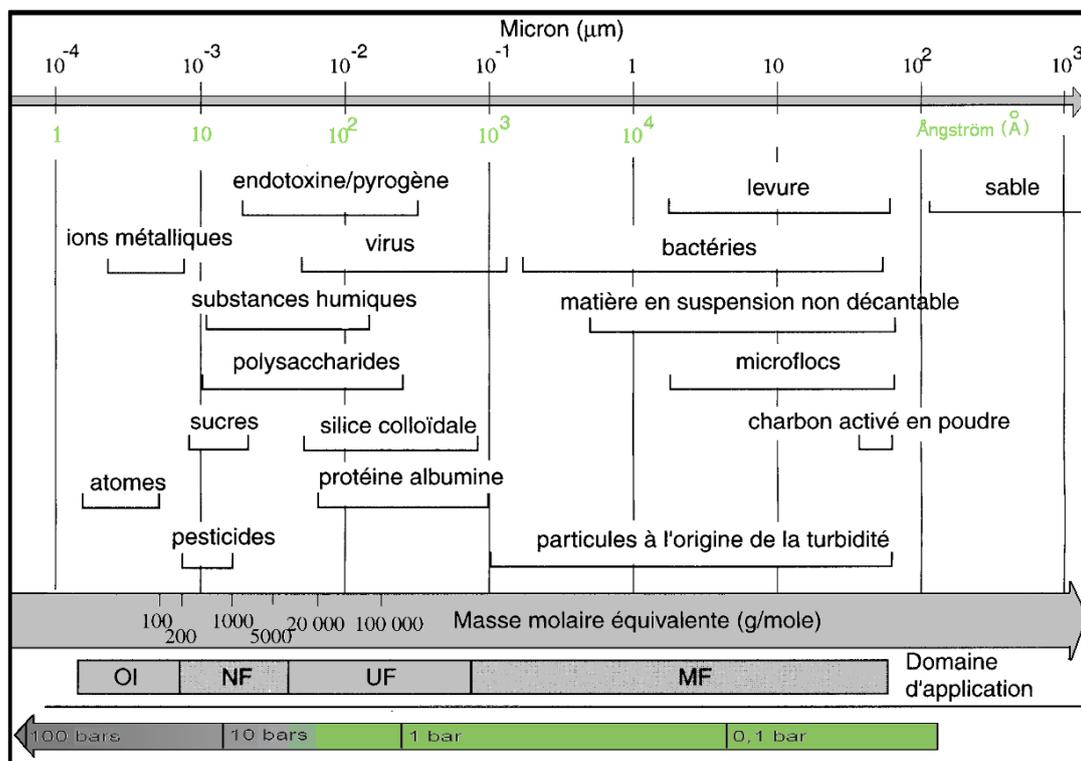


Figure I-1 : Positionnement des procédés baro-membranaires [1]

La sélectivité d’une membrane se définit par son pouvoir de rétention par rapport à certains composés. Différents paramètres peuvent influencer la sélectivité dont, principalement, la taille des pores de la membrane. Celle-ci joue le rôle de tamis et sépare les composés retenus du fluide préférentiellement par effet stérique pour les seuils de coupure importants (MF-UF). La charge de la membrane peut aussi jouer un rôle sur la rétention de certaines espèces également chargées du fait de la présence d’interactions électrostatiques ou d’effets de charge à l’origine

ou non d'affinités entre composés chargés et membrane (UF-NF). Enfin, dans le cas de l'OI et de la NF, des phénomènes de solubilisation et/ou de diffusion peuvent permettre au soluté de traverser la membrane [2].

En ce qui concerne l'UF, procédé présentant la plage de seuil de coupure la plus étendue, la taille des pores comprise entre 1 nm et 100 nm permet la rétention des bactéries (de taille généralement comprise entre 0,5 et 5  $\mu\text{m}$ ), des virus (de taille comprise entre 10 et 300 nm) et des colloïdes (du nanomètre au micromètre). Ces caractéristiques de rétention font de l'UF le procédé le plus utilisé dans le domaine de la potabilisation de l'eau à partir d'eau douce. L'UF permet en effet d'obtenir une eau clarifiée et désinfectée en limitant le recours aux produits chimiques. En revanche, ce procédé n'assure pas la rétention des plus petits composés organiques et des sels dissous.

## **I.2.2. La filtration frontale**

Le procédé de filtration fait intervenir généralement 3 fluides, (i) une alimentation : le fluide à traiter qui va être contraint à traverser la membrane, (ii) un rétentat : le fluide comportant les solutés retenus par la membrane, et (iii) un perméat : le fluide ayant traversé la membrane. Selon l'application du procédé, le flux valorisé sera le perméat par exemple lors de la potabilisation de l'eau ou bien le rétentat par exemple lors de la concentration de jus de fruit.

La mise en œuvre du procédé peut se faire en mode frontal ou en mode tangentiel. Quel que soit le mode de filtration utilisé, le principal obstacle au développement du procédé membranaire reste l'altération de ses capacités de production du fait de l'accumulation de matière sur ou dans la membrane : le colmatage.

En filtration frontale, l'alimentation arrive perpendiculairement à la surface membranaire, toute la matière retenue s'accumule donc sur la membrane, ainsi l'état stationnaire n'est jamais atteint. Lors d'une filtration à pression constante, le débit de filtration diminue avec l'augmentation du colmatage de la membrane (Figure I-2). Les suspensions filtrées de manière frontale sont donc des suspensions faiblement chargées en solutés afin d'éviter l'apparition trop rapide d'un colmatage important. Lorsque le colmatage devient trop important, le flux de perméat devient trop faible et le procédé devient économiquement non viable. La filtration tangentielle, avec une circulation de l'alimentation parallèle à la membrane, peut être utilisée pour augmenter le cisaillement et ainsi réduire le colmatage. Dans le cadre de la production d'eau potable à partir d'eau douce par ultrafiltration c'est le mode de filtration frontale qui est utilisé.

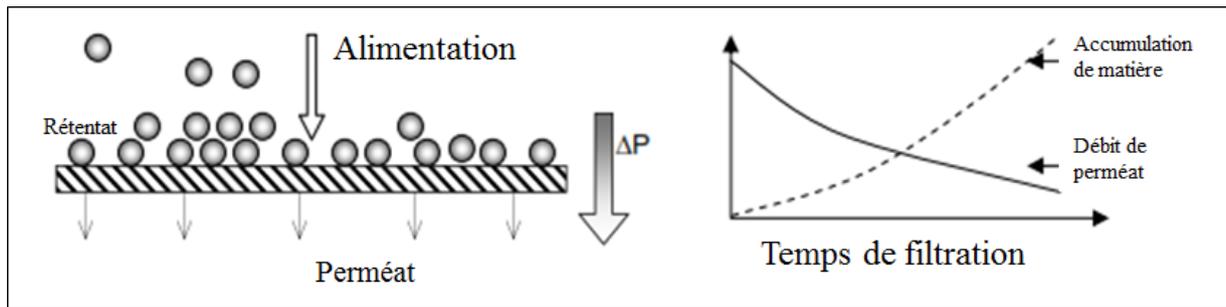


Figure I-2 : Fonctionnement de la filtration frontale [3]

### I.2.3. Efficacité du procédé

L'efficacité de la filtration est évaluée par rapport à la perméabilité et à la sélectivité de la membrane envers des solutés ciblés. Pour rendre compte de la sélectivité, un taux de rétention, TR, envers un composé ciblé peut être calculé à partir de l'Equation I-1.

$$TR = \frac{C_p}{C_r} \quad (\text{Equation I-1})$$

avec  $C_p$  la concentration du perméat et  $C_r$  la concentration du rétentat.

Dans le domaine du traitement de l'eau, il est courant de traduire la rétention en abattement exprimé en Log Reduction Value (LRV). Ce LRV traduit la capacité d'un procédé de traitement à éliminer les microorganismes pathogènes (virus, bactéries). Il se calcule grâce à l'Equation I-2.

$$LRV = \log_{10} \left( \frac{C_{amont}}{C_{aval}} \right) \quad (\text{Equation I-2})$$

Il traduit directement la quantité d'une espèce retenue par rapport à la quantité à traiter. Un LRV de 1 équivaut à 90% d'élimination d'un agent pathogène cible, un LRV de 2 équivaut à 99% d'élimination et un LRV de 3 équivaut à une élimination de 99,9%...

La perméabilité au solvant pur donne accès à la capacité initiale de filtration de la membrane (pour une membrane propre). L'augmentation de la pression transmembranaire (PTM) est à l'origine d'une augmentation proportionnelle du flux de perméat. La loi de Darcy décrit ce comportement (Equation I-2).

$$J = Lp_0 \cdot PTM = \frac{PTM}{\mu \cdot R_m} \quad (\text{Equation I-2})$$

avec  $J$  le flux de perméat ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $L_{p0}$  la perméabilité de la membrane au solvant pur ( $\text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ),  $PTM$  la pression transmembranaire (Pa),  $\mu$  la viscosité dynamique du solvant ( $\text{Pa.s}$ ) et  $R_m$  la résistance hydraulique de la membrane ( $\text{m}^{-1}$ ).

*Il est à noter dans ce manuscrit de thèse, les unités utilisées ne seront pas les unités SI mais les unités utilisées couramment sur les unités de production d'eau potable. Le flux de perméat sera donc exprimé en  $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  et la perméabilité sera exprimée en  $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ .*

La résistance hydraulique de la membrane,  $R_m$ , est dépendante des caractéristiques de la membrane telles que son épaisseur, la taille des pores, leur nombre par unité de surface ou encore leur tortuosité. Elle s'oppose à un écoulement du fluide à travers la membrane. Lors de la filtration d'une suspension chargée en solutés, la résistance est modifiée par la rétention et l'accumulation des éléments en suspension à la surface et/ou à l'intérieur la membrane. Dans un modèle de résistance en série, cela revient à considérer une nouvelle résistance, la résistance du colmatage,  $R_c$ , qui sera additionnée à celle de la membrane (Equation I-3). Le flux de perméat est alors décrit par :

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot (R_m + R_c)} \quad (\text{Equation I-3})$$

Il est important de mentionner que la température d'opération du procédé présente une influence sur son fonctionnement. En effet, un changement de température modifie la viscosité du fluide. Le flux mesuré peut donc être corrigé pour être ramené à une température de 20°C [4] :

$$J_{20} = J_T \cdot \frac{\mu_T}{\mu_{20}} = \frac{J_T}{e^{6,435 - \frac{1885}{T}}} \quad (\text{Equation I-4})$$

avec  $T$  la température en Kelvin.

## **I.2.4. La production d'eau potable**

### **I.2.4.1. Les sources d'eau utilisées**

L'eau destinée à la consommation humaine peut provenir de différentes sources. En effet, elle peut être puisée dans les eaux souterraines (captage d'une source ou forage d'une nappe profonde) ou être prélevée dans des eaux de surface (lacs, fleuves et rivières). En France, 60% de l'eau puisée destinée à la consommation provient des réserves souterraines contre 40% d'eau puisée dans les réserves superficielles [5]. Ces eaux peuvent contenir différentes substances

dissoutes ou particulières (Tableau I-1) dont les concentrations varient en fonction de leur origine.

Tableau I-1 : Composés présents dans les eaux et leurs origines

Composés	Nature et origines
Matières en suspensions (MES)	Débris de roches, solides minéraux ou organiques, argiles, débris végétaux...
Matières en émulsions	Hydrocarbures, corps gras
Matières colloïdales	Argile, silice, Matières Organiques Naturelles (MON), bactéries...
Matières organiques solubilisées	Tourbes, déchets végétaux, matières azotées, produits de synthèse organique solubles...
Sels minéraux	Ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ), sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), chlorures ( $\text{Cl}^-$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^-$ )...
Gaz dissous	Oxygène, azote, gaz carbonique, méthane, ammoniacque...
Organismes vivants	Bactéries, virus, larves, algues, plancton, champignons...

#### I.2.4.2. Ligne de traitement classique pour la production d’eau potable

La qualité physicochimique des eaux d’origine souterraine est meilleure et plus stable que celle des eaux superficielles [5]. La variation de composition de l’eau impose la mise en place d’un traitement approprié pour rendre l’eau propre à la consommation. En effet, la majorité des eaux souterraines ne nécessite qu’un traitement physique simple et une désinfection. Toutefois, les précipitations violentes remettent en question ce traitement par l’apparition d’un trouble au niveau du robinet, quelques dizaines de jours dans l’année, par exemple en PACA. En revanche, les eaux superficielles demandent généralement un traitement physique, un traitement chimique poussé, un affinage et une désinfection [5, 6].

La succession des différentes opérations unitaires est donc choisie en fonction de la qualité initiale de l’eau à traiter et de la variation de sa composition saisonnière, dans le but d’atteindre une efficacité de traitement permettant d’obtenir une eau répondant aux normes de qualité pour la consommation humaine. Généralement, la chaîne de production d’eau potable peut se diviser en cinq étapes : un prétraitement, une clarification, un affinage, une désinfection et d’éventuels traitements spécifiques (Figure I-3). Lors du **prétraitement**, le but est de stopper les déchets grossiers grâce à un dégrillage et un tamisage. La **clarification** permet l’élimination des

particules en suspension (sable, limons, débris organiques...), des matières colloïdales (argiles fines, bactéries...) et d’une certaine partie des matières dissoutes (matières organiques, sels...). La clarification assure donc l’élimination des particules et éléments grossiers, soit par filtration directe soit par décantation puis filtration sur sable ou encore flottation et filtration sur sable (la mise en place d’une étape de coagulation-floculation améliorant l’efficacité de ces opérations unitaires). L’**affinage** permet une action sur les matières dissoutes et ainsi sur l’apparence et la saveur de l’eau. Il peut être réalisé par filtration sur charbon actif avec ou sans couplage avec une ozonation [7]. La **désinfection** est obligatoire quel que soit le traitement précédemment appliqué. La désinfection a pour but l’élimination de tous les virus et bactéries pathogènes. Elle peut être réalisée par des procédés chimiques comme la chloration, l’ozonation ou le traitement par ultraviolets. En comparaison au chlore, le traitement à l’ozone permet une bonne désinfection sans risque de formation de sous-produits chlorés et sans altération du goût de l’eau [7] mais l’effet n’est pas rémanent. Aussi en France, la désinfection est réalisée par ozonation et l’effet rémanent est assuré par ajout de chlore.

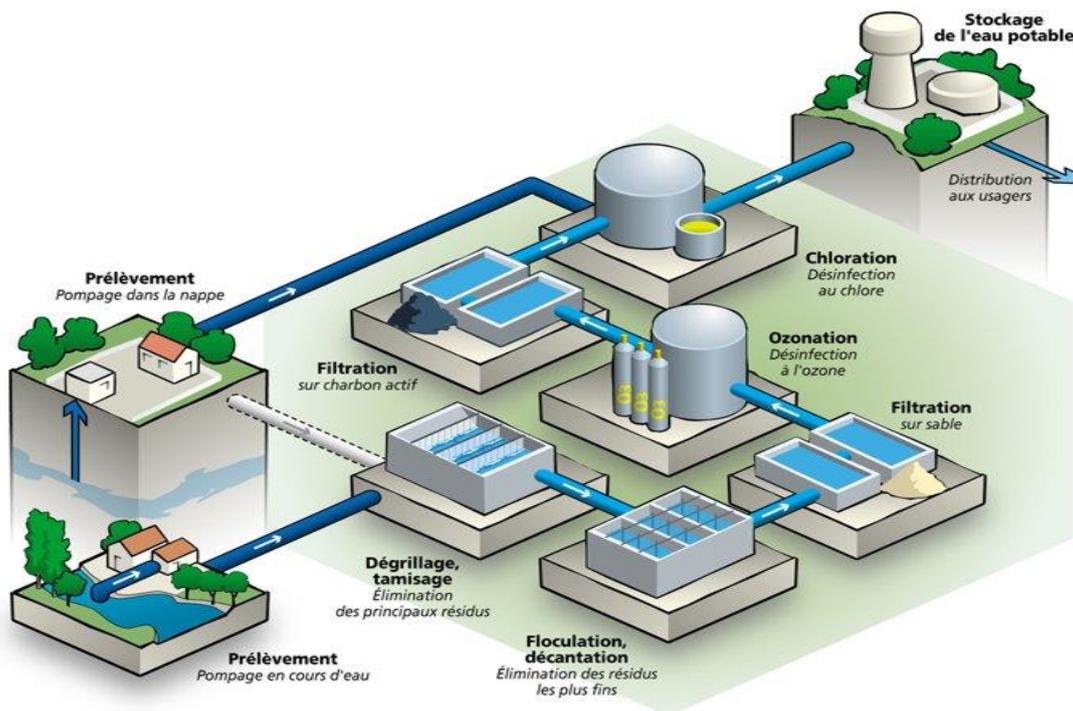


Figure I-3 : Exemple de filière de production d'eau potable [8]

#### I.2.4.3. Intégration des procédés membranaires dans la production d'eau potable

L'utilisation de procédés membranaires dans le schéma de potabilisation de l'eau permet de remplacer plusieurs opérations unitaires réduisant ainsi l'encombrement et souvent le temps de

traitement tout en garantissant l’obtention d’une eau de qualité constante et irréprochable quelles que soient les variations de qualité et de turbidité de l’eau à traiter. L’intégration des procédés membranaires dans une chaîne de production d’eau potable peut se faire pour l’étape de clarification [9 – 11]. En effet, en fonction de la taille de leurs pores, les membranes permettent d’assurer, seules ou combinées à d’autres procédés, la clarification de l’eau. Ainsi, les membranes de MF permettent la rétention des bactéries, des parasites, des levures, des particules à l’origine de la turbidité. Les membranes d’UF stoppent en plus les virus et une grande fraction des colloïdes. Les membranes de NF retiennent en plus les ions bivalents, la plupart des pesticides et certains médicaments ; enfin, les membranes denses d’osmose inverse permettent de stopper les ions monovalents (Figure I-1) [7].

Du fait de leur seuil de coupure, les membranes d’UF, de NF et d’OI permettent le couplage de l’étape de clarification à la désinfection [9 – 11]. Les Figures I-4 et I-5 montrent différentes filières de traitement intégrant les membranes de filtration pour la production d’eau potable à partir d’eaux souterraines et d’eaux de surface en fonction de leurs caractéristiques initiales.

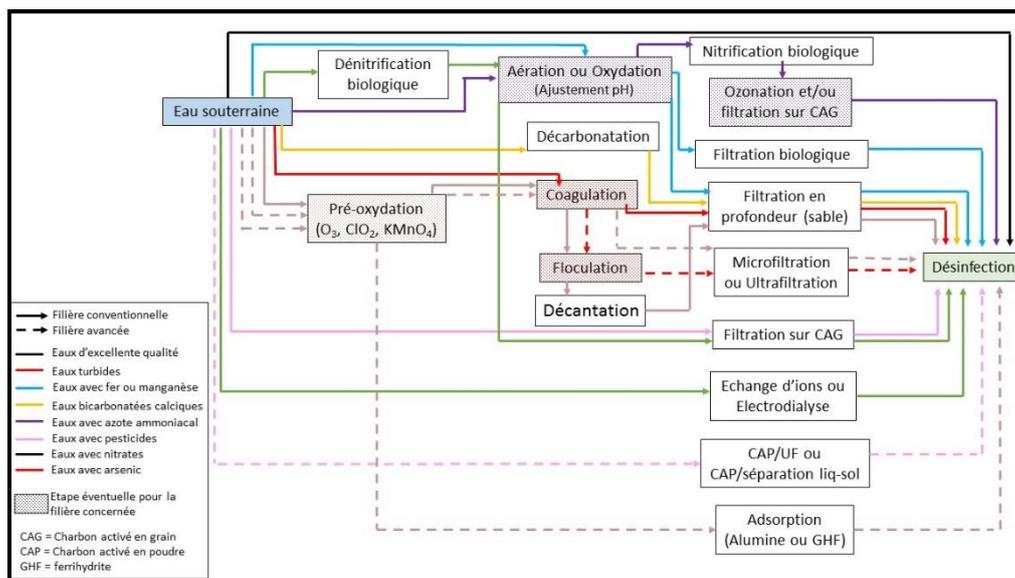


Figure I-4 : Filières de traitement possibles pour la production d’eau potable à partir d’eaux souterraines en fonction des caractéristiques initiales de l’eau (adapté de [12]).

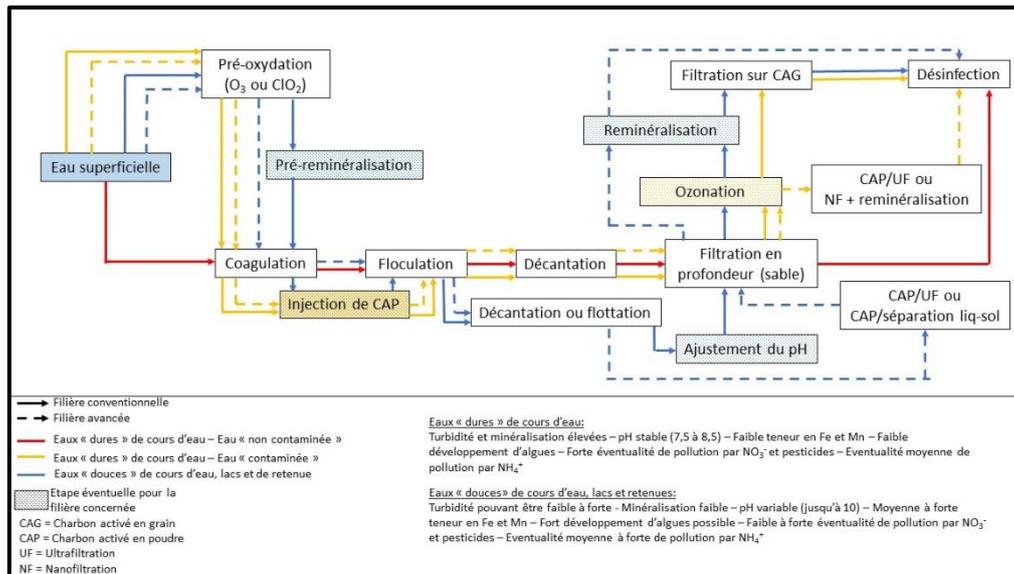


Figure I-5 : Filières de traitement possibles pour la production d'eau potable à partir d'eaux superficielles en fonction des caractéristiques initiales de l'eau (adapté de [12]).

Actuellement, plus d'un milliard d'unités d'UF fonctionnent et la capacité mondiale est supérieure à 8 millions de m<sup>3</sup> par jour d'eau potable. L'actualisation des normes concernant la présence de micro-organismes résistants justifie l'utilisation des membranes en traitement final et une forte croissance du marché est observée. La présence de NF dans la chaîne de production d'eau potable est justifiée par des besoins plus spécifiques d'adoucissement, souvent combinés à des nécessités d'élimination de micropolluants organiques. La capacité mondiale de production d'eau par NF se situe autour de 1 million de m<sup>3</sup> par jour [13]. Cependant, ce procédé reste plus énergivore, moins souple et plus difficile à intégrer que l'UF. En 2010, l'UF d'eau de surface était le procédé le plus appliqué pour la production d'eau potable à partir d'eau douce [14], cependant, un des freins majeurs au développement de cette technologie reste le colmatage des membranes qui conduit à la diminution de la productivité du procédé.

### I.2.5. Le colmatage des membranes

Lors de la filtration d'un fluide réel, on observe une accumulation progressive des composés retenus à la surface et/ou dans le matériau membranaire. Comme le montre l'Equation I-4, la résistance du colmatage à l'écoulement du fluide à travers la membrane s'ajoute à celle de la membrane et réduit la perméabilité de celle-ci, la productivité du procédé et augmente les dépenses énergétiques. Le colmatage peut être à l'origine, de manière directe ou indirecte, d'une diminution de la durée de vie des membranes du fait de l'augmentation de la fréquence des

lavages et ainsi de la consommation de produits chimiques [15]. Le colmatage peut également être à l’origine d’une modification de la sélectivité d’une membrane en agissant, par exemple, comme une seconde membrane ou par obstruction des pores de la membrane réduisant leur taille et augmentant la sélectivité vis-à-vis de certains solutés. Finalement, quatre modèles classiques de colmatage, revus par Hermia en 1982 [16] après leur définition par Hermans et Bredée [17], ont été identifiés en filtration frontale : a) la formation d’un dépôt à la surface (colmatage externe, gâteau), b) un blocage intermédiaire des pores, c) un blocage standard des pores (interne et progressif) et d) un blocage complet des pores présentés dans la Figure I-6. L’application de ces modèles repose sur une considération simplifiée des pores de la membrane de forme cylindriques et identiques (diamètre et longueur). Ces modèles sont basés sur des lois ayant été validées uniquement à pression constante.

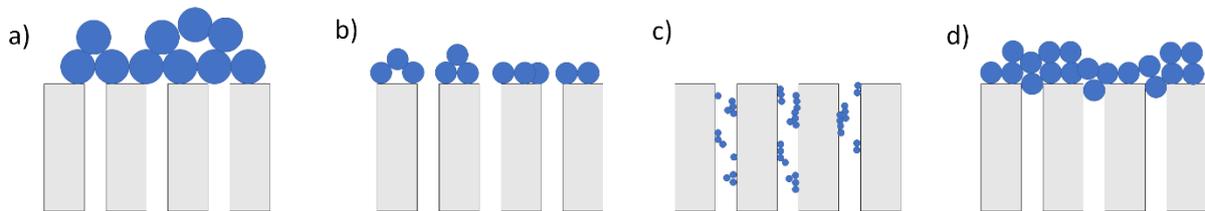


Figure I-6 : Comportements possibles des solutés par rapport à la membrane a) dépôt en surface (filtration sur gâteau), b) blocage intermédiaire des pores, c) blocage standard des pores en profondeur, d) blocage complet des pores

Ces différents mécanismes de colmatage sont observés lors de la filtration de particules de diamètres supérieurs (filtration sur gâteau), proches (blocage intermédiaire et complet) et inférieurs (blocage standard) des pores de la membrane.

De nombreuses études ont utilisé ces modèles pour décrire l’évolution du colmatage pendant une filtration à pression constante en mode frontal [18 – 20]. Les différents modèles de colmatage peuvent être identifiés à partir de l’évolution du flux de perméat au cours de la filtration. En effet, la dérivée des expressions du flux de perméat,  $J$ , en fonction du temps permet d’obtenir les Equations I-6 et I-7.

$$\frac{dt}{dV} = \frac{1}{J \cdot A} \quad (\text{Equation I-6})$$

$$\frac{d^2t}{dV^2} = -\frac{1}{J^3 \cdot A^2} \cdot \frac{dJ}{dt} \quad (\text{Equation I-7})$$

avec  $J$ , le flux de perméat en  $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  et  $A$ , la surface membranaire filtrante en  $\text{m}^2$ .

Les équations ci-dessus permettent d'obtenir une équation commune décrivant les différents modèles de colmatage :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \cdot \left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad (\text{Equation I-5})$$

avec  $t$ , le temps de filtration (s) ;  $V$  est le volume filtré (L) et  $k$  est le coefficient de colmatage (dont l'unité dépend de  $n$ ). De la même manière,  $n = 0$  pour une filtration sur gâteau,  $n = 1$  pour un blocage intermédiaire,  $n = 1,5$  pour un blocage standard,  $n = 2$  pour un blocage complet.

### I.2.5.1. Modèles de filtration sur gâteau, $n=0$

Le modèle de filtration sur gâteau traduit la formation d'un dépôt à la surface de la membrane. Ce phénomène est observable lorsque la taille des particules filtrées est plus importante que celle des pores de la membrane ( $d_{particules} \gg d_{pores}$ ). Il y a alors accumulation de matière à la surface de la membrane appelé « gâteau » dont les propriétés (épaisseur, porosité, résistance...) peuvent varier selon les conditions opératoires. Ce dépôt agit comme une seconde membrane et la résistance qu'il induit est proportionnelle à la quantité de matière déposée comme le décrivent Trzaskus et al. [21](Equation I-9).

$$R_c = \alpha \cdot \frac{m_d}{A} \quad (\text{Equation I-6})$$

avec  $\alpha$  la résistance spécifique du dépôt ( $m \cdot kg^{-1}$ ),  $m_d$  la masse de matière déposée à la surface de la membrane (kg) et  $A$  la surface de la membrane ( $m^2$ ).

### I.2.5.2. Modèles de blocage intermédiaire, $n=1$

Ce modèle suppose qu'une partie des particules arrivant à l'entrée d'un pore de la membrane contribue à son blocage. Les particules se déposent les unes sur les autres et bloquent l'entrée des pores. Ce phénomène se produit généralement lorsque la taille des particules filtrées est proche de celle des pores de la membrane ( $d_{particule} \approx d_{pores}$ ).

### I.2.5.3. Modèles de blocage standard, $n=1,5$

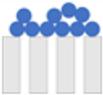
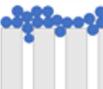
Ce modèle de blocage standard suppose un dépôt de particules sur la paroi interne des pores de la membrane et sous-entend donc la filtration de particules de taille plus petite que la taille des pores ( $d_{particule} \ll d_{pores}$ ).

#### I.2.5.4. Modèles de blocage complet, n=2

Ce modèle de blocage complet suppose que toutes les particules arrivant à la surface de la membrane participent au blocage complet des pores, s'opposant de manière importante à l'écoulement du fluide à travers le dépôt de particules. Dans ce cas, la taille des particules est proche de celles des pores de la membrane ( $d_{particule} \approx d_{pores}$ ).

Finalement, le Tableau I-2 résume les mécanismes de colmatage pouvant s'opérer lors d'une filtration membranaire frontale et leur expression mathématique.

Tableau I-2 : Équations et concepts physiques régissant les lois de colmatage en filtration frontale selon les modèles d'Hermia

Mécanisme de colmatage	n	Forme linéaire correspondante	Concept physique
Filtration sur gâteau	0	$\frac{t}{V} = k_g \cdot V + \frac{1}{Q_0}$	Formation d'un dépôt en surface 
Blocage intermédiaire	1	$\frac{1}{Q} = k_i \cdot t + \frac{1}{Q_0}$	Blocage de pore + dépôt en surface 
Blocage standard	1,5	$\frac{t}{V} = k_s \cdot t + \frac{1}{Q_0}$	Diminution de la taille des pores 
Blocage complet	2	$Q = Q_0 - k_c \cdot V$	Blocage de pores 

L'étude de la variation de flux de perméat normalisé ( $J/J_0$ ) en fonction du temps lors d'une filtration à pression constante permet donc d'identifier le ou les mécanismes de colmatage s'opérant pendant la filtration de solutions. Cependant, pris individuellement, ces modèles ne permettent pas de rendre compte de la totalité d'une opération de filtration, pendant laquelle différents phénomènes de colmatage peuvent se succéder du fait du régime transitoire de la filtration frontale. De plus, ces modèles ne considèrent pas l'éventuelle simultanéité des mécanismes de colmatage. L'utilisation de ces modèles donne donc uniquement accès au mécanisme de colmatage dominant.

### **I.2.5.5. Colmatage réversible et irréversible**

Chacun des mécanismes de colmatage décrits précédemment peut être plus ou moins réversible selon l’efficacité des moyens de nettoyage mis en place. Cette réversibilité dépend de la force de fixation des particules à la surface de la membrane ou au matériau membranaire et de leur localisation dans le matériau membranaire. Ainsi, les caractéristiques physicochimiques de la suspension filtrée, à travers sa force ionique, son pH ou sa composition auront une influence sur les caractéristiques du colmatage. Les effets de charge à l’origine d’un colmatage irréversible ont été mis en avant par Ding et al. [22] montrant que la réversibilité du colmatage dans des membranes céramiques ou organiques est mieux contrôlée lorsque le potentiel zêta se rapproche de 0. Cette même étude démontre que le nombre de particules filtrées n’affecte pas le caractère réversible du colmatage. Lors de la production d’eau potable, l’accumulation des composés retenus sur et dans la membrane est à l’origine d’une baisse de productivité du procédé. La perméabilité est généralement récupérée grâce à l’application de rétrolavages. Il a été démontré que l’hydrophilicité de la membrane améliore l’efficacité des rétrolavages bien que l’application d’une pression importante soit tout de même nécessaire (facteur 2 généralement par rapport à la pression de filtration) [23]. Une part du colmatage reste toutefois irréversible et ne permet pas de récupérer la perméabilité initiale de la membrane. Ce colmatage irréversible est généralement observé suite à un blocage « mécanique » des pores par des colloïdes de taille voisine de ceux-ci et qui n’ont que très peu de chance d’être déplacés au cours du rétrolavage [23]. Un colmatage irréversible peut également se mettre en place lors de l’adsorption de matières organiques à la surface et dans la profondeur de la membrane. Depuis 2010, les études menées par Peiris et al. sur le colmatage des membranes d’UF par la Matière Organique Naturelle (MON) [24 – 27] ont permis d’évaluer la participation de chaque substance principale de la MON au colmatage réversible et irréversible des membranes. Ainsi, lors de la filtration de MON, les substances humiques et les protéines participent à l’établissement d’un colmatage irréversible sur des membranes de seuils de coupure de 20kDa et 60kDa alors que les colloïdes et particules constituent un colmatage réversible. Toutefois, la présence d’interactions MON-colloïdes peut conduire à l’établissement d’un colmatage irréversible. La réduction de la perméabilité de la membrane lors de la filtration de MON est attribuée majoritairement aux substances humiques et au colloïdes [24].

L’application du procédé membranaire d’UF pour la production d’eau potable est déjà fortement développée car l’UF reste un procédé simple d’utilisation, fonctionnant à basse pression, et donc économiquement viable. L’UF permet de réaliser une clarification et une désinfection de l’eau en une seule étape en éliminant Matières En Suspension (MES), bactéries, virus, germes et grosses molécules organiques. De plus, elle garantit l’obtention d’une eau de qualité qui ne montre pas de variation en comparaison à la fluctuation possible de l’eau alimentant le procédé. La rétention de certains des composés cités précédemment par les membranes d’UF, présentant des tailles du même ordre de grandeur que les nanoparticules, montre que l’ultrafiltration présente un réel potentiel de rétention vis-à-vis des NP. Cependant, le phénomène de colmatage des membranes reste un frein majeur à leur développement puisqu’il peut induire une baisse considérable de la productivité du procédé. Afin de limiter ce colmatage, des lavages sont effectués régulièrement afin de récupérer une perméabilité satisfaisante des membranes. Ces lavages, en fonction de leur fréquence et de leur agressivité peuvent être à l’origine d’une diminution de la sélectivité ou de la durée de vie des membranes. Ainsi, un colmatage en surface, que l’on peut éliminer par rétrolavage sera préféré à un colmatage en profondeur plus difficile à éliminer [23]. Un des objectifs de ce travail est de localiser le colmatage des membranes induit par des nanoparticules pour ensuite définir des conditions de filtration limitant le colmatage irréversible et donc favorisant le retour à des conditions de production optimale en début de cycle de filtration.

## I.3. Les nanoparticules : une pollution émergente

### I.3.1. Définition des nanomatériaux et nanoparticules

Les nanomatériaux (ou nano-objets) sont définis comme étant des matériaux dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique ( $\leq 100$  nanomètres). Ils appartiennent donc à la fraction colloïdale composant les eaux. Il est possible de distinguer trois grandes classes de nanomatériaux : les nano feuillets dont une dimension est inférieure à 100 nm, les nanofibres dont deux dimensions sont inférieures à 100 nm et les nanoparticules (ou particules ultrafines) dont toutes les dimensions sont inférieures à 100 nm (Figure I-7) [28, 29]. La norme ISO TS/27687 définit les nanoparticules (NP) comme étant un nano-objet dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une particule dont le diamètre nominal est inférieur à 100 nm environ [30]. D'après cette définition, les NP font donc partie de la fraction colloïdale du fait de la très petite taille des particules.

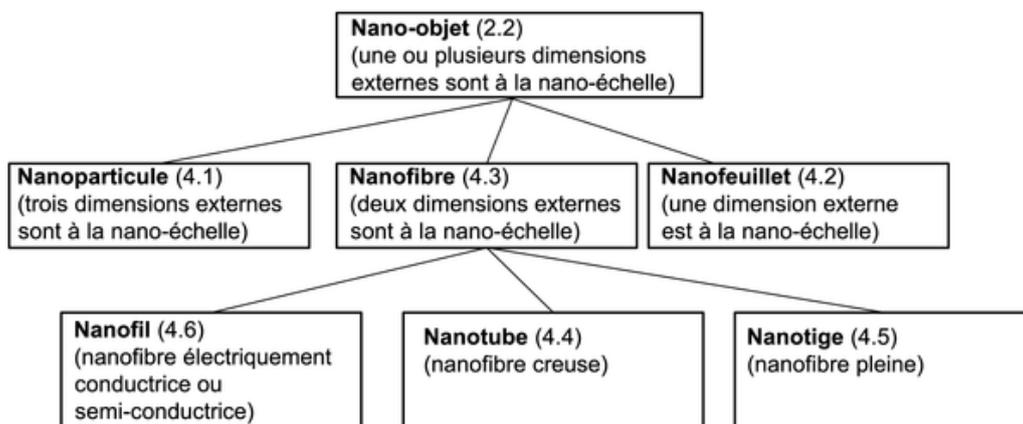


Figure I-7 : Classement des nanomatériaux selon la norme ISO TS/27687

L'échelle nanométrique confère aux matériaux des propriétés différentes de celles observées à l'échelle macromoléculaire. Ces propriétés (couleur, comportement thermique, robustesse, solubilité, conductivité, propriétés électrique ou activité catalytique) en font des produits très intéressants au niveau industriel. Les nanoparticules peuvent se retrouver sous différentes formes : elles peuvent être isolées ou associées sous forme d'agglomérats nanostructurés, elles peuvent être présentes en suspension dans un gaz ou dans un liquide, être déposées sur une surface ou à l'état de poudre qui sera alors appelée nanopoudre ou poudre nanostructurée.

### **I.3.2. Une production croissante**

Il est important de mentionner que 90 % des nanoparticules présentes dans l’atmosphère sont d’origine naturelle, dégagées par : l’érosion éolienne (16,8 millions de tonnes), les poussières volcaniques (3,6 millions de tonnes), les produits de combustion de la biomasse (1,8 million de tonnes) [31]. Les nanoparticules peuvent également se former de manière spontanée dans les fumées dégagées par les activités domestique ou industrielle (1,4 millions de tonnes) ou provenir de débris biologiques ( $\approx 0,5$  million de tonnes) [31]. Dans les années 1980, le microscope à effet tunnel est découvert, permettant la synthèse de composés atome par atome et ainsi la manipulation de matériaux de taille nanométrique. Leur dimension nanométrique confère aux NP, du fait des lois de la physique quantique, des propriétés physicochimiques nouvelles. L’obtention de ces nouvelles propriétés pour les matériaux explique le fort développement des nanotechnologies<sup>1</sup> depuis quelques années [32, 33]. En effet, la taille nanométrique de ces structures augmente la quantité d’atomes présents à leur surface pouvant induire une plus grande réactivité de surface [32]. La taille nanométrique peut donc être à l’origine d’un changement de propriétés optiques (ex. couleur), de comportement thermique, de résistance du matériau, de solubilité des particules et de conductivité électrique et d’activité catalytique du matériau. Du fait de ces nouvelles caractéristiques, les applications technologiques des NP sont de plus en plus variées et ce, dans de nombreux domaines industriels. En effet, l’utilisation des NP croît dans les secteurs de l’industrie cosmétique [34–36], l’industrie automobile [37 – 39], le secteur de la santé [35, 40, 41], de l’imagerie médicale [42, 43], dans le secteur de l’alimentaire et de l’emballage alimentaire [44, 45]. Les nanoparticules sont également largement utilisées dans les secteurs de la microélectronique, de l’énergie, des peintures et des revêtements, des lubrifiants et des additifs pour carburants [13] et elles pourraient même être appliquées au domaine du traitement de l’eau [46]. Le Ministère de l’Environnement, de l’Alimentation et des Affaires rurales du Royaume-Uni (DEFRA (2006)) [47] dresse une liste des principaux secteurs d’activités utilisant des nanomatériaux et leurs principales utilités (Tableau I-3).

---

<sup>1</sup> Les nanotechnologies sont définies comme l’ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l’échelle des atomes et des molécules [28].

Tableau I-3 : Marchés et applications de nanotechnologies actuels et en prévision [47]

Secteur	Utilisation potentielle des nanomatériaux
<b>Pigments et revêtements</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Revêtement antisalissure et anti-moisissure, absorbeur d’UV pour prévenir la dégradation</li> <li>• Encres conductrices pour applications anti-contrefaçon</li> </ul>
<b>Matériel de construction</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Développement de matériaux de haute performance pour la construction</li> <li>• Utilisation potentielle de revêtements de nanomatériaux pour les conduites d'eau potable</li> </ul>
<b>Cosmétiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nanostructures pour faciliter la pénétration de principes actifs dans la peau</li> <li>• Protection UV dans les crèmes solaires</li> <li>• Utilisation potentielle pour le traitement des taches de la peau et de l’acné</li> </ul>
<b>Détergents</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elimination de la saleté améliorée</li> </ul>
<b>Equipements électriques ou électroniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Blindage électromagnétique</li> <li>• Emetteurs de champ d’électrons et super condensateurs</li> <li>• Fluides magnétiques dans les systèmes de haut-parleur</li> <li>• Capteurs de gaz et dispositifs de détection</li> <li>• Technologies d’écran tactile, appareils d’optique, dispositifs photoniques et informatique quantique</li> <li>• Cellules photovoltaïques, stockage d’hydrogène et de carburant</li> </ul>
<b>Procédés alimentaires</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Modification de la structure, de la couleur et / ou de la saveur des produits alimentaires</li> </ul>
<b>Piles à combustible et batteries</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Production de piles à combustible à oxyde solide et de nouveaux composants de piles à combustible</li> </ul>
<b>Applications médicales</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Administration ciblée de médicaments, traitement des tumeurs</li> <li>• Propriétés antimicrobiennes pour les dispositifs médicaux, les textiles cliniques et les savons pour les mains</li> <li>• Revêtement de cathéters, fils de platine pour la chirurgie de la rétine et lames chirurgicales</li> <li>• Implants médicaux fonctionnant à l’aide de composants électroniques</li> <li>• Implants pour tissus mous, réparations des tendons, prothèses osseuses</li> <li>• Marqueur pour les sciences cliniques, diagnostics</li> </ul>
<b>Fabrication de papier</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absorbants pendant la phase de fabrication de la pâte du papier</li> </ul>
<b>Produits phytopharmaceutiques et produits agrochimiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Engrais et éléments nutritifs des plantes pour libération contrôlée</li> <li>• Amélioration de l’efficacité des pesticides (insecticides, fongicides, etc.)</li> </ul>
<b>Plastiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Emballages alimentaires, anti-microbiens et emballages intelligents</li> <li>• Absorbants d’UV dans les plastiques pour prévenir la dégradation</li> </ul>
<b>Textiles</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propriétés antimicrobiennes dans les textiles médicaux</li> <li>• Tissu conducteur</li> <li>• Attribution d’une caractéristique particulière : hydrofuge, antitache, anti-odeur...</li> </ul>
<b>Transport</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Additifs ou catalyseurs pour carburants (réduction de la consommation et des émissions de particules)</li> <li>• Lubrifiants</li> </ul>
<b>Armes et explosifs</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Combustibles et oxydants pour réduire la taille des armes, tout en maintenant la puissance explosive</li> </ul>

La Royal Society publiait en 2004 [48] une estimation sur la production mondiale de nanomatériaux et des données prévisionnelles pour différents domaines d’application (Figure I-8). En effet, aucun suivi exact de la production et de l’utilisation des NP n’était alors mis en place. Depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2013, en France, il est obligatoire de déclarer les usages ainsi que les quantités annuelles produites, importées et distribuées sur le territoire français pour toutes substances à l’état de nanoparticules, conformément aux articles L. 523-1 à L. 523-8 du Code de l’environnement.

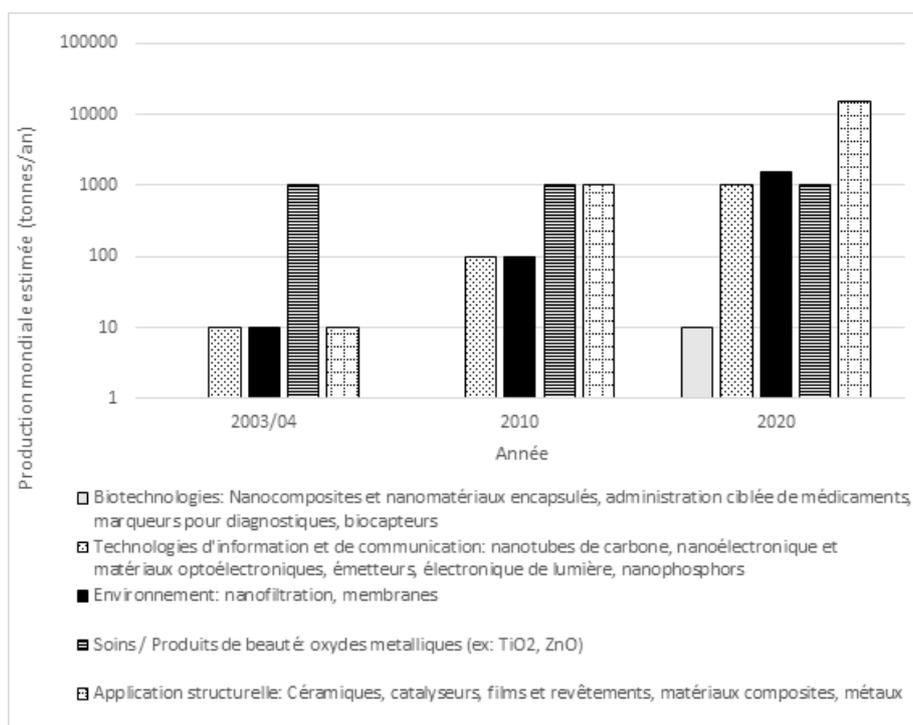


Figure I-8 : Applications et prévisions de production de nanoparticules pour 2020 [48]

Le développement des nanotechnologies et la production industrielle de nanomatériaux de plus en plus importante (485 000 tonnes.an<sup>-1</sup> de silice, 469 000 tonnes.an<sup>-1</sup> d’alumine, 250 000 tonnes.an<sup>-1</sup> de dioxyde de titane, 240 000 tonnes.an<sup>-1</sup> de carbone pour tous les secteurs confondus en France en 2013 [31]) entraînent inévitablement un risque de rejet de nanoparticules dans l’environnement et conduisent ainsi à l’exposition des eaux et des organismes vivants.

### I.3.3. Introduction des NP dans l'environnement

L'utilisation croissante de NanoMatériaux Manufacturés (NMM) dans diverses applications entraîne inévitablement l'augmentation de rejets nanoparticulaires dans l'environnement. Ces rejets peuvent se produire tout au long du cycle de vie des nanomatériaux qui comprend la production, le transport, le stockage, la consommation de produits contenant des NMM, le recyclage ou encore leurs traitements pour l'élimination [49, 50]. Sur la Figure I-9, les cadres bleus représentent les différentes étapes du cycle de vie d'un produit contenant des NMM, le cadre rouge, les éventuels sous-produits qui peuvent être créés, les cadres jaunes représentent les différentes options de gestion des déchets et les cadres verts, les émissions possibles pour l'environnement. Les flèches rouges traduisent l'émission possible des NMM vers l'environnement.

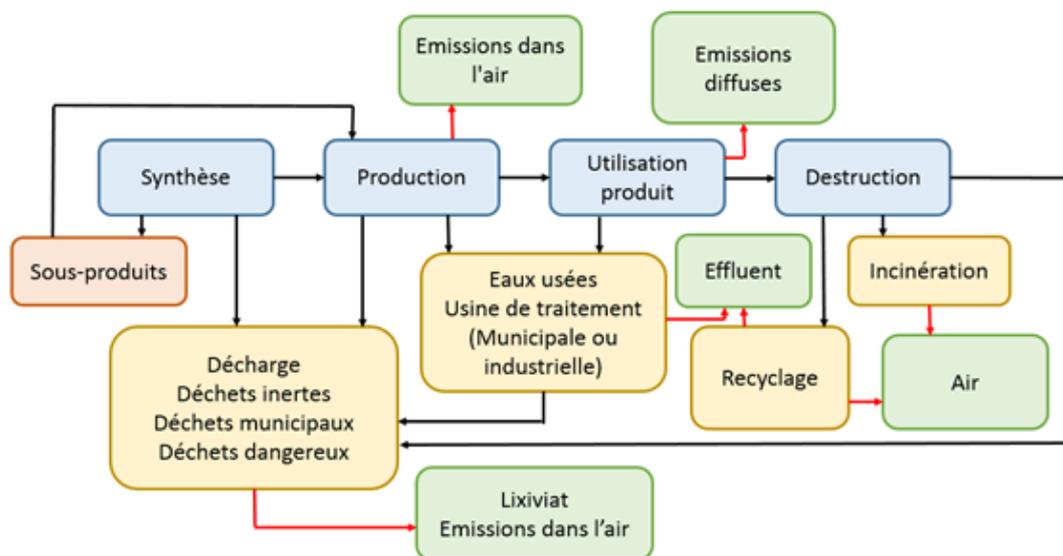


Figure I-9 : Emissions des NP pendant leur cycle de vie [50]

Mise à part une diffusion intentionnelle des nanomatériaux dans l'environnement, il est possible qu'ils se répandent de manière ponctuelle et non contrôlée. A titre d'exemple, des aérosols ultrafins peuvent se créer lors du déversement de poudres nano-structurées sur des sites de production [51], les nanomatériaux composants les textiles peuvent se retrouver dans les eaux de lavage [52], les nanomatériaux présents dans les cosmétiques peuvent entrer en contact direct avec les eaux de surface lors de la baignade [13], l'usure des pneumatiques entraîne l'émission de nanoparticules de noir de carbone qui se retrouvent, par exemple, dans les eaux de pluie [31]. Il a également été prouvé que le nano-TiO<sub>2</sub> synthétique [53] et le nano-argent [54] composant les revêtements de façade peuvent être libérés dans les eaux de surface. Gottschalk et al. [49]

ont mis en avant différents scénarii provoquant le relargage de NP dans l’environnement et les milieux directement affectés par celui-ci (Tableau I-4).

Tableau I-4 : Sources possibles d’émissions de NP et environnement affecté (adapté de [49])

Sources d’émission	Environnement pouvant être affecté
Utilisation médicale	Eau
Relargage de TiO <sub>2</sub> contenu par les crèmes solaires	Eau
Nano-peintures (ruissellement des façades dans le système d’égout)	Eau / Sédiments du sol
CeO <sub>2</sub> dans les carburants	Air / Sol
Démontage des batteries	Air / Sol
Recyclage du plastique / verre / métal avec revêtement nanostructuré	Air / Sol / Eau
Incinération des nano textiles et nano composites	Air
Application des produits agrochimiques	Sol / Air
Utilisation pour le traitement des eaux	Eau
Lessivage / drainage des sites d’enfouissement	Eaux souterraines / Sol
Diffusion lors de l’utilisation, par exemple à partir de pneus, de textiles, etc.	Air / Sol / Eau
Épandage de bio solides sur les terres	Sol

Les nanomatériaux contenus dans une suspension liquide ou sous forme de nanoparticules libres présentent un potentiel de libération dans l’environnement beaucoup plus important que les nanomatériaux recouvrant une surface ou en suspension dans une phase solide [49].

Un rejet inévitable de nanoparticules dans l’environnement est constaté (Figure I-10), celles-ci peuvent entrer directement en contact avec les eaux de surface (mers, lacs, rivières...) mais cette pollution touche également les sols, les eaux souterraines et également les sédiments. L’exposition des organismes vivants peut donc se faire par contact direct ou de manière indirecte à travers le réseau trophique.



Figure I-10 : Exposition de l’environnement aux NP [55]

L’environnement est donc exposé à l’émission de nanomatériaux et nanoparticules qui peuvent être divisés en sources ponctuelles ou non. Cependant actuellement, encore très peu de données quantitatives sont disponibles sur la nature, la taille et les concentrations des nanomatériaux émis. Seules quelques études retranscrivent des concentrations en NP pouvant être retrouvées dans l’environnement, souvent basées sur des modélisations d’émissions. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau I-5.

Tableau I-5 : Espèces de NP et concentrations estimées dans les eaux de surface

Nanomatériaux	Concentrations modélisées dans les eaux de surface	Unités	Réf
<b>Inorganiques</b>			
Ag	0,1-3,0	ng.L <sup>-1</sup>	[56]
	0,37-0,94	ng.L <sup>-1</sup>	[57]
	0-44	pg.L <sup>-1</sup>	[58]
Ti/TiO <sub>2</sub>	2,0-85,0	ng.L <sup>-1</sup>	[56]
TiO <sub>2</sub> photo stable (crèmes solaires)	0,6-100	ng.L <sup>-1</sup>	[58]
TiO <sub>2</sub> photo catalytique (surfaces autonettoyantes)	0,09-7	ng.L <sup>-1</sup>	[58]
ZnO	400-3000	ng.L <sup>-1</sup>	[57]
	1,0-58,0	ng.L <sup>-1</sup>	[56]
	0,09-13	ng.L <sup>-1</sup>	[58]
	50-610	ng.L <sup>-1</sup>	[57]
CeO <sub>2</sub>	0,6-100	pg.L <sup>-1</sup>	[58]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	ng.L <sup>-1</sup>	[59]
Au	140	ng.L <sup>-1</sup>	[59]
SiO <sub>2</sub>	0,7	ng.L <sup>-1</sup>	[59]
QD	< 1	fg.L <sup>-1</sup>	[58]
<b>Organiques</b>			
Nanotubes de carbone	6×10 <sup>-4</sup> -2,5×10 <sup>-2</sup>	ng.L <sup>-1</sup>	[56]
	0,2-15	pg.L <sup>-1</sup>	[58]
	0,17-0,56	ng.L <sup>-1</sup>	[57]
Fullerènes	2,4×10 <sup>-3</sup> -0,2	ng.L <sup>-1</sup>	[56]
	310	ng.L <sup>-1</sup>	[59]
	0,07-0,33	ng.L <sup>-1</sup>	[49]
Silice organique	0,5	ng.L <sup>-1</sup>	[59]
Carbon Black (CB)	100-6000	ng.L <sup>-1</sup>	[58]

Plusieurs études tentent d’analyser le cycle de vie des nanoparticules appelé « life cycle assesment » [60]. Les questions initialement soulevées concernent les parties, environnement ou organismes, affectées par cette pollution nanométrique, l’origine de celle-ci, ses caractéristiques et son ampleur. Comme le soulignent Hischier et Walser [60], les inventaires répertoriés dans les différentes études sont souvent incomplets en ce qui concerne l’émission de ces nanoparticules et leurs caractéristiques exactes. En effet, ces études de cycles de vie des nanoparticules ont pour but d’évaluer les risques de toxicité de leur émission dans l’atmosphère et dans les eaux. Cependant, des informations concernant l’émission des NP dans l’environnement, leur concentration, leur distribution de taille et leur surface active, leur forme de libération (agglomérées ou libérés simples ; dispersées ou sous forme de matrice [49]), sont souvent manquantes, entraînant des lacunes dans l’évaluation du risque pouvant être engendré par cette pollution. La majeure partie des études traitant des nanomatériaux et de leur toxicité éventuelle se focalise sur une sorte de NP et par rapport à un environnement ciblé (eau, organismes vivants...). Santaella et al. [55] ont réalisé une étude pour analyser le comportement de nanoparticules dans un environnement et leurs effets sur les organismes vivants. Elle permet de comprendre et de modéliser leur impact sur un système aquatique. Il ressort que les NP peuvent entrer directement en contact avec les eaux de surface mais peuvent également se retrouver dans les eaux souterraines par lixiviation [49, 55]. Finalement, l’accroissement des applications des nanomatériaux sont à l’origine de rejets dans l’environnement, intentionnels ou non, qui conduisent à une exposition des milieux aquatiques comme les systèmes marins, les eaux souterraines, les eaux de surface utilisées pour la production d’eau potable. Il est très difficile de quantifier le rejet de NP dans l’environnement, peu d’études annoncent donc des chiffres concernant le relargage des NP dans l’eau. Zhang et al. [61] ont tenté de quantifier des valeurs d’émissions de NP dans l’environnement. Ainsi, 18 NMM entrant dans la composition de nombreux produits du quotidien (crèmes, maquillages, gels douche, boissons, produits d’entretien ou encore pneus...) ont été ciblés et leur quantité émise dans les eaux a été déterminée. Les quantités de nanomatériaux manufacturés rejetées dans le système aquatique annoncées dans cette étude sont basées sur l’utilisation journalière de produits contenant des NMM à Singapour, sur la concentration en NP dans le produit et sur le facteur de libération des NP (Figure I-11). Les quantités de NP rejetées dans les eaux de manière journalière restent très faibles [61]. Toutefois, cette étude met en avant le nombre important de produit contenant des NMM consommé au quotidien et conduisant à un relargage dans l’environnement. Ainsi avec l’augmentation de la présence de NMM dans de nombreux produit, il parait évident que le rejet de ces NMM vers l’environnement soit également amplifié dans les années futures.

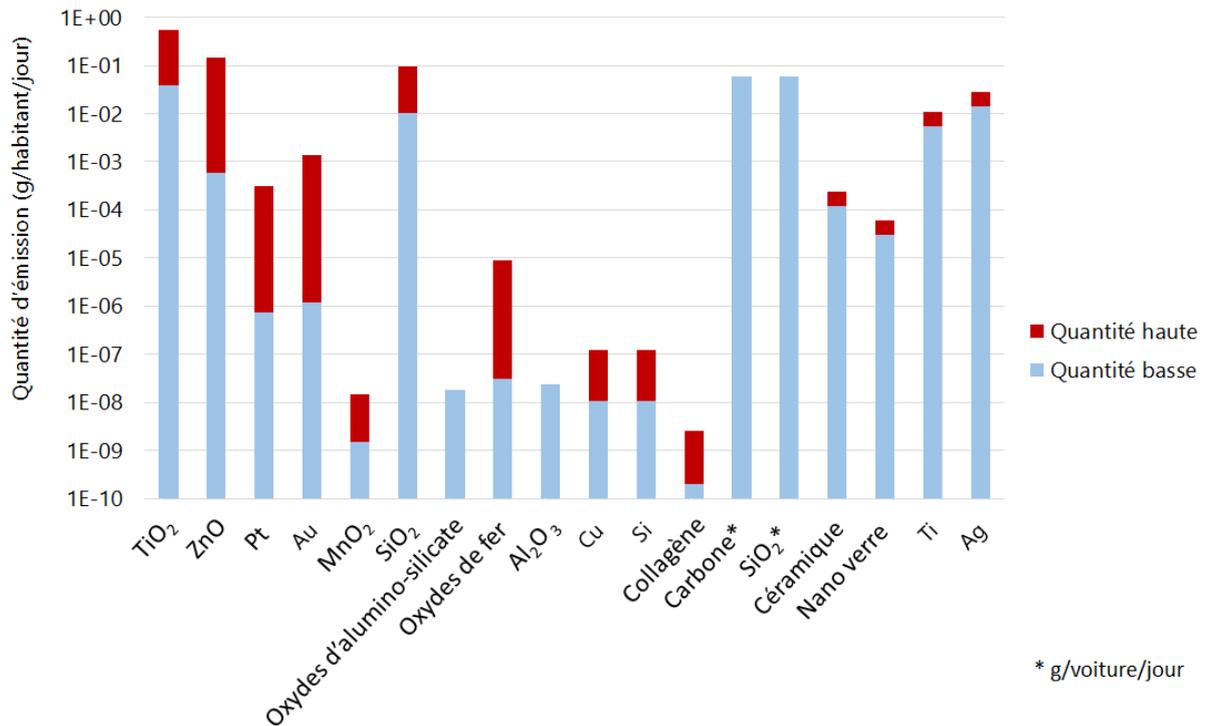


Figure I-11 : Quantité journalière de NMM rejetée dans les eaux lors de la consommation de produit contenant des NMM [61]

Ces rejets dans l’environnement conduisent inévitablement à l’exposition des organismes vivants ainsi que des êtres humains à travers le transfert par l’alimentation ou la consommation d’eau potable [59]. Bien que la toxicité des particules à l’échelle nanométrique soit encore mal définie, le risque que représente cette pollution doit être pris en compte dans la chaîne de production d’eau potable.

### I.3.4. Toxicité des NP

Des études récentes traitant des effets sur les animaux aquatiques ont montré un certain lien entre l’exposition aux NP et l’observation de pathologies [62 – 64]. Cette nouvelle pollution présente dans les eaux doit donc être considérée.

#### I.3.4.1. Voies de pénétration dans l’organisme

La pénétration des NP dans l’organisme humain à travers leur présence dans les eaux peut se faire par deux voies d’exposition. Comme le montre la Figure I-12, les dépôts par contact (direct

ou indirect) ou l’ingestion à travers l’alimentation peut conduire à l’exposition du sang et des voies respiratoires aux NP, conduisant ainsi à l’exposition de nombreux organes.

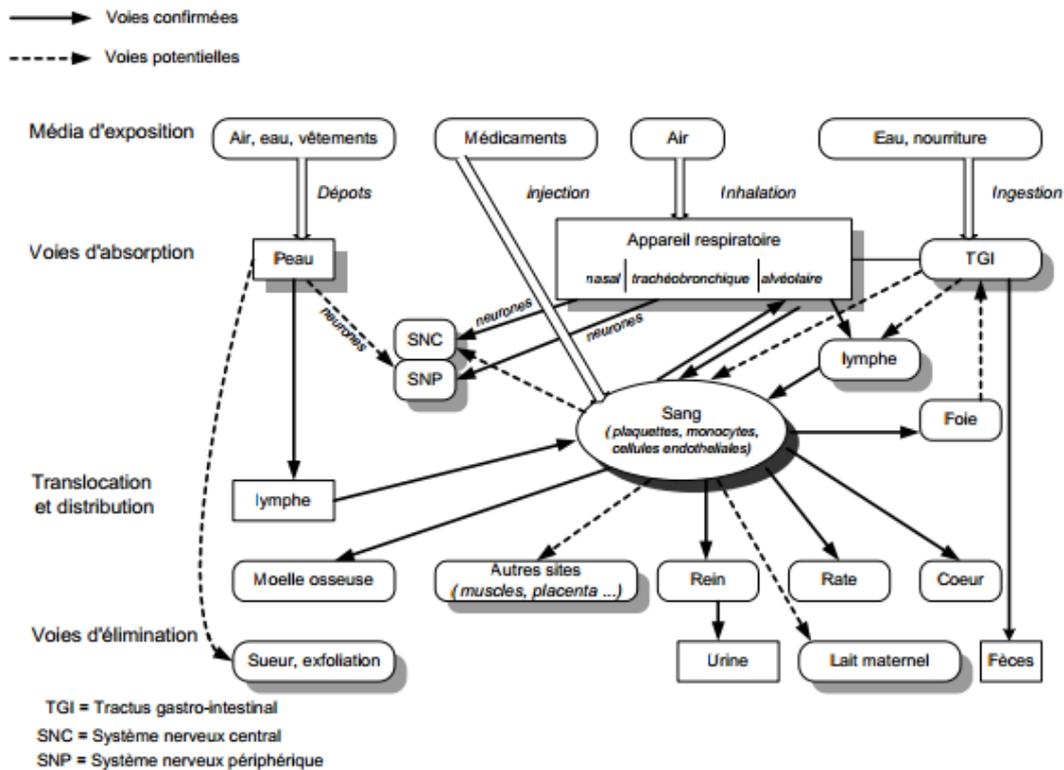


Figure I-12 : Organes potentiellement exposés aux nanoparticules [65]

### I.3.4.2. Origine de leur toxicité potentielle

Il semble actuellement impossible de prédire, d’une manière générale, les effets d’un nanomatériau car pour une même composition chimique, il peut présenter des profils toxicologiques différents. En effet, un nanomatériau peut présenter une multitude de propriétés physico-chimiques influençant sa toxicité [66]. Certains critères tels que la taille, la bio-persistance, la concentration, la solubilité ou encore le degré d’agglomération sont déterminants pour évaluer la toxicité des nanoparticules. La taille d’une nanoparticule est un élément déterminant pour évaluer le risque toxique qui lui est attribué. En effet, cette taille nanométrique offre aux nanoparticules une surface spécifique très importante. Il a été démontré que le degré de toxicité d’une particule n’est pas lié à sa masse mais à ses propriétés de surface [67]. En effet, le ratio surface / nombre total d’atomes de surface augmente de façon exponentielle avec la diminution de la taille de la particule [32]. L’augmentation de réactivité chimique et biologique peut expliquer la toxicité attribuée aux nanoparticules car elle peut provoquer des interactions avec les différents tissus, cellules et fluides biologiques de l’organisme ainsi qu’une

dénaturation des protéines [66]. Ainsi, un réel effort de recherche sur la rétention des NP doit être réalisé afin d’assurer une eau de consommation exempt de tout risque. Le degré d’agglomération des NP joue un rôle sur leur toxicité. Lorsque les NP se trouvent sous forme d’agglomérats, liées entre elles par des liaisons physiques faibles ou sous forme d’agrégats, liées entre elles par des liaisons chimiques fortes, elles présentent des dimensions apparentes plus importantes. Ces liaisons peuvent donc être à l’origine de modifications concernant la pénétration ou le dépôt des NP dans l’organisme [66]. Finalement, les connaissances actuelles concernant les effets toxiques des NP sur l’homme restent relativement limitées tout comme les estimations des niveaux d’exposition. Les effets des nanoparticules insolubles ou peu solubles sont préoccupants et plusieurs études ont démontré que certains types de NP peuvent franchir les différentes barrières de protection des organismes vivants pour atteindre le sang, les nerfs ou encore le cerveau. Cependant, la majorité des études publiées restent hypothétiques quant à la toxicité précise des NP, qui est fonction de leur taille, leur forme, leur surface spécifique, leur composition chimique, leur degré d’agrégation/agglomération ou encore leur revêtement de surface. Ainsi, d’autres études doivent être réalisées pour confirmer les résultats déjà obtenus [32,33,67] mais également pour détecter et identifier le comportement des NP dans le corps humain.

### **I.3.5. Comportement potentiel de NP en milieux aquatiques**

Il a été démontré dans la section précédente que l'agglomération des NP joue un rôle important sur leur toxicité. Il est donc important d'évaluer le ou les comportements que peuvent avoir les NP dans le milieu aquatique. L'évaluation de ce(s) comportement(s) est d'autant plus intéressante qu'elle pourra, dans certain cas, permettre d'anticiper l'efficacité ou le fonctionnement des traitements entrepris pour l'épuration des eaux contenant des NP. De plus, dans un objectif de travailler avec des suspensions de NP seules et des suspensions complexifiées de NP, il est apparu important de mieux appréhender le comportement des NP en suspensions plus ou moins complexes. La stabilité des NP dans les eaux dépend essentiellement de leurs caractéristiques (taille, forme, composition du noyau, propriété de surface...). De plus, les NP manufacturées qui pourraient être amenées à être émises dans l'environnement ont souvent des surfaces modifiées ou possèdent un revêtement, un enrobage qu'ils ont subi pendant la fabrication pouvant être à l'origine d'une meilleure stabilité entre NP et d'un potentiel d'agrégation plus faible. Cependant, le comportement des NP dépend également des conditions environnementales et des caractéristiques du milieu aquatique dans lequel elles vont se retrouver (comme son pH, sa teneur en matière organique, la nature et la concentration des composés qu'il contient, sa salinité ou encore sa température...) [13, 50]. De nombreuses méthodes analytiques permettent de caractériser les nanoparticules et leur état d'agrégation. Toutes ces méthodes, qualitatives ou quantitatives sont détaillées par Blessing et Ghestem [68].

Les différents phénomènes que peuvent subir les NP introduites dans le milieu aquatique sont : une dispersion ou une dissolution, une agrégation entre elles qui serait à l'origine de leur décantation ou de leur sédimentation, une adsorption et/ou des interactions avec d'autres composés présents dans l'eau ou encore des réactions d'oxydoréductions pouvant entraîner leur dégradation (Figure I-13). Chacun de ces comportements va être présenté dans cette section et les paramètres influençant ces phénomènes seront identifiés.

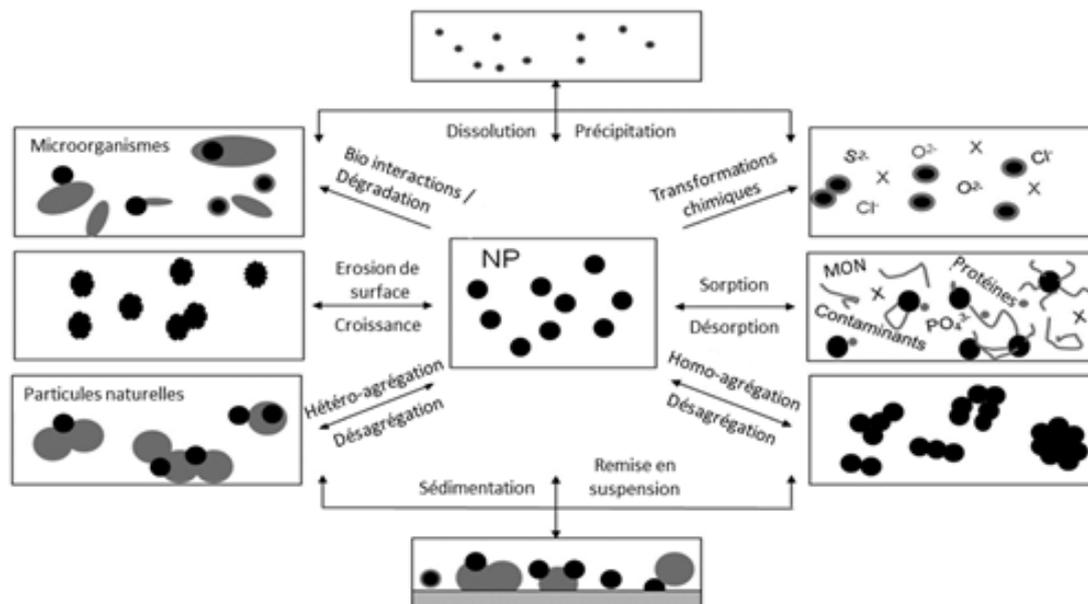


Figure I-13 : Comportement possible des NP dans les milieux aquatiques naturels [69]

### I.3.5.1. Dissolution

Il est possible que des NP se dissolvent dans un environnement aquatique naturel. Odzak et al. [70] ont étudié la dissolution de nanoparticules de différents matériaux mettant ainsi en avant l'influence de la composition des NP sur leur capacité à se dissoudre. Ils ont utilisé des nanoparticules d'argent, de ZnO, de CuO et de Cu recouvertes de carbone (pour deux diamètres de NP pour chaque matériau) dans des milieux aqueux artificiels se rapprochant de la chimie des eaux d'environnement pendant près de 19 jours. Il en est ressorti que les NP de ZnO sont les plus solubles, suivies par les NP de CuO, puis les NP de Cu revêtues de carbone et enfin les NP d'argent. Sigg et Lindauer [71] ont étudié, quant à eux, l'influence de la composition de la solution sur la dissolution des nanoparticules d'argent dans des conditions proches des conditions environnementales en observant l'influence de certains paramètres sur cette dissolution. Il en ressort que la présence de chlorures et d'acides fulviques influence peu la dissolution des NP d'argent alors que la présence de peroxyde d'hydrogène entraîne la dissolution rapide des NP d'argent. La dissolution augmente avec la tension de surface et la diminution du rayon des particules. Ainsi, les NP présentant une importante tension de surface mais un très petit rayon seront particulièrement sensibles aux phénomènes de dissolution [72]. Son et al. [73] ont étudié l'influence des paramètres de qualité de l'eau sur la dissolution des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO). Ils ont testé les effets du pH de l'eau, de sa dureté et

de sa teneur en matière organique naturelle sur les propriétés des NP. Il a été prouvé que la dissolution des NP de CuO variait avec les propriétés de la solution et avec le temps de manière non linéaire. Labille et Brant [74] ont prouvé que la réaction de dissolution est augmentée par la présence de NP magnétiques. De plus, ils ont démontré que les NP composées de métaux sont sujets à la dissolution, mettant en avant le fait que les oxydes de cérium sont partiellement solubles et que les NP d'oxydes de zinc ou les NP d'argent sont très solubles [74]. Concernant les NP de silice, il a été démontré que le pH peut modifier la cinétique de dissolution [75]. En effet, entre pH 3 et pH 7 la dissolution des NP de silice augmente avec la concentration en ions hydroxydes alors qu'au-dessus de pH 9 et en-dessous de pH 3, la dissolution semble moins dépendre du pH. Finalement, la présence de sels peut favoriser la dissolution des NP de silice [75]. Les cations alcalins présents dans l'environnement s'adsorbent à la surface des NP de silice et interagissent avec les atomes d'oxygène, créant des ponts Si-O-Si. Ainsi, la constante de dissolution de la silice en présence de 50 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl est 21 fois plus importante que dans l'eau pure [76].

### **I.3.5.2. Dispersion**

L'affinité de la surface des NP avec l'eau semble contrôler le phénomène de dispersion [77]. La stabilité de dispersion dépend de la fréquence de collision entre les NP et de leur tendance à s'agréger [74]. Labille et al. [78] ont étudié le vieillissement (évolution de la taille, altération du revêtement et de la charge de surface) dans l'eau d'un nano composite à base de TiO<sub>2</sub> revêtu d'une couche d'Al(OH)<sub>3</sub> et de polydiméthylsiloxane (PDMS) utilisé dans les cosmétiques de protection solaire. Le nano composite a subi une désorption rapide de sa couche hydrophobe de PDMS dans le milieu aqueux conduisant à une altération du TiO<sub>2</sub>, amenant à une dispersion de ces matières dans l'environnement. Parmi les sous-produits formés, environ 25% en poids se sont dispersés en tant que colloïdes nanoparticulaires stables de tailles allant de 50 nm à 700 nm. Les 75% de sous-produits restant ont décanté plus facilement en raison de leur taille initiale plus importante. Selon le pH de la solution, la force ionique et la concentration en matière organique naturelle de l'eau, les colloïdes ont eu tendance à s'agréger.

### **I.3.5.3. Agrégation**

L'agrégation est un phénomène commun pour les nanoparticules dans un milieu aquatique du fait de leur grande énergie de surface et du mouvement Brownien. Elle a un effet non

négligeable sur leur mobilité [53]. En effet, lorsque les nanomatériaux ou nanoparticules entrent en contact avec l'eau, ils ont tendance à rapidement former des agrégats avec des composés de tailles supérieures ( $>1 \mu\text{m}$ ), ce qui entraîne leur sédimentation. Le degré d'agrégation et la gamme de taille des agrégats dépendent grandement des caractéristiques du milieu. En effet, Keller et al. [79] ont étudié le comportement, au niveau de la stabilité et de l'agrégation, de trois sortes de nanoparticules d'oxyde de métal ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{CeO}_2$ ) dans huit types d'eau naturelle tels que l'eau de mer, de rivière, de lagon et l'eau souterraine. La mobilité électrophorétique des particules, leur état d'agrégation et le taux de sédimentation ont été suivis. Il en ressort que le degré d'agrégation et la gamme de taille des agrégats dépendent des caractéristiques du milieu aquatique, et de la nature et de la concentration initiale en nanoparticules. A titre d'exemple, les NP de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{CeO}_2$  présentent une décantation quasi-nulle dans les eaux de pluie alors que les efficacités de décantation pour ces espèces dans l'eau de mer sont respectivement de 90%, 40% et 55% au bout de 300 minutes.

#### **I.3.5.4. Adsorption et interactions**

Les NP peuvent être adsorbées de manière très importante du fait de leur structure et de leurs propriétés électroniques [80]. L'adsorption des nanomatériaux manufacturés ou des NP sur des débris, des particules ou des coagulants peut être à l'origine d'une rétention plus importante lors du traitement de l'eau [81].

#### **I.3.5.5. Réactions d'oxydo-réduction en dégradation**

Des réactions d'oxydoréduction des NP peuvent se produire en fonction de la réactivité du matériau à l'oxygène [82]. Ces réactions peuvent être à l'origine d'une altération de leurs propriétés de surface. La dégradation des NP dépend fortement des conditions environnementales auxquelles elles sont exposées et des composés, notamment les microorganismes, avec lesquels elles sont en contact. Labille et Brant [74] ont par exemple montré que le dioxyde de titane est chimiquement stable alors que les oxydes de fer et de cérium sont sujets aux réactions d'oxydo-réduction.

### **I.3.6. Stabilité des NP**

Il a été mentionné que les NP, du fait de leur taille inférieure à 100 nm, appartiennent à la fraction colloïdale présente dans l'eau. Cette fraction colloïdale est connue pour sa stabilité, due à la taille nanométrique et aux caractéristiques de surface des particules qui la composent, qui est à l'origine de sa difficulté d'élimination. Dans les milieux aqueux, certains paramètres ont été révélés comme affectant la stabilité des NP, facteur clé influençant largement leur transport et leur comportement dans les eaux. Les propriétés intrinsèques des NP, leur taille, leur forme, leur composition ou encore leurs propriétés de surface jouent un rôle important sur leur comportement, notamment leur agrégation ou leur capacité à se déposer [74]. Ainsi, certains revêtements de NP sont effectués afin d'assurer une stabilité de suspension de NP ou au contraire, lorsque l'agrégation des NP est recherchée. Une autre solution pour favoriser l'agrégation ou la stabilisation est de modifier directement les propriétés de l'eau contenant les NP en jouant sur les paramètres influant, notamment le pH, la force ionique, les électrolytes ou encore la composition en matière organique naturelle (MON) [13, 79].

#### **I.3.6.1. Potentiel zêta**

Le potentiel zêta d'une suspension de NP traduit sa stabilité vis-à-vis de son entourage. En suspension, une particule est entourée d'ions organisés en une « double couche électrique ». Une couche d'ions adhère à la particule et forme la couche dense et une seconde couche d'ions, non liée, forme une couche diffuse. La délimitation entre ces deux couches s'appelle le plan de cisaillement. Le potentiel zêta est défini comme la différence de potentiel entre le milieu de dispersion des particules et le potentiel au plan de cisaillement. Plus le potentiel zêta est élevé, plus les répulsions ioniques entre particules sont dominantes par rapport aux forces d'attraction entre NP. Généralement, une suspension est considérée comme stable si le potentiel zêta des particules est supérieur à 30 mV en valeur absolue [83]. Ainsi, lorsque des NP sont dispersées dans une solution dont le potentiel zêta est de zéro (Point Isoélectrique (IEP)), la suspension présente une stabilité physique très faible et l'agrégation des NP tend à se produire.

#### **I.3.6.2. pH**

Lorsque les NP sont dispersées dans une suspension dont le pH correspond au Point de Charge Zéro (PCZ, défini comme le pH auquel la charge de surface globale de la particule est neutralisée), la suspension présente une stabilité physique très faible et l'agrégation des NP tend

à se produire. En revanche, lorsque le pH est éloigné du PCZ, la surface fortement chargée de la NP (négativement ou positivement) est à l'origine d'une dispersion stable des nanoparticules [74]. Généralement, différentes NP présentent différents PCZ au même pH et peuvent donc présenter une stabilité différente dans une même solution. Pour un même matériau, le PCZ peut présenter une variation en fonction de la taille de particules [84]. La stabilité des NP en suspension est directement liée à son pH lorsque l'on considère des suspensions NP/ eau ultrapure. Cependant, cette relation peut être altérée dans des matrices aqueuses complexes, du fait de la présence de certaines espèces telles que la MON, les électrolytes, etc. [79]. Il a été démontré que pour un pH neutre, autour de 7, comme rencontré généralement dans des eaux naturelles, les suspensions de nanoparticules de silice sont stables si la concentration en sels est basse mais auront tendance à précipiter lorsque cette concentration atteint un seuil critique [75].

### **I.3.6.3. Électrolytes et force ionique**

De nombreuses études ont analysé l'influence de différents types d'électrolytes (monovalents ou multivalents, cations ou anions) et leurs concentrations sur la stabilité des NP en solution avec de l'eau pure ou dans des solutions synthétiques relativement simples. A titre d'exemple, la stabilité de NP de ZnO sous l'effet d'électrolytes a été étudiée par Peng et al. [85]. Il en ressort que les NP de ZnO se sont agrégées davantage en présence d'ions divalents qu'en présence d'ions monovalents. Généralement, les résultats obtenus suivent les attentes de la théorie Derjaguin-Landau-Verweey-Overbeek (DLVO) selon laquelle une concentration plus élevée d'électrolytes ou une présence d'ions plus chargés réduit davantage les barrières énergétiques des NP, favorisant ainsi leur agrégation. La théorie DLVO repose sur l'approximation du potentiel d'interaction entre deux particules par la somme des contributions répulsives et attractives qui agissent sur ce système. Les interactions agissant sur le système sont majoritairement de deux types : les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques [72]. Il a été démontré qu'en présence de sels, la charge de surface des particules de silice, initialement négative à pH neutre, diminue par adsorption de cations [75]. En fonction de la concentration en sels, les forces répulsives des NP ne sont plus suffisantes pour maintenir la stabilité de la suspension.

#### **I.3.6.4. Matière organique naturelle**

La matière organique naturelle (MON) peut être divisée en deux grandes catégories : les substances non humiques (par exemple, les protéines, les polysaccharides, les acides nucléiques, les sucres, les acides aminés) et les substances humiques. Les substances humiques constituent une fraction de 30 à 50% de la matière organique des eaux de surface. Elles sont généralement subdivisées en trois catégories : les acides fulviques (solubles à toutes les conditions de pH), les acides humiques (solubles à  $\text{pH} > 2$ ) et les humines (insolubles à tous les pH) [13]. Il est admis que la MON pourrait favoriser la stabilité des NP en suspension, principalement en raison de l'adsorption de NP à la surface de la MON [79]. Tso et al. [86] ont montré que les NP s'agrègent plus lentement dans des échantillons d'eau de lac et d'eaux usées que dans l'eau pure du fait de la présence de MON et de tensioactifs. Cependant, la MON est hétérogène en termes de composition et de structure et peut avoir des propriétés très différentes en fonction de son origine, ce qui peut conduire à des effets différents sur des suspensions de diverses NP [13]. Chae et al. [87] ont montré que la présence de MON augmente la stabilité de nanoparticules de fullerène (conduisant à une moins bonne rétention des NP par des membranes d'UF). L'efficacité de séparation des NP de fullerène par UF est augmentée par la présence d'acide humique (partie la moins hydrophile de la MON) en comparaison à l'efficacité de séparation en présence d'acide fulvique (partie la plus hydrophile de la MON). Ce résultat implique que l'acide fulvique génère une stabilité des NP de fullerène plus importante que l'acide humique. Typiquement, les eaux de surface présentent des concentrations en MON comprises entre 5 et 10  $\text{mg.L}^{-1}$  et sont ainsi favorables à la formation de dispersions stables de NP. Par contre, dans les eaux souterraines où les concentrations en MON se situent entre 0,1 et 2  $\text{mg.L}^{-1}$ , l'agrégation des nanoparticules peut être favorisée [78]. Toutefois, l'effet de la MON sur la stabilisation des NP peut ne pas être évident en présence d'autres facteurs environnementaux tels que divers électrolytes [13].

Finalement, peu de résultats concernant la stabilité des NP dans les eaux naturelles sont publiés. Bien que de nombreuses données obtenues dans des conditions simplifiées permettent d'obtenir des tendances d'agrégation, elles ne sont valables que pour un ensemble limité de conditions et ne sont pas ou peu applicables à la plupart des eaux naturelles. En effet, ces résultats restent difficilement extrapolables du fait de la complexité des eaux naturelles (espèces présentes et concentrations), des phénomènes de synergie entre composés présents et des variations de compositions en fonction des saisons et de la localisation [13].

La production et l'utilisation croissante des NP depuis une vingtaine d'année conduit inévitablement à l'augmentation de leur relargage vers l'environnement et, ainsi, dans les eaux utilisées pour la production d'eau potable. Cette nouvelle pollution, dont les propriétés restent encore mal connues et dont la toxicité n'est pas désavouée, doit être considérée dans les chaînes de production d'eau potable afin de garantir une eau de qualité en fin de chaîne de production. Le comportement des NP dans les eaux dépend de nombreux facteurs tels que sa composition en MON, sa salinité ou encore son pH. Ainsi, différents comportements pourront être observés. Les études menées montrent toutefois des tendances de comportement en fonction de paramètres physico-chimiques. Afin de déterminer l'influence de chaque paramètre, ces études sont généralement réalisées de manière progressive en complexifiant les suspensions par modifications et/ou ajouts.

## **I.4. Potentiel de rétention des NP dans la chaîne de production d'eau potable**

Depuis quelques années, de nombreuses recherches se sont concentrées sur la rétention ou l'élimination des nanomatériaux manufacturés dans les eaux. Les procédés utilisés pour la production d'eau potable semblent présenter de réels potentiels de rétention des NP. Cependant, l'efficacité de ces procédés reste fortement dépendante de nombreux facteurs tels que la qualité initiale de l'eau à traiter, de son pH, du matériau des NP qu'elle contient ou encore des conditions dans lesquelles fonctionne le procédé [88 – 90]. Les procédés d'épuration sont généralement étudiés individuellement, leur efficacité est évaluée envers un certain type de NP et sous certaines conditions.

### **I.4.1. La coagulation / floculation / décantation**

Il a été montré que l'efficacité du procédé de coagulation – floculation – décantation par rapport aux NP est fortement influencée par la composition de l'eau (concentration alcaline, pH, présence d'acide humique, de matière organique), par la nature et le dosage du coagulant mais aussi par le type et les propriétés de surface des NP [88, 90, 91].

Sun et al. [88] ont étudié l'élimination de NP d'argent (diamètre moyen = 12,1 nm, concentration initiale = 100-120 mg.L<sup>-1</sup>) par un procédé de coagulation, grâce à l'utilisation de quatre coagulants différents. Cette étude met en avant l'existence d'un pH optimal pour l'élimination de NP (pH optimal = 7,5). L'élimination des NP se fait à travers l'adsorption des NP sur les floes formés pendant la coagulation et l'efficacité d'élimination est clairement influencée par la composition de l'eau. Popowich et al. [90] ont quant à eux démontré que l'efficacité d'élimination des NP est directement liée au matériau des NP considérées et à leurs propriétés de surface en plus de la qualité de l'eau dans laquelle elles sont en solution, la concentration alcaline, le pH ou encore le type et le dosage du coagulant utilisé. De la même manière, Wang et al. [91] ont montré que la chimie de l'eau et son pH sont des facteurs déterminants pour l'élimination des NP de TiO<sub>2</sub> (diamètre x longueur = 10 nm x 40 nm) concentrées à 30 mg.L<sup>-1</sup> par coagulation. A travers des essais en jar-test, ils ont mis en avant le fait que la présence d'acides humiques dans l'eau stabilise les NP de TiO<sub>2</sub> et réduit leur taux d'élimination. La coagulation par ajout de fer s'est montrée plus efficace qu'avec de l'aluminium dans les conditions de l'étude. En effet, un taux d'élimination des NP de TiO<sub>2</sub> de 90% a pu être obtenu avec l'utilisation du fer contre 80% avec l'aluminium. En ce qui concerne

les caractéristiques de l’eau étudiée, il a été démontré que l’augmentation de la concentration en sel dans la solution conduit à une augmentation d’élimination des NP, qui reste cependant fonction du pH. La présence de MON a, en revanche, compliqué l’élimination des NP. Les études menées à l’échelle laboratoire concernant l’efficacité d’élimination des NP par une étape de coagulation – floculation – décantation ne semblent pas montrer une élimination totale des NP. En effet, les efficacités obtenues dans la littérature concernant les NP de métaux ou d’oxyde de métaux sont comprises entre 20% et plus de 90% contre 60% à 97% pour les fullerène C<sub>60</sub> [69]. Il apparaît que l’efficacité d’élimination est directement liée au type de NP considéré, au dosage et type de coagulant utilisé et à la composition de l’eau considérée. Encore une fois, la présence de MON réduit significativement l’efficacité d’élimination de l’étape de coagulation – floculation – décantation.

## **I.4.2. La flottation**

Ce procédé peut être utilisé dans une ligne de production d’eau potable pendant l’étape de clarification comme pour l’usine de production d’eau potable de Macao (Chine) où elle précède une étape d’UF. Ce procédé présente certains avantages comme un fonctionnement rapide, un faible encombrement, une certaine flexibilité de l’application [13] et un coût modéré [92]. Le principal obstacle à une excellente efficacité de ce procédé de flottation reste la faible probabilité de collision bulle-particule [93]. Il a été démontré qu’une élimination de 91,4% des NP de TiO<sub>2</sub> pouvait être atteinte dans certaines conditions bien précises [89]. Dans cette étude, Zhang et Guiraud ont considéré l’efficacité de la flottation en présence d’acides humiques à des concentrations comprises entre 7,9 et 9,3 mg.L<sup>-1</sup>. Il s’avère que les interactions s’opérant entre les acides humiques et les NP de TiO<sub>2</sub> peuvent conduire à l’augmentation de l’efficacité d’élimination du procédé de flottation. D’autres additifs judicieusement sélectionnés, tels que des tensioactifs [94] ou des sels par exemple [77], peuvent conduire à une augmentation de l’efficacité du procédé [13]. En effet, Lien et Liu [94] ont montré que l’efficacité de flottation augmente avec l’augmentation de la concentration du chlorure de tributylamine introduit. Une efficacité de 97% sur la réduction de la turbidité a été obtenue par Liu [93] grâce à l’utilisation d’un tensioactif approprié dans certaines conditions de pH. Le couplage de la flottation à la coagulation peut conduire à une augmentation d’efficacité d’élimination de NP. En effet, Tsai et al. [95] ont étudié la flottation de nano-bulles couplée à un procédé de coagulation pour le traitement des eaux usées, les résultats montrent une augmentation d’efficacité de clarification des eaux usées de 40% par rapport à un procédé traditionnel de coagulation / floculation.

### **I.4.3. La filtration granulaire**

Lors de la filtration granulaire, les particules sont éliminées lors du passage dans le milieu filtrant par effet stérique. La fixation des NP sur le milieu filtrant dépend de forces diverses telles que les forces de van der Waals, les forces de répulsion électrostatiques, des interactions stériques, des forces d'hydratation, etc. [77, 96]. Il a été démontré qu'une force ionique élevée et la présence d'électrolytes en solution tendent à augmenter la rétention et le dépôt de nanoparticules de fullerène dans des milieux poreux [13]. D'autres paramètres influencent grandement l'efficacité de ce procédé comme le média filtrant utilisé (hauteur de lit, taille et forme des grains, chimie de surface, porosité) [77, 97], le débit de filtration, les propriétés des NP (taille, chimie de surface, densité) et de l'eau (chimie de l'eau, densité, température, viscosité) [77]. Rottman et al. [97] ont mis en avant l'importance du média de filtration sur l'efficacité de la filtration granulaire. Il apparaît que le sable et le charbon actif présentent une faible rétention envers les NP de  $\text{TiO}_2$  (taille = 21 nm), qui seront mieux retenues par une terre de diatomées. Cette étude montre également que la composition de l'eau influence fortement le potentiel de rétention du procédé. Finalement, peu de données sont disponibles sur l'efficacité de rétention d'un lit de sable. Li et al. [98] ont montré que l'efficacité de rétention de cette étape était plus faible sur des NP de métal ou d'oxyde de métal possédant un revêtement stabilisant. L'élimination des NP par filtration granulaire reste cependant dépendante des étapes de prétraitement réalisées. En effet, Hyung et Kim [99] ont étudié le couplage de la coagulation à la filtration granulaire. Il en ressort que lorsque l'élimination de NP de  $\text{C}_{60}$  (concentration initiale =  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) est inférieure à 20% pendant l'étape de coagulation, la filtration granulaire qui suit permet d'éliminer jusqu'à 20% supplémentaire des NP. En revanche, lorsque l'élimination de NP par coagulation est supérieure à 60%, la filtration granulaire présente une très faible efficacité. L'efficacité d'élimination des NP par passage sur charbon actif est difficile à évaluer et est clairement dépendante des NP traitées et du carbone utilisé. Ainsi, les interactions électrostatiques entre carbone et NP et les forces ioniques jouent un rôle important sur l'efficacité de cette étape. Enfin, il a été démontré que l'efficacité de la filtration sur charbon actif est également dépendante des prétraitements réalisés [69].

### **I.4.4. L'ozonation**

Pendant l'étape d'ozonation, des composés organiques encore présents dans l'eau peuvent réagir avec l'ozone. Un changement de polarité ou une désorption des particules peut alors être

observé, conduisant à des variations de charges électrostatiques. L'ozone peut donc influencer sur le potentiel d'agrégation des NP qui permettra aux étapes de traitement en aval de montrer une efficacité plus importante. De plus, la stabilité des nanoparticules d'oxyde de métal tels que ZnO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou encore CeO<sub>2</sub> peut être affectée par la réaction de l'ozone avec les matières organiques ou avec des agents stabilisants. Cependant, ces oxydes de métal ne pourront pas réagir avec l'ozone, les ions les composants étant déjà à leurs états d'oxydation maximum [69]. Pang et al. [100] ont démontré que le traitement par UV / ozone affecte le revêtement cationique de NP d'or en modifiant sa structure. Après irradiation UV / ozone, une structure stable de film monocouche autour des NP a été supposée par analyse des spectres d'absorption électronique UV-vis. Cette variation de structure et charge de surface des NP peut donc conduire à une modification de leur comportement en milieux aqueux. Cette modification de comportement peut être à l'origine d'une amélioration comme d'une diminution de l'efficacité d'élimination des autres procédés de traitement.

#### **I.4.5. La filtration membranaire**

Les procédés membranaires fonctionnant sous gradient de pression pouvant être appliqués au traitement de l'eau contenant particules et nanoparticules sont la microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration. L'osmose inverse, du fait de l'utilisation de membrane dense, pourrait être envisagée en fin de ligne de traitement mais cette dernière est plus communément utilisée directement pour le dessalement d'eau de mer [101] ou après pré-traitement pour des applications spécifiques de réutilisation. La rétention des particules par les membranes peut se faire par exclusion de taille dans le cas où les particules présentent une taille supérieure à celle des pores de la membrane. Comme avancé précédemment, la rétention des particules, même plus petites que la taille des pores de la membrane, peut également être due à des interactions électrostatiques entre la membrane et les NP. Une adsorption de particules plus petites que la taille des pores sur la matériau membranaire peut entraîner une rétention des particules au début de la filtration, puis un passage préférentiel des NP du fait d'une affinité moins importante entre les particules qu'entre particule et membrane [102] (Figure I-14).

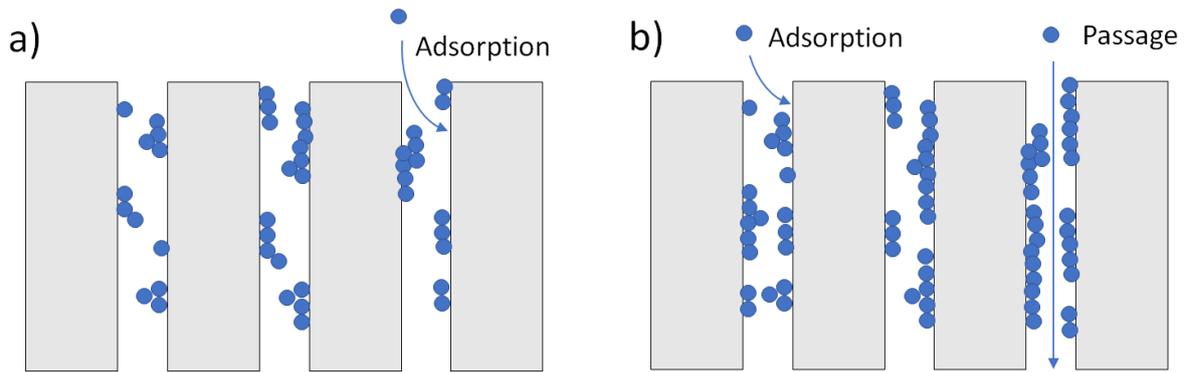


Figure I-14 : (a) Adsorption de particules sur le matériau membranaire à l’origine de sa saturation conduisant à une baisse de rétention (b) [102]

#### I.4.5.1. La microfiltration

La taille des pores d’une membrane de microfiltration, supérieure à 100 nm, pourrait permettre de retenir les NP agrégées ou les particules de taille supérieure à 100 nm par exclusion de taille. Cependant, comme il a été mentionné précédemment, il est possible de retenir des particules de tailles inférieures à celle des pores par affinité NP/matériau membranaire, par interactions électrostatiques ou suite au colmatage de la membrane. En effet, Ladner et al. [102] ont montré que le blocage des pores avec l’accumulation de particules peut conduire à une rétention de particules de taille inférieure à celle des pores. De même, Wang et Lim [103] ont montré que le dépôt de NP en surface de la membrane pouvait créer une « membrane dynamique secondaire » à l’origine d’une rétention augmentée vis-à-vis des NP de taille inférieure à celle des pores. Trzaskus et al. ont largement étudié le colmatage et la rétention de NP de silice par des membranes de MF [18, 21, 104, 105]. Il a été démontré que des NP de 92 nm peuvent être retenues par une membrane présentant une taille de pore de 200 nm [21] lors de la filtration d’une suspension monodisperse. Cette même membrane est capable de retenir plus de 80% de NP de 25 nm après le passage d’un certain volume de perméat et donc du colmatage de la membrane. En revanche, la filtration d’une suspension monodisperse de NP de 11 nm montre que ces dernières ne sont pas retenues. L’étude de la filtration de suspensions polydisperses de ces mêmes NP montre que lorsque les NP de petites tailles (25 nm et 11 nm) sont filtrées ensemble dans un ratio impliquant cinq fois plus de NP de grande taille (92 nm), des taux de rétention supérieurs à 80% en fonction de la PTM appliquée peuvent être atteints. L’importance des interactions électrostatiques et de la présence de polymères sur la rétention de NP de tailles très inférieures à celle des pores de la membrane de MF a également été démontré [18,104]. Toutefois, le colmatage de la membrane par des particules de taille inférieure ou proche de celle

des pores à l'origine de l'augmentation de la rétention des particules peut conduire à une importante baisse de productivité du procédé. Ainsi, le procédé de MF est souvent combiné à d'autres procédés de prétraitement qui auront pour but d'agréger avant la filtration sur membrane. La coagulation ou l'électrocoagulation sont donc des techniques utilisées en amont de la MF afin d'améliorer le rendement de ce procédé envers les NP [77].

#### **I.4.5.2. L'ultrafiltration**

Le seuil de coupure des membrane d'UF varie généralement entre 2 et 300 kDa, ce qui correspond à des tailles de pores comprises entre 1 et 100 nm. Guo et al. [106] ont montré, lors d'un test d'intégrité de membrane d'UF, que les nanoparticules magnétiques ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ayant une taille moyenne d'environ 35 nm peuvent être totalement retenues par des membranes fibres creuses de 150 kDa lors d'une filtration frontale ou tangentielle. Wu et al. [107] ont montré que des NP de tailles comprises entre 1,5 nm et 4,5 nm sont totalement retenues par des membranes planes de seuils de coupure allant de 1 kDa à 10 kDa sous une PTM de 2 bar. Ces NP ne seront en revanche pas totalement retenues par des membranes de 30 kDa sous cette même pression. L'importance des conditions opératoires a été mise en avant par plusieurs études montrant notamment l'augmentation du taux de rétention des NP par les membranes d'UF en présence de sels [87, 108]. Surawanvijit et al.[109] ont montré qu'avec un ajustement de pH optimal et un traitement par coagulation/décantation avant ultrafiltration, l'efficacité de rétention de NP d'oxyde de métal peut atteindre 100%.

#### **I.4.5.3. La nanofiltration**

Le seuil de coupure des membranes de NF est généralement compris entre 250 et 2000 Da, pour une taille de pore d'environ 0,1 - 1 nm. La nanofiltration est un procédé qui nécessite une pression de filtration plus importante que la MF et l'UF mais qui semble offrir une réelle capacité de rétention des NP. En effet, ce faible seuil de coupure permet la rétention de sels dissous et semble donc assurer la rétention des NP. Une étude récente [110] s'est focalisée sur l'utilisation de la NF pour éliminer des NP d'argent et de l'argent dissous libéré par les NP dans les eaux en fonction de certaines conditions opératoires telles que la force ionique ou la présence de MON. Il en ressort que les NP d'argent ont été complètement éliminées et que l'argent dissous a pu être éliminé à plus de 92% pour les eaux étudiées et les membranes testées. Peu d'études traitent du potentiel de rétention des NP par les membranes de NF. Il semblerait en

effet que l’axe de recherche préférentiellement traité dans le domaine de la NF depuis quelques années soit la production de membranes de NF avec des nanomatériaux [111] qui permettraient d’augmenter l’efficacité des membranes (perméabilité à l’eau, sélectivité, stabilité mécanique / thermique, propriétés anti-encrassement).

Le Tableau I-6 dresse un récapitulatif des procédés utilisés pour l’élimination ou la rétention des NP dans la chaîne de production d’eau potable et met en avant leurs avantages, limites et les facteurs influençant l’efficacité du procédé.

Tableau I-6 : Procédés d’élimination ou de rétention des NP [77]

Procédés	Avantages	Limitations	Facteurs affectant l’efficacité d’élimination
<b>Coagulation Floculation Décantation</b>	Opération rapide Opération simple	Grande quantité de coagulant nécessaire Volume de boues récupéré important	pH Alcalinité MON Type de coagulant et dosage
<b>Flottation</b>	Opération rapide Faible encombrement Flexibilité d’application	Faible probabilité de collision bulle-particules Grandes quantités d’additifs nécessaires	Taille des bulles et qualité, hydrophobie des bulles et des particules, activateur et collectionneur
<b>Filtration granulaire</b>	Rentabilité élevée	Elimination incomplète Efficacité dépendante des efficacités des autres techniques de traitement	Conditions d’écoulement, milieu granulaire, propriétés de la solution
<b>Ozonation</b>	Modification de la matrice pouvant affecter les interactions électrostatiques ou les tendances d’agrégation ou de dispersion des NP conduisant à l’augmentation ou la diminution de l’efficacité du procédé		MON
<b>MF</b>	Opération simple Bonne efficacité	Prétraitements nécessaires afin de limiter le colmatage Taille de pores supérieure à la taille des NP	Propriétés des membranes Pression transmembranaire Temps de filtration Mode de filtration Débit Propriétés de la suspension d’alimentation
<b>UF</b>	Opération simple Bonne efficacité	Prétraitements nécessaires afin de limiter le colmatage Taille de pores proche de celle des NP → colmatage en profondeur	
<b>NF</b>	Opération simple Bonne efficacité Taille de pores < à celle des NP	Prétraitements important nécessaires afin de limiter le colmatage Coût plus important que MF et UF	

Il est difficile de clairement identifier l'efficacité d'une chaîne de production d'eau potable vis-à-vis de la rétention des NP. En effet, plusieurs procédés utilisés dans les chaînes classiques présentent des potentiels de rétention intéressants vis-à-vis des NP mais leur efficacité de rétention ou d'élimination dépend d'un grand nombre de paramètres et notamment de la composition des NP et des étapes de prétraitement pouvant les précéder. Sur une filière classique de production d'eau potable, le pourcentage d'élimination des NP peut varier de 20 à plus de 97%.

Il a été montré que la composition chimique du milieu aqueux dans lequel sont dispersées les NP possède une influence notable sur le comportement des NP. Ainsi, il est important d'évaluer le potentiel de rétention des NP à leur état le plus simple avant de déterminer l'influence des différents paramètres physicochimiques de l'eau sur cette rétention (création d'agrégat ou fixation sur de la MON augmentant l'efficacité des procédés). Les procédés membranaires ont été mis en avant pour la rétention des NP. Les membranes de MF possèdent une taille de pore légèrement plus grande que celle des NP. Ces dernières peuvent toutefois être retenues comme l'ont montré de nombreuses études. Cependant, cette rétention sera essentiellement réalisée dans le matériau membranaire, du moins pendant les premières étapes de filtration, conduisant à un colmatage souvent irréversible des membranes. La NF, dont la taille des pores est de l'ordre du nanomètre, présente une configuration capable de retenir les nanoparticules. Cependant les membranes de NF sont plus coûteuses et nécessitent une pression de filtration plus importante que les membranes d'UF, rendant ce procédé plus onéreux. Ainsi, les membranes d'UF semblent offrir de réelles opportunités quant à la rétention des NP dans une chaîne de production d'eau potable du fait de leurs tailles de pores proche de la taille des NP et de leur fonctionnement à basse pression. A travers la filtration de suspensions de NP de taille supérieure, proche et inférieure à celle des pores d'une membrane d'UF, ce travail aborde une question sociétale majeure : quel est le réel potentiel de rétention des NP des membranes d'UF utilisées en production d'eau potable ? A travers cette question, la position du colmatage par les NP est posée ainsi que son évolution en fonction du temps ou du facteur de concentration volumique puisque la filtration frontale est utilisée. La question sous-jacente de « gestion de procédé » sera : quel type de nettoyage est à préconiser (rétrolavage, lavage chimique) ?

## **I.5. Apport de la fluorescence dans la caractérisation des membranes**

Comme le montre le Tableau I-6, l'efficacité des procédés membranaires vis-à-vis des NP dépend des conditions opératoires appliquées mais également des propriétés intrinsèques des membranes. Il existe une grande diversité de membranes de filtration qui présentent des caractéristiques variées et se différencient par leur nature, leur structure et leur géométrie. De nombreuses méthodes de caractérisation sont utilisées afin d'obtenir l'ensemble des propriétés de la membrane, à l'échelle macroscopique comme microscopique. Le but principal de la caractérisation d'une membrane, au-delà de la vérification de son efficacité, est de mieux comprendre son fonctionnement en filtration (flux, sélectivité et taux de rétention) à partir de ses propriétés morphologiques. La caractérisation d'une membrane a donc pour but de renseigner sur l'intégrité de celle-ci, sur ses caractéristiques structurales et morphologiques, sur ses caractéristiques chimiques et, dans certains cas, d'anticiper l'établissement du colmatage au sein de celle-ci lors de son utilisation. En ce qui concerne la caractérisation de la structure membranaire, différentes techniques sont communément utilisées pour l'analyse telles que les techniques de déplacement [112, 113], les techniques de rétention de traceurs [114, 115] et les techniques microscopiques [112, 116, 117]. Depuis quelques années, la fluorescence apparaît comme un outil très efficace pour la caractérisation des membranes car elle permet de simplifier la visualisation et présente une fiabilité importante. En effet, plusieurs études rapportent une caractérisation des membranes à travers la caractérisation de leur morphologie [107, 118], de leur sélectivité [107], de la composition du colmatage et de son profil [26, 107, 119 – 121] et la réalisation de tests d'intégrité des membranes [122, 123] grâce à l'utilisation de la spectroscopie fluorescente ou encore de la microscopie fluorescente. Le phénomène de fluorescence est défini par la capacité d'une espèce à absorber de l'énergie, de la lumière à une certaine longueur d'onde, et à réémettre instantanément de la lumière à une autre longueur d'onde. Cette propriété permet de distinguer les éléments fluorescents des non fluorescents en fonction de la longueur d'onde réémise par l'espèce. Cette partie de l'étude bibliographique dresse un inventaire des diverses techniques utilisées dans la caractérisation des membranes et de leur colmatage, en appuyant sur l'apport de la fluorescence dans cette caractérisation.

### **I.5.1. Caractérisation de la morphologie des membranes**

Les propriétés structurales de la membrane lui confèrent sa perméabilité hydraulique et ses performances au niveau de la sélectivité (capacités de rétention, de concentration ou d’épuration). Un des points clés de la caractérisation est la taille des pores de la membrane qui permettra de déterminer, plus ou moins précisément, ses capacités et paramètres de fonctionnement. En effet, l’uniformité de la taille des pores d’une membrane est rarement parfaite, ainsi, ces techniques permettent d’évaluer une taille de pore maximale ou moyenne.

Trois techniques d’analyse sont généralement mises en avant pour la détermination des caractéristiques structurales et morphologiques des membranes : les techniques de déplacement, la microscopie et la rétention de traceurs. Ces techniques analytiques permettent d’obtenir des informations sur la taille des pores de la membrane, leur distribution et, dans certains cas, sur la rugosité de surface et la porosité du support. La fluorescence est utilisée depuis une dizaine d’années en microscopie et lors de l’étude de la rétention de traceurs.

#### **I.5.1.1. Techniques microscopiques**

Les techniques microscopiques sont largement utilisées dans la caractérisation des membranes car elles présentent un avantage certain : la visualisation immédiate de l’échantillon après sa préparation. Cependant, l’analyse microscopique, quelle que soit la microscopie utilisée, procure des informations sur une surface très restreinte de la membrane et une extrapolation des résultats peut être à l’origine d’erreurs d’interprétation si la représentativité de la zone scannée n’est pas bonne. Les différentes techniques microscopiques présentent chacune des avantages qui en font des techniques relativement fiables et précises, cependant, elles sont souvent réalisées en parallèle d’autres analyses complémentaires (déplacement de liquide, adsorption/désorption gazeuse, perméation gazeuse [124, 125]) permettant de confirmer les résultats obtenus. Parmi les méthodes microscopiques utilisées fréquemment, on distingue les microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET), les microscopies à champs proche (microscopie à effet tunnel et à force atomique). Plus récemment, des techniques microscopiques faisant intervenir la fluorescence ont été utilisées pour la caractérisation de la structure des membranes de filtration, notamment la microscopie confocale à balayage laser (MCBL). Dans cette étude, seules les techniques de microscopies électroniques et la MCBL ont été utilisées, c’est pourquoi l’état de l’art se focalisera sur ces techniques de caractérisation.

**1.5.1.1.1. Microscopies électroniques**

La microscopie électronique est basée sur les interactions électrons-matière. La matière doit donc être conductrice afin d’obtenir des informations sur la surface de la membrane. Ainsi, pour la MET comme pour la MEB, l’échantillon doit être recouvert d’un revêtement métallique, généralement de l’or, du platine, du palladium ou des alliages de ces métaux. De plus, les électrons sont freinés par les molécules gazeuses auxquelles ils sont confrontés, il est donc nécessaire de réaliser un vide important dans la colonne du microscope interdisant l’observation, à température ambiante, d’objets hydratés. De ce fait, pour l’observation de membranes, la microscopie électronique impose des techniques spécifiques de préparation des échantillons comme la déshydratation ou l’immobilisation de l’eau des échantillons par le froid. Le conditionnement de ces échantillons avant analyse exige un certain temps de préparation et peut être à l’origine d’une dégradation de la surface de la membrane et ainsi d’une détermination faussée des caractéristiques de celle-ci (taille des pores, répartition, porosité et rugosité de surface [118, 126]). Cependant, il est possible de conserver une bonne qualité de la membrane lors des analyses grâce à un conditionnement maîtrisé de celle-ci. Wyart et al. [127] ont montré qu’il est préférable d’utiliser la pulvérisation de métal que le dépôt sous vide pour le revêtement des échantillons d’une membrane polymère. En effet, dans le cas de la pulvérisation, l’effet thermique est non significatif. Toutefois, lors de l’utilisation d’un dispositif de revêtement métallique en utilisant l’évaporation sous vide, le dépôt est contrôlé mais un effet thermique entraîne la dégradation du polymère de la membrane. D’un autre côté, cette étude a prouvé qu’un revêtement métallique n’a aucun impact sur la détermination de la taille des pores d’une membrane en acétate de cellulose (seuil de coupure de 150kDa) entre 3 nm et 12 nm. Abdullah et al. [128] se sont, eux, intéressés à l’importance de la préparation des échantillons et des conditions d’imagerie lors de la caractérisation des membranes polymériques de microfiltration et d’ultrafiltration. Les échantillons de membranes ont été métallisés avec différents métaux – or, or-palladium ou iridium – d’épaisseurs différentes et les analyses microscopiques ont été conduites sous différents paramètres d’imagerie (détecteur, orientation de l’échantillon...). La taille et la forme des pores ainsi que la porosité des membranes ont été observées et il apparaît que chaque paramètre opératoire a une influence directe sur les images d’observation. Le revêtement à l’iridium permet néanmoins de minimiser les effets des variations des autres paramètres. Cette étude met en avant la complexité d’une comparaison de membranes basée sur des images obtenues au MEB du fait des grandes variations des conditions d’analyses dans les différentes publications.

Malgré les inconvénients des MET et MEB, ces techniques restent utilisées dans la caractérisation de la structure des membranes car elles présentent toutes les deux de hautes résolutions, respectivement 5nm et 10nm dans des conditions parfaites d’analyse qui permettent d’observer les modifications générales de morphologie des membranes. A titre d’exemple, Qin et al. ont observé l’évolution de la morphologie des membranes en acétate de cellulose [129] et en PSf/PVP [130] après un contact avec des solutions de lavage. Wyart et al. [127] ont également utilisé la MEB haute résolution (MEBHR) pour l’étude du vieillissement des membranes, montrant qu’il est possible de relier la perte de perméabilité d’une membrane à une diminution du nombre de pores. La MEB est donc un bon outil pour la caractérisation de la structure de la membrane et sa résolution peut permettre, dans des cas de pré-traitement de la membrane et des conditions d’analyse optimaux, l’observation directe de pores de membranes d’ultrafiltration [127].

#### **I.5.1.1.2. Microscopie confocale à balayage laser**

La microscopie confocale à balayage laser (MCBL) est une technique microscopique récente qui offre de réelles opportunités pour la caractérisation de la morphologie des membranes. Elle peut être utilisée en mode réflectif ou en mode fluorescence permettant d’identifier certains composés marqués. Comme pour les autres techniques microscopiques, la MCBL permet la visualisation directe de la surface membranaire. De plus, cette technique permet l’analyse de matériaux non conducteurs contrairement à la MEB et la MET.

Un avantage incontestable de la MCBL est qu’elle permet de réaliser une analyse optique d’un échantillon en profondeur de manière non invasive. Les images obtenues peuvent être réassemblées pour créer une représentation en 3D de l’échantillon analysé [107]. Il est donc possible de visualiser la surface de la membrane et/ou son support sans destruction de l’échantillon [118]. Ainsi, Bonilla et al. [131] mettent en avant le fait qu’il est possible de visualiser des défauts internes de la membrane par MCBL qu’il serait impossible de détecter par MEB. La profondeur de pénétration dans l’échantillon reste limitée, cette limite est cependant mal définie et dépendra de l’échantillon étudié et des réglages d’analyses appliqués. Marroquin et al. [118] répertorient différentes études dont les profondeurs de scan des échantillons varient entre 4  $\mu\text{m}$  et 60  $\mu\text{m}$  alors que Charcosset et Bernengo [132] rapportent que les images obtenues en-dessous de 10  $\mu\text{m}$  (et dans certains cas en-dessous de 4  $\mu\text{m}$ ) sont nettement dégradées. L’épaisseur de la couche sélective d’une membrane, la peau, est généralement comprise entre 10 nm et 100  $\mu\text{m}$  (épaisseur allant de 10nm à 100nm pour les

membranes d'osmose inverse et de nanofiltration, comprise entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 55  $\mu\text{m}$  pour les membranes d'ultrafiltration et pouvant aller de 1  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$  pour les membranes de microfiltration [77, 133]). Ainsi, mis à part pour les membranes de microfiltration, la microscopie confocale à balayage laser permettra généralement d'identifier la peau de la membrane et tout ou partie de son support.

Bien qu'aucun pré-traitement de l'échantillon ne soit nécessaire, Charcosset et al. [134] ont étudié l'influence de différentes préparations d'échantillons de membranes de microfiltration en nitrate de cellulose/ acétate de cellulose et en nylon renforcé avant leur analyse au MCBL en mode réfléchif. Ainsi, ces membranes microporeuses ont été analysées dans leur état sec, hydraté, ou immergées dans du glycérol ou de l'huile. Cette étude a permis de : i) caractériser les membranes analysées au niveau de leur structure jusqu'à 60  $\mu\text{m}$  de profondeur (il apparaît que la membrane en nylon présente des pores dont le diamètre est plus important en surface que dans la membrane), ii) mettre en avant la bonne corrélation entre les résultats au MCBL et ceux obtenus par MEB avec l'échantillon recouvert d'un alliage or/palladium, iii) montrer une bonne corrélation entre les résultats obtenus dans un état sec ou hydraté, iv) mettre en avant le fait que l'imagerie MCBL peut être améliorée grâce à une bonne sélection d'un milieu d'immersion de l'échantillon (glycérol, huile).

Jusqu'à présent, peu d'études ont été répertoriées pour la caractérisation de la morphologie des membranes par MCBL. Un inconvénient majeur rencontré est sa résolution, limitée à 200 nm maximum contre 10 nm et 5 nm respectivement pour la MEB et la MET. Cependant, les études réalisées ont montrées qu'il était possible de visualiser la microstructure de membranes de matériaux variés, d'estimer, dans certains cas, la porosité de la membrane tant pour sa surface que sur toute son épaisseur [118] et de délimiter précisément les différentes couches composant une membrane par différences de densités de la peau et du support. Le Tableau I-7 résume les études qui ont été menées grâce à la MCBL pour caractériser la structure des membranes de microfiltration. Il en ressort que cette technique microscopique, généralement couplée à la MEB permet de déterminer avec précision la porosité et rugosité des membranes planes de MF en mode fluorescent et réfléchif.

Tableau I-7 : Utilisation de la MCBL pour la caractérisation structurale des membranes

Auteurs	Application du MCBL	Mode	Gamme de membrane	Géométrie de membrane analysée	Matériau membranaire	Taille de pores	Technique d'analyse complémentaires
Marroquin et al. [118]	Analyse de la section transversale de la membrane Caractérisation qualitative et quantitative de la morphologie de membranes microporeuses symétriques et asymétriques Détermination de la porosité de la membrane	Fluorescent	MF	Plane	Nitrate de cellulose Acétate de cellulose	De 0,22 µm à 8,0 µm	-
			MF	Plane	Polyethersulfone	0,65 µm	-
Charcosset et Bernengo [132]	Analyse de la membrane sur 10 µm de profondeur Caractérisation de la morphologie en profondeur	Réflectif	MF	Plane	Polyfluorure de vinylidène	0,5 µm	MEB
			MF	Plane	Acétate de cellulose	1,2 µm	
			MF	Plane	Polycarbonate	5 µm	
Charcosset et al. [134]	Analyse des membranes dans différents conditionnements Détermination de la taille des pores en fonction de la profondeur dans la membrane Délimitation de la morphologie de la membrane	Réflectif	MF	Plane	Nitrate de cellulose Acétate de cellulose	1,2 µm	MEB
			MF	Plane	Nylon renforcé	0,45 µm	
Snyder et al. [120]	Détermination de la morphologie, de la microstructure et de la poly cristallinité de membranes synthétisées à différentes températures	Fluorescent	MF	Plane	Zéolite NaX	24 nm, 89 nm, 97 nm	MEB
Bonilla et al. [131]	Analyse de la microstructure de membrane en zéolite Observation 3D du réseau de grains cristallins composant la membrane	Fluorescent	MF	Plane	Zéolite inorganique	NC	MEB
Yan et al. [135]	Analyse de membranes modifiées par ajout d'alumine Morphologie et structure de surface, rugosité, porosité de surface et distribution de particules d'alumine Comparaison avec des membranes modifiées / non modifiées	Fluorescent Réflectif	MF	NC	Polyfluorure de vinylidène	10 à 60 µm	-

### **I.5.1.2. Rétention de traceurs**

La méthode de rétention de traceurs est une technique commune dans la caractérisation structurale des membranes. En effet, la filtration de composés de nature, de forme et de tailles connues permet de remonter, grâce à la rétention présentée par la membrane, à son seuil de coupure. La taille de pores moyenne peut donc être estimée, dans le où il n’y aurait pas d’interaction traceur-membrane qui serait à l’origine d’une rétention amplifiée. Elle donne une information directe sur la sélectivité des membranes dans des conditions qui sont proches de celles de fonctionnement (membrane humide). Cependant, la filtration de composés traceurs est inévitablement à l’origine de l’apparition d’un colmatage à la surface ou dans les pores de la membrane du fait de leur rétention. Le choix des traceurs doit être judicieux, en effet, ils doivent présenter peu d’interactions avec le matériau de la membrane ; ils doivent être de masse molaire ou de taille définie et il faut qu’ils puissent être dosés facilement et même à faible dose. Le principe consiste à filtrer des solutions contenant des traceurs d’une même famille mais de tailles différentes pour évaluer leur taux de rétention. Les solutions contenant les traceurs sont généralement réalisées avec des solvants homogènes afin de garantir que les résultats obtenus sont directement liés au comportement des traceurs et non à des phénomènes d’agglomération. Généralement, des polymères de synthèse comme les dextrans ou les polyéthylène glycols sont utilisés comme traceurs [117] car ils présentent peu d’interactions avec le matériau membranaire bien qu’ils ne soient pas totalement inertes. Des protéines comme la  $\alpha$ -lactalbumine, la  $\beta$ -lactoglobuline et la sérum albumine sont également souvent utilisées. Il faut effectivement limiter les interactions traceurs-membrane car celles-ci seraient à l’origine de dépôt et donc d’un colmatage de la membrane entraînant des modifications de propriétés de filtration. De plus, la rétention des particules peut se faire par effet stérique mais elle peut également se faire par effet de charge et diffusion. En 2004, Mulherkar et van Reis [136] présentent une méthode simple et rapide, mettant en jeu la fluorescence, pour caractériser les membranes d’ultrafiltration grâce à l’utilisation de dextrans fluorescents. Ils mettent en avant le fait que le dosage des dextrans grâce à leur indice de réfraction présente des limites de sensibilité qui sont trop importantes par rapport à l’exigence de la détermination d’une sélectivité souhaitée. Des dextrans fluorescents neutres et chargés (dextrans marqués par FITC (isothiocyanate de fluorescéine) et dextrans marqués par TRITC-DEAE (Tetra méthyl rhodamine isothiocyanate diethyl-amino-ethyl)), chacun de tailles moléculaires de 10, 110 and 800 kDa, sont donc filtrés sur des membranes en cellulose régénérée, neutres et chargées, possédant un seuil de coupure de 100, 300 et 1000 kDa. Des échantillons d’alimentation et de

filtrat sont analysés par HPLC avec un détecteur fluorescent suivi d'un détecteur à indice de réfraction en série permettant de quantifier les dextrans. En effet, le temps d'éluion des différents dextrans peut être relié à la taille des composés, en tenant compte de leur charge. Ainsi, il est possible de clairement identifier la qualité et la quantité de dextrans composant l'alimentation et le perméat grâce à l'HPLC. Il en ressort que cette technique permet de déterminer le seuil de coupure de la membrane mais également l'influence de la charge de cette dernière sur la rétention de particules chargées. Yang et al. [137] ont filtré des sphères polymériques fluorescentes de tailles de 61, 99 et 330 nm (tailles humides) sur des membranes en polycarbonate de taille de pores de 200 et 400 nm. Les flux sont analysés par spectrofluorométrie. Ces simples expériences de filtration permettent d'obtenir la taille de pores présentée par la membrane ainsi que d'éventuels défauts de pores plus larges. La filtration de traceurs sélectionnés peut également être couplée à de la microscopie pour caractériser la structure des membranes. En effet, mis à part le fait que la rétention des molécules permet de déterminer le seuil de coupure de la membrane, la filtration de nanoparticules identifiables se déposant dans les cavités des membranes puis l'analyse de ces dernières au microscope permet de visualiser la microstructure de la membrane. Ainsi, de nombreuses études utilisent ce protocole pour caractériser la morphologie des membranes de filtration. A titre d'exemple, Hao et al. [138] ont mis en œuvre la filtration de protéines marquées par fluorescence sur des membranes d'ultrafiltration fibres creuses en polyethersulfone de seuil de coupure de 10, 30, 150 et 300kDa. Le couplage de la filtration de traceurs et de l'analyse au microscope fluorescent des membranes après filtration (Figure I-15), a permis de mettre en avant les différences de densité de ces dernières. Pour la membrane de 30 kDa, la partie interne (0 - 70  $\mu$ m) de la section transversale de la membrane fluoresçait légèrement plus que la partie externe, il en ressort que la membrane étudiée présentait une partie plus dense dans sa couche interne par rapport à la partie externe de la fibre. Pour celle de 150 kDa, l'accumulation de protéines fluorescentes était plus importante sur les deux surfaces, interne et externe, de la membrane montrant que la densité était légèrement plus importante aux surfaces de la membrane. Enfin, pour la membrane de 300 kDa, le profil de fluorescence présente un plateau puis un pic aigu pour l'extérieur de la membrane. La structure de la membrane est donc homogène à l'intérieur puis présente une structure plus dense sur la surface externe. Les résultats obtenus ont été comparés aux images de coupe transversale des membranes obtenues par MEB, il en ressort que les résultats concernant la structure de la membrane concordent, montrant la fiabilité de l'utilisation de la fluorescence dans la caractérisation de la morphologie des membranes.

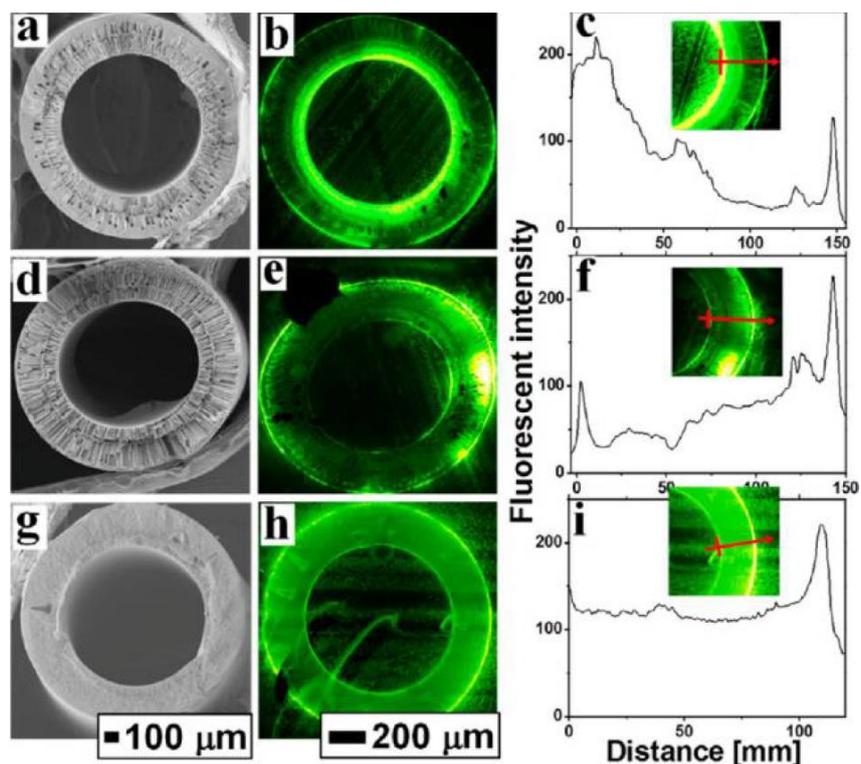


Figure I-15 : Imagerie en microscopie à balayage à émission de champ (a,d,g), au microscope fluorescent après filtration d’une solution à 50 ppm de BSA marquée par FITC pendant 2h (b,e,h) et profil de répartition des composés fluorescents retenus (c,f,i) pour des membranes fibres creuses de seuils de coupure 30kDa (a,b,c), 150kDa (d,e,f) et 300kDa (g,h,i) [138]

## I.5.2. Caractérisation du colmatage des membranes

Le colmatage des membranes est un frein majeur au développement de l’application des procédés membranaires. Il est à l’origine d’une diminution importante de la productivité des procédés de filtration, c’est pourquoi un large effort de recherche est dirigé vers la compréhension de ce phénomène [139–143] et sur les moyens de limiter son apparition [144–147]. La caractérisation du colmatage présente un réel intérêt car elle permet de mettre en avant les possibles interactions physiques ou chimiques entre les constituants de la solution à filtrer et la membrane. Le passage du fluide à travers la membrane peut s’accompagner de phénomènes d’accumulation, d’attachement (liaisons ou fixations) ou d’adsorption des composés à la surface ou dans les pores de la membrane. L’utilisation de la fluorescence a permis, dans certains cas, d’identifier les composés responsables du colmatage des membranes (réversible ou irréversible) et, dans d’autres cas, de confirmer les modèles de colmatage en étudiant le profil de pénétration de composés dans la membrane.

### I.5.2.1. Identification des composés colmatant

La filtration de composés connus qui émettront des signaux attendus et permettront leur identification individuelle peut être réalisée afin de déterminer le rôle de chacun des composés dans le colmatage qui s'établit lors de la filtration. Grâce à la fluorescence, cette identification peut être réalisée [148]. Spettmann et al. [149] ont réalisé l'ultrafiltration frontale d'une solution contenant des composés colmatants modèles, tous marqués par différents traceurs fluorescents. Ils ont utilisé comme modèles pour les bio-colmatants des cellules bactériennes (*Pseudomonas fluorescens*), de l'argile synthétique pour simuler le colmatage inorganique et des polysaccharides (dextranes) et des microsphères de polystyrène carboxylate modifiées comme substitution aux colmatants organiques. L'analyse des images a permis la représentation d'ensemble du colmatage établi dans la membrane puis une identification individuelle de chaque composé a été réalisée et a permis de les localiser et d'en déduire leur participation au colmatage. Ainsi, les résultats montrent que les dextranes (2000 kDa) ont formé une couche de type « gel » dans laquelle une fraction importante de cellules bactériennes et de microsphères a été piégée. Des microsphères ont également été localisées uniformément dans la profondeur de la membrane alors que les cellules bactériennes ont été principalement stoppées à proximité de la surface de la membrane.

Le Tableau I-8 répertorie les études ayant utilisé la microscopie confocale à balayage laser pour l'identification de la rétention de traceurs fluorescents et ainsi déterminer la participation de ces particules au colmatage des membranes.

Tableau I-8 : Utilisation de la MCBL dans la caractérisation du colmatage des membranes organique de microfiltration et d'ultrafiltration

Auteurs	Procédé	Géométrie de membrane	Matériau membranaire	Taille de pores / Seuil de coupure	Eléments fluorescents	Expérimentations menées	Résultats obtenus
Bjørkøy et Fiksdal [150]	MF	Fibre creuse	Polyethersulphone (PES)	0,2 µm	Biofilms	Filtration d'eau récupérée après biofiltration de MON	Composition, épaisseur, volume de biomasse, porosité et rugosité des biofilms responsables du colmatage
Zator et al. [151]	MF	Plane	A : Esters mixtes B : polycarbonate	A : 0,45 µm B : 0,40 µm	Protéines et dextrans	Filtration de mélanges protéines / dextrans marqués par fluorescence	L'addition de marqueurs fluorescents réduit la surface de pores colmatés, en particulier pour les membranes avec une porosité de surface élevée
Wu et al. [107]	UF	Plane	Cellulose régénérée	1 kDa 5 kDa 10 kDa 30 kDa 100 kDa	Quantum Dots de Tellurure de Cadmuim	Filtration de suspension d'eau ultrapure/NP fluorescentes	Profils de pénétration des NP sur/dans la membrane. Identification des modèles de colmatage s'opérant pendant la filtration par données macroscopiques et imagerie MCBL
Vanysacker et al. [152]	MF	Plane	PVDF	-	Souches bactériennes fluorescentes	Etude du colmatage bactérien par des <i>Pseudomonas aeruginosa</i> marquées par fluorescence	Observation directe du colmatage biologique par MCBL et identification des mécanismes agissant lors du colmatage : adsorption / dépôt.
Spettmann et al. [149]	UF	Plane	PES	150kDa	Bactéries modèles marquées par fluorescence	Filtration de solutions contenant trois composés colmatants modèles	Identification et localisation des trois composés marqués par fluorescence dans le colmatage de la membrane. Evaluation de l'efficacité des nettoyages de la membrane par MCBL
Ferrando et al. [121]	MF	NC	Polycarbonate	0,22 µm 0,8 µm	Protéines, BSA et ovalbumines marquées par fluorescence	Filtration de solution de protéines, solutions simples et binaires de BSA et d'ovalbumines marquées par fluorescence	Visualisation d'un colmatage interne. Identification de l'ovalbumine comme composés beaucoup plus colmatant que le BSA en solution individuelle ou binaire. Reconstruction tridimensionnelle des images du MCBL fournissant des informations sur la localisation du colmatage par les protéines
Marroquin et al. [153]	MF	Plane	PES	0,65 µm	Protéines et polysaccharides marqué par fluorescence	Filtration de solutions individuelle ou binaire de protéines et/ou polysaccharides : solution de caséine et dextrans marqués par fluorescence.	Localisation, identification et caractérisation du colmatage par MCBL en coupe transversale sur toute l'épaisseur de la membrane. Adsorption des composés colmatants au matériau membranaire. Limitation du colmatage de la surface membranaire par les polysaccharides par la présence de protéines en solution du fait de l'association entre ces composants.
Marroquin et al. [118]	MF	Plane	A : Nitrate de cellulose / Acétate de cellulose B : PES assymétrique	A : 0,22 0,45 0,65 0,80 1,2 3,0 5,0 8,0 µm B : 0,65 µm	Protéines, polyphénols et polysaccharides	Filtration de solution contenant des composés naturels et d'autres marqués par fluorescence. Filtration de mélanges.	Visualisation en profondeur du colmatage des membranes par MCBL. Informations quantitatives sur les masses de protéines et de polysaccharides déposées sur toute l'épaisseur de la membrane. Corrélation entre les mécanismes de colmatage définit grâce à l'étude de flux (modèles d'Hermia) et les images du MCBL.
Henry et Brant [154]	MF	A : Plane B : Fibre creuse	Polypropylène	0,2 µm	NP de C60 fluorescentes, colloïdes et polystyrène carboxylé de 50 nm	Filtration de suspension de NP de C60 fluorescentes, colloïdes et nano sphères de polystyrène carboxylé de 50 nm.	Etude des propriétés du gâteau de NP C60 par MCBL. Colmatage en profondeur simultanément à la formation de gâteau pendant les étapes initiales de la filtration. Interactions entre solutés plus importantes que les interactions membrane-soluté.
Hao et al. [138]	UF	Fibre creuse	PES	10 kDa 30 kDa 150 kDa 300 kDa	BSA, caséine et lysozyme marqués par fluorescence	Filtration de solution de BSA (67kDa), caséine (19 à 25 kDa) et lysozyme (14,8 kDa), marqués par fluorescence.	Colmatages internes des trois différentes protéines modèles entraînant une réduction du flux de perméat proche. Profils de pénétration des protéines et nettoyage des membranes visualisés par MCBL.

### **I.5.2.2. Établissement des profils de colmatage grâce à la fluorescence**

L’analyse des membranes après filtration de solution mettant en jeu des composés fluorescents est utilisée pour visualiser l’état de la membrane, la répartition des composés sur ou dans la membrane et confirmer les modèles de colmatage avancés par la mesure de flux de perméat. Il est effectivement possible grâce à la microscopie fluorescente, de distinguer la membrane, analysée en mode réflectif, des composés colmatants analysés en mode fluorescent. L’analyse des membranes après filtration permet également d’observer de manière directe la profondeur à laquelle les composés sont stoppés dans la membrane et donc de caractériser partiellement la structure de celle-ci.

La microscopie confocale permet d’analyser la membrane en profondeur et de manière non invasive. Wu et al. [107] ont étudié le colmatage de membranes d’ultrafiltration par des nanoparticules de CdTe (quantum dots QD). Les membranes étudiées présentaient des seuils de coupure de 1, 5, 10, 30 et 100 kDa (des tailles de pores estimées respectivement à 1,58 nm, 3,72 nm, 5,37 nm, 9,61 nm et 18,20 nm) et les suspensions filtrées contenaient individuellement des nanoparticules de 1,53 nm, 2,20 nm, 3,24 nm, 3,75 nm et 4,50 nm. Les analyses des membranes colmatées au microscope confocal ont permis de réaliser les profils de pénétration de ces NP sur ou dans la membrane. Les images montrent clairement la répartition des NP fluorescentes dans la profondeur de la membrane. Lors d’une filtration sur une membrane de 100 kDa (taille de pores de 18,20 nm) sous 0,6 bar, la majorité des NP de tailles de 1,5 nm à 4,5 nm ont été stoppées sur une profondeur de 20  $\mu\text{m}$  dans la membrane. La taille des pores de la membrane étant nettement supérieure à celles des NP, cela traduit un phénomène d’adsorption des NP à la membrane ou un colmatage interne de la membrane. En revanche, les images obtenues au microscope confocal après la filtration sous 2 bar des suspensions de chacune des tailles de NP sur des membranes de 1 kDa, montre clairement une rétention des particules à la surface de la membrane confirmant le blocage standard des pores et la formation de gâteau déterminés par la mesure du flux de perméat. L’utilisation de la fluorescence est donc un moyen simple et efficace de confirmer les modèles de colmatage obtenus par observation du flux de perméat. L’imagerie obtenue par MCBL, que ce soit sur des membranes planes ou sur des fibres creuses, donne accès au profil de pénétration des particules fluorescentes dans la membrane et des logiciels de reconstruction 3D tel qu’ImageJ permettent de visualiser de manière claire la localisation des composés colmatants.

### **I.5.2.3. Efficacité des lavages**

Il a déjà été mentionné que les études réalisées sur l'identification des composés colmatants de la MON permettent de mettre en avant la participation de certaines espèces au colmatage réversible ou irréversible. La microscopie fluorescente permet de visualiser les efficacités de lavage. En effet, lorsque la membrane va être colmatée par un agent fluorescent, un nettoyage parfait devrait éliminer toute trace de fluorescence à l'intérieur de cette dernière. Il est alors possible, de cette manière, de déterminer quelle fraction du colmatage représente la partie réversible et laquelle, persistante après lavage, représente le colmatage réversible. Zator et al. [155] ont par exemple quantifié, grâce à l'utilisation du MCBL, la quantité de protéines et de dextrans restant à la surface et dans la membrane de filtration après différents cycles de lavage. Spettmann et al. [149] ont, quant à eux, focalisé leur étude sur le nettoyage de membranes par différents agents de lavage. La différence de perméabilité entre les filtrations initiale et finale traduisait le colmatage de la membrane. Après lavage, l'efficacité de ce dernier a pu être évaluée et l'analyse de la membrane au MCBL a été réalisée. L'imagerie MCBL a permis de visualiser les membranes après lavage et de localiser le colmatage persistant. Les résultats ont montré que les différents agents de nettoyage utilisés n'agissent pas sur les mêmes parties colmatées de la membrane.

### **I.5.3. Test d'intégrité des membranes**

Il a été démontré que la fluorescence peut également être utilisée comme moyen efficace et fiable pour tester l'intégrité des membranes de filtration. En effet, Choi et al. [122] ont montré qu'il était possible de relier la quantité de particules fluorescentes récupérées dans le perméat à la surface endommagée de la membrane. Lors de leur étude, des microparticules de silice fluorescentes de 0,5  $\mu\text{m}$  et 0,7  $\mu\text{m}$  ont été utilisées pour tester l'intégrité de membranes de microfiltration présentant une taille de pores de 0,25  $\mu\text{m}$  de diamètre. La membrane a été volontairement endommagée en maîtrisant la taille des trous créés. La récupération des particules contenues par le perméat grâce à sa filtration sur filtre GF/C de 0,45  $\mu\text{m}$  puis l'analyse de ces particules sous lampe UV et son imagerie fluorescente a permis d'estimer la masse de particules ayant traversé la membrane.

#### I.5.4. Précautions à prendre avec la fluorescence

Bien que la fluorescence soit un moyen efficace et fiable pour caractériser les membranes de filtration, il est important de prendre quelques précautions par rapport à l'utilisation de cette dernière. En effet, certains paramètres peuvent influencer l'intensité de celle-ci et ainsi conduire à des erreurs d'interprétation. Le **pH** d'une solution peut jouer un rôle sur la forme chimique des fluorophores. Lorsqu'un fluorophore est en milieu acide, il est sous forme protonée alors qu'il est sous forme déprotonée en milieu basique. Les énergies moléculaires présentées par les fluorophores dans ces deux milieux seront donc différentes conduisant à des spectres d'absorbance et de fluorescence différents. Une variation de pH entraîne donc une quantification faussée de l'espèce ciblée, il est donc important de préciser à quel pH les mesures sont réalisées. La **température** joue un rôle sur le mouvement moléculaire. Les collisions entre les molécules augmentent avec la température et pourraient donc être à l'origine d'une diminution de la fluorescence émise par celles-ci. Elle peut également être à l'origine de phénomènes de quenching, phénomène d'atténuation de la fluorescence dû aux mouvements vibrationnels internes favorisant la conversion interne non-radiative. La température doit donc être stable afin d'obtenir des résultats de fluorescence fiables. Le **solvant** présente également le risque d'influencer la fluorescence. En effet, les molécules d'eau peuvent être à l'origine de la diffusion élastique de Rayleigh et de la diffusion inélastique de Raman. Ces phénomènes peuvent entraîner une modification importante des spectres de fluorescence d'espèces. Il est également important de mentionner que les molécules d'eau présentent une absorbance pour des longueurs d'onde d'excitation inférieures à 250nm. La diminution de la polarité d'un milieu augmente l'intensité de la fluorescence. L'absorbance maximale présentée par une espèce sera donc décalée vers l'UV si la polarité de la solution diminue. La présence d'**impuretés** dans un solvant peut être à l'origine d'une augmentation de la fluorescence. Ainsi, la composition du solvant utilisé doit être maintenue constante et sa fluorescence initiale doit être déterminée afin de ne pas fausser les analyses de fluorescence réalisées. Certains composés, appelés quenchers, diminuent l'intensité et/ou le temps de fluorescence car ils contribuent à la désexcitation des molécules fluorescentes. A titre d'exemple, l'oxygène, les nitrates et certains métaux peuvent jouer ce rôle. Il est donc important d'être informé de la présence de ces composés dans le milieu analysé afin d'évaluer leur influence sur les signaux de fluorescence émis. L'**exposition aux UV** ou à des oxydants par exemple peut entraîner une réaction de photolyse. Ce phénomène se produit à partir des molécules excitées par des photons et est à l'origine d'une diminution de l'intensité de fluorescence dans le temps. C'est ce que l'on appelle la photo-dégradation ou

photoblanchiment. Ce phénomène peut être limité voire évité en prenant certaines précautions comme le stockage des échantillons à l’obscurité, un dégazage à l’azote de l’échantillon pour éliminer l’oxygène présent. L’intensité de fluorescence peut être modifiée par la présence de **groupements auxochromes**. Ce sont des groupements fonctionnels n’absorbant pas la longueur d’onde d’excitation mais dont la proximité avec un fluorophore modifie les propriétés optiques de celui-ci. Les électrons non partagés des groupes auxochromes peuvent se coupler aux chromophores et ainsi influencer la réponse des fluorophores aux longueurs d’ondes d’excitation. Enfin, dans le cas de la filtration membranaire, l’utilisation de marqueurs fluorescents sur des particules peut engendrer une modification de leur comportement vis-à-vis de la membrane. En effet, Zator et al. [151] ont montré que l’application de marqueurs avait une influence importante, en particulier pour les membranes avec une porosité de surface élevée, sur le colmatage de la membrane du fait de la modification des caractéristiques physico-chimiques des composés (taille moléculaire et charge relative) pouvant affecter son comportement au niveau du colmatage. De même, la substitution de certains composés à des traceurs fluorescents peut être à l’origine d’erreurs. En raison de ces différences, même très faibles, de taille, de forme et des charges de surface, les traceurs doivent être utilisés avec précaution comme le démontrent Pontius et al. [123] en utilisant des microsphères fluorescentes pour illustrer des virions.

Les méthodes de caractérisation de la structure et du colmatage des membranes faisant intervenir la fluorescence permettent d’obtenir de nombreuses informations de manière non invasive. La fluorescence est un outil de plus en plus utilisé dans la caractérisation des membranes de filtration car elle permet de cibler les informations souhaitées. Elle agit comme un agent de contraste qui permet une identification directe, fiable et simplifiée des composés d’intérêt. L’utilisation de la fluorescence permet donc d’obtenir des informations qualitatives sur la morphologie d’une membrane à travers les différences de densité qu’elle présente, la détermination de rugosité de surface et la taille des pores grâce à la filtration de traceurs fluorescents suivie, ou non, de l’analyse microscopique de la membrane. L’utilisation de traceurs définis permet également de considérer les effets de charges pouvant avoir lieu entre les solutés et la membrane et peut servir de test d’intégrité des membranes. La MCBL rend possible l’identification des composés colmatants en fonction de leur fluorescence et permet l’obtention de profils de colmatage dans la profondeur de la membrane. Malgré sa faible résolution, trop faible pour visualiser la taille des pores d’une membrane d’ultrafiltration, la MCBL offre de réelles opportunités pour la caractérisation de la structure des membranes et du colmatage. En effet, cette technique permet de visualiser clairement et de manière non invasive la localisation des particules colmatantes (à la surface de la membrane et/ou en profondeur) et ainsi de recréer les profils de pénétration des composés colmatants dans la membrane. Bien que la fluorescence doive être utilisée avec précaution car son intensité dépend d’un certain nombre de paramètres d’analyse, elle reste un outil fiable, simple à manipuler et prometteur dans le domaine de la caractérisation des membranes de filtration.

## **I.6. Positionnement des travaux de thèse par rapport à la recherche existante**

Le travail de recherche présenté dans cette thèse aborde deux verrous scientifiques distincts. Le premier est la question sociétale de la probable présence de NP dans l'eau potable distribuée. Comme il a été démontré dans ce chapitre d'état de l'art, la recherche concernant la rétention des NP par les membranes d'ultrafiltration est déjà développée [106, 107]. Ces études présentent l'UF comme un procédé prometteur pour la rétention des NP considérant des membranes de seuils de coupure et de géométries différentes. Pour limiter la casse des fibres creuses, de nouvelles fibres creuses multicanaux sont maintenant installées ; le choix de membrane s'est donc naturellement porté sur ces fibres creuses. Ainsi leur efficacité vis-à-vis de NP de tailles supérieures, proches ou inférieures à celle de ses pores a pu être déterminée. Des travaux précédents ont montré que la rétention, l'établissement du colmatage et sa localisation dépendent des conditions opératoires appliquées pendant la filtration [107, 108]. C'est pourquoi les conditions opératoires de pression, de mode de filtration et de facteur de concentration sont identiques à celles utilisées sur les stations de production d'eau potable. Ce choix de fibres creuses multicanaux doit permettre de mettre en avant l'éventuelle présence de zones préférentielles de filtration en fonction (i) de la position du canal filtrant (canal central ou externe) et (ii) de la longueur de la fibre grâce à l'étude de l'établissement du colmatage [156, 157].

Les NP ont donc été utilisées comme sondes afin de déterminer l'efficacité de rétention de cette nouvelle géométrie de membrane. La rétention des NP a été déterminée en suspensions simplifiées (eau ultrafiltrée / NP) monodisperses ou polydisperses et l'influence de la présence de différentes tailles de NP en suspension sur la rétention a pu être analysée. Une étude sur des membranes de MF fibres creuses a été réalisée très récemment par Trzaskus et al. [18,21]. Elle traite de la filtration de NP de différentes tailles et se base sur la mesure de concentrations des NP en amont et en aval et sur les données procédés telles que le flux de perméat. Durant cette thèse, l'utilisation d'un analyseur et compteur de NP (Nanosight NS300, Malvern Instruments Ltd., Angleterre) permet l'étude de la rétention des NP en fonction du nombre de NP filtrées. Ainsi, la notion d'abattement de NP est mieux appréhendée. Il s'agit maintenant de coupler ce potentiel de rétention à une localisation des NP sur ou dans la membrane afin de déterminer et valider le(s) phénomène(s) de rétention s'établissant pendant la filtration. C'est ainsi que le second verrou scientifique est abordé. Il concerne l'établissement du colmatage de la membrane, sa localisation et donc son impact sur la productivité et le fonctionnement du

procédé. Les NP utilisées pendant ce travail sont des NP fluorescentes et ont donc été utilisées comme sondes pour caractériser la membrane et son colmatage grâce à une visualisation par MCBL. La MCBL a déjà fait ses preuves en ce qui concerne la caractérisation des membranes (Tableau I-7) et du colmatage (Tableau I-8). Après avoir développé cette méthodologie, le choix d'une analyse MCBL sur la section de la fibre creuse amène un gain sur la précision de la mesure, une résolution d'environ 540 nm au lieu de 5000 nm sur les précédentes études, et donne accès à un profil de pénétration des NP dans la membrane.

La littérature montre que pour mettre en évidence l'effet d'un paramètre composant le milieu sur la filtration de NP, il vaut mieux complexifier progressivement la suspension de NP. La méthodologie développée dans cette thèse permet d'aborder un autre point qui n'est pour l'instant pas présenté dans la littérature qui est l'influence de la filtration de suspensions polydisperses sur l'établissement du colmatage et de sa localisation. En effet, Trzaskus et al. [21] ont montré l'influence de la polydispersité de la suspension d'alimentation sur la rétention des NP mais aucune détermination de localisation des NP dans la membrane n'est disponible. Ainsi, l'utilisation de NP présentant des spectres d'absorption et d'émission différents lors de la filtration de suspensions polydisperses permet une localisation individuelle des NP sur ou dans la membrane. De ce fait, il sera maintenant possible de déterminer si la présence de NP de taille proche de celle des pores permettra ou non une meilleure rétention des NP de taille inférieure à celle des pores et si la localisation du colmatage reste identique ou non, grâce à la visualisation au MCBL. Il a été avancé que la chimie de la suspension contenant les NP peut jouer un rôle important sur le comportement des NP. Ainsi, une étude de la rétention et du colmatage de la membrane en fonction de la présence de sel a été réalisée. Malheureusement, faute de temps, l'étude de la filtration de suspensions plus complexes n'a pas pu être réalisée bien que quelques travaux sur le comportement des NP en présences d'autres composés non présentée dans ce manuscrit aient été menés.

Pour optimiser cette étude, un plan d'expériences a été construit en considérant comme facteurs : le diamètre des particules, la PTM et le FCV. Comme le diamètre des particules n'est pas un facteur continu (3 valeurs non équidistantes), ce facteur a été considéré comme un facteur qualitatif avec 3 modalités et les 2 autres facteurs, comme des facteurs quantitatifs et continus.



# **Chapitre II : Matériels et méthodes**

## **II.1. Outils de caractérisation utilisés pendant l'étude**

Durant ce travail, de nombreux outils de caractérisation ont été utilisés que ce soit pour la caractérisation des membranes propres, des différentes NP ou encore des membranes colmatées. Ces différentes techniques d'analyse vont être décrites dans cette première partie.

### **II.1.1. Techniques de visualisation microscopique**

#### **II.1.1.1. MET et MEB**

Trois techniques microscopiques ont été utilisées pendant cette étude afin d'obtenir diverses informations. Tout d'abord, un MET (JEM-2010, JEOL Ltd.) et un MEB (JSM-6320F, JEOL Ltd.) ont permis de visualiser les nanoparticules utilisées. La MEB a également été utilisée afin de visualiser les membranes propres et colmatées par les NP et plus particulièrement le gâteau déposé en surface.

#### **II.1.1.2. MCBL**

Un microscope confocal à balayage laser (TCS SP5, Leica Microsystems CMS GmbH, Germany) a été utilisé afin d'imager les membranes colmatées après filtration de NP. La microscopie confocale a déjà été utilisée pour la caractérisation de la morphologie et de la structure des membranes [118, 131, 132, 134 – 136] et le colmatage des membranes [107, 119, 120, 150 – 152]. La MCBL présente plusieurs avantages par rapport à la microscopie optique conventionnelle. En effet, en microscopie conventionnelle, l'image de l'objet observée est rendue floue par la lumière émise par les plans situés en dehors du plan focal. En microscopie confocale, la présence d'un diaphragme confocal situé devant le détecteur permet de ne laisser passer que le flux lumineux émis au niveau du plan focal considéré, éliminant ainsi la lumière parasite. L'image observée peut alors être considérée comme une véritable « tranche optique » à l'intérieur de l'échantillon analysé (Figure II-1). Ce positionnement à quelques microns de la surface de l'échantillon permet de s'affranchir des défauts de surface pouvant être créés lors de la préparation des échantillons.

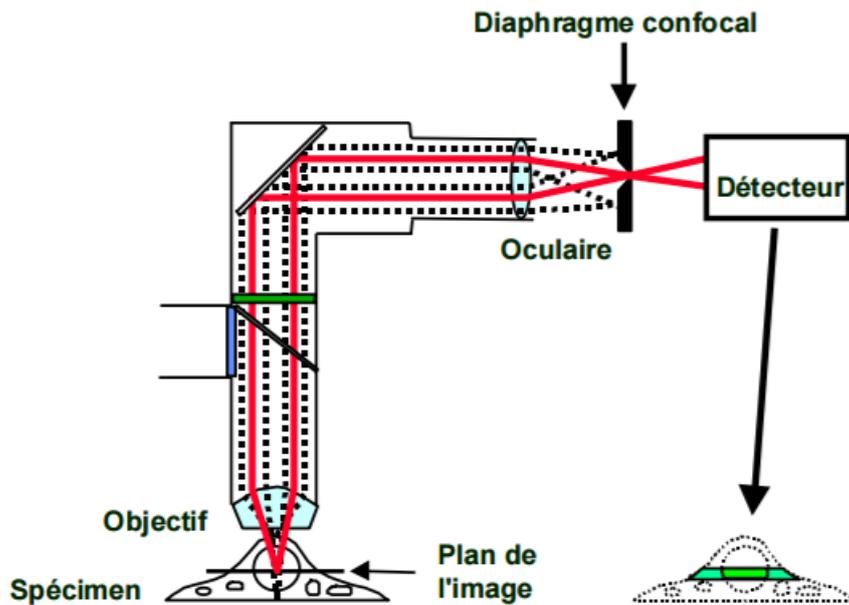


Figure II-1 : Principe de fonctionnement du MCBL

Le MCBL nécessite une lumière d'excitation particulièrement intense et focalisée ainsi, la lumière laser est généralement utilisée comme source d'excitation dans les microscopes confocaux. Dans la tête de scan, le faisceau laser d'excitation est réfléchi par un miroir dichroïque puis envoyé sur des miroirs galvanométriques (miroirs de balayage) qui, en pivotant sur leur axe, vont permettre le balayage rapide de l'ensemble du champ. La lumière d'émission récupérée via l'objectif parvient au détecteur (tube photomultiplicateur) en passant successivement par le miroir dichroïque, puis le diaphragme confocal. Le signal électrique émis par le photomultiplicateur est amplifié puis envoyé à l'ordinateur, où il est digitalisé, puis affiché sur le moniteur. L'ordinateur gère les miroirs de balayage, le moteur pas à pas (ou la platine galvanométrique) contrôlant le déplacement sur l'axe z de la platine et l'ouverture du diaphragme confocal. Le diaphragme de détection, appelé « pinhole » (trou d'épingle) joue un rôle essentiel pour contrôler la résolution spatiale, la fermeture progressive du diaphragme confocal permet d'obtenir une image de plus en plus nette. La sélectivité des signaux récupérés peut être gérée par la limitation de l'émission à une plage de longueur d'onde précise. Ainsi, l'imagerie peut être réalisée en mode réfléchissant ou en fluorescence. Dans notre cas, il est donc possible de clairement différencier le signal renvoyé par le matériau membranaire du signal renvoyé par les NP filtrées fluorescentes.

### **II.1.2. Détermination du potentiel zêta**

Les mesures de potentiel zêta de suspensions de NP fournissent une information sur les charges superficielles se présentant sur les NP en suspension. La détermination du potentiel zêta mesure l'intensité de répulsion ou d'attraction électrostatique ou électrique entre les particules. La valeur du potentiel zêta indique donc la stabilité de la suspension. En effet, un potentiel zêta proche ou supérieur à 30 mV en valeur absolue traduit une stabilité de la suspension et donc une probabilité d'agrégation des NP relativement faible. Dans cette étude, un Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Angleterre) a été utilisé pour déterminer les potentiels zêta des suspensions filtrées.

### **II.1.3. Détermination des concentrations des flux**

#### **II.1.3.1. Spectre d'absorbance des NP**

Les NP utilisées dans cette étude sont des NP fluorescentes. Leur quantification a donc été réalisée à partir de ce paramètre. Afin de confirmer les données fabricant et de déterminer les conditions d'analyse de la fluorescence des NP, leur spectre d'absorbance a été mesuré grâce à un spectrophotomètre (UV-VIS photoLab® 6600, WTW GmbH, Allemagne).

#### **II.1.3.2. Fluorimètre**

Une fois les longueurs d'onde d'excitation des NP déterminées, leur quantification a été rendue possible par fluorimétrie (Jenway 6300, Bibby Scientific Limited, UK). Un étalonnage de fluorescence en fonction de la concentration en nombre de particules pour chacune des tailles de NP utilisée a été réalisé (Figure II-2). Les courbes d'étalonnages obtenues sont linéaires pour les plus grandes NP utilisées, en revanche, une régression polynomiale a été obtenue pour les plus petites NP, identique à celles trouvées dans la littérature [158]. Les caractéristiques fluorescentes des NP utilisées ont été considérées dans le choix des filtres appliqués lors de l'analyse au fluorimètre. En effet, un filtre d'excitation proche de la longueur d'onde absorbée maximale et un filtre d'émission proche de l'émission maximale de chacune des NP ont été placés dans l'appareillage pour l'analyse. Les courbes d'étalonnage ont été réalisées pour différents gains du fluorimètre permettant de déterminer une gamme plus large de concentration. Le Tableau II-1 présente les paramètres d'analyse des différentes NP au fluorimètre et les coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage réalisées.

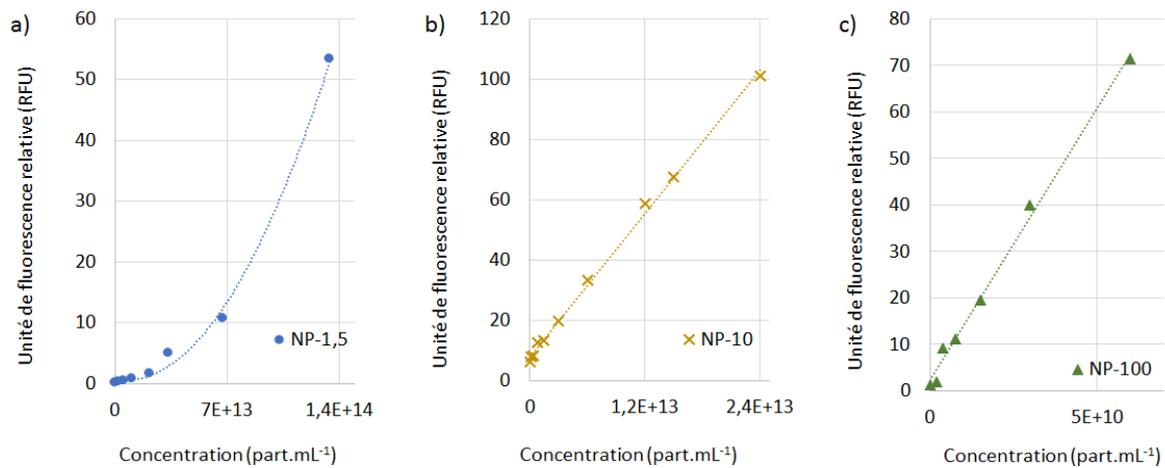


Figure II-2 : Courbes d'étalonnage de fluorimétrie pour les différentes NP considérées (Gain = 100%)

Ces courbes d'étalonnage montre que la gamme de mesure varie d'une taille à l'autre de NP. Ainsi, dans certains cas, les flux collectés devront être dilués avant analyse au fluorimètre. Il a été démontré que l'eau UP renvoie une fluorescence plus importante que l'eau UP ultrafiltrée (**Annexes**

**ANNEXE I**). Ainsi, pour limiter le signal de fluorescence n'étant pas dû aux NP, de l'eau UP ultrafiltrée a été utilisée pour la création des courbes d'étalonnage du fluorimètre comme pour la réalisation des suspensions d'alimentation de NP à filtrer.

L'ajout d'une salinité et/ou d'une autre taille de NP n'ayant pas les mêmes caractéristiques de fluorescence en suspension n'a pas montré d'influence sur la qualité et l'équation des courbes d'étalonnage pour les différentes NP considérées individuellement. Ainsi, ces mêmes courbes d'étalonnage ont été utilisées pour la détermination des concentrations des flux lors de la filtration de suspensions complexifiées.

Tableau II-1 : Conditions d'analyse des flux au fluorimètre

Nanoparticules	Filtre d'excitation (nm)	Filtre d'émission (nm)	Régression	Coefficient de corrélation R <sup>2</sup>
NP-1,5	350	510	Polynomiale	0,997
NP-10	532	580	Linéaire	0,997
NP-100	532	580	Linéaire	0,994

### **II.1.3.3. Nanosight**

Afin de valider les concentrations obtenues par fluorimétrie pour les NP-100, les concentrations des flux de la filtration ont également été analysées grâce à un analyseur de particules Nanosight NS300 (Malvern Instruments Ltd., Angleterre). L'analyse repose sur le suivi individuel mais simultané des particules par observation directe. Le Nanosight permet d'obtenir, en un temps d'analyse relativement faible (quelques minutes) une concentration en nombre de NP par millilitre. Afin d'obtenir des valeurs fiables et précises, la détermination des concentrations en NP a été réalisée en flux et réalisées en triplicata. Les NP de tailles inférieures à 100 nm n'ont pas pu être quantifiées grâce au Nanosight du fait de leurs tailles en limite de la gamme de mesure de l'appareil.

### **II.1.4. Distribution de taille des nanoparticules**

#### **II.1.4.1. Nanosight**

L'analyse au Nanosight, basée sur le suivi des NP, la NTA (Nanoparticle Tracking Analysis), et l'identification du mouvement Brownien des NP permet de remonter à la taille de ces dernières. Un mode fluorescence permet une identification précise et nette des nanoparticules utilisées. La plage de mesure de tailles de NP est comprise entre 10 et 1000 nm. Les deux plus petites tailles de NP utilisées étant hors gamme de mesure ou en limite basse, cet appareil a été utilisé pour obtenir, en plus de la concentration des flux, la distribution de taille des suspensions de NP-100.

#### **II.1.4.2. Zetasizer**

Afin de déterminer la distribution de taille des suspensions de NP de tailles hors gamme de mesure du Nanosight, un Zetasizer Nano S (Malvern Instruments Ltd., Angleterre) a été utilisé (gamme de mesure de 0,3 nm à 10  $\mu\text{m}$ ). Cet appareil utilise la diffusion dynamique de la lumière afin de remonter à la taille des particules composant une suspension. La concentration en nanoparticules par millilitre n'est pas fournie mais un ratio en volume ou en nombre de NP composant la suspension peut être obtenu. Les deux techniques d'analyse de la distribution de taille des NP ont été utilisées afin de vérifier l'agrégation des NP qui pourrait être à l'origine de l'augmentation de leur rétention.

## II.2. Nanoparticules

### II.2.1. Nanoparticules de silice

Deux tailles de nanoparticules de silice (Sicastar-redF plain, Microcode partikletechnologie GmbH, Allemagne) ont été utilisées dans cette étude : des NP de 10 et 100 nm de diamètre, respectivement appelées NP-10 et NP-100. Elles sont produites par hydrolyse d'ortho silicates et composés apparentés et sont marquées par une grande quantité de rhodamine B (Figure II-3). La rhodamine est un composé organique fluorescent, dont la base a ici été modifiée pour obtenir un groupe fonctionnel permettant la liaison covalente à des alcoxysilanes incorporés dans la structure de la silice pendant la formation des particules.

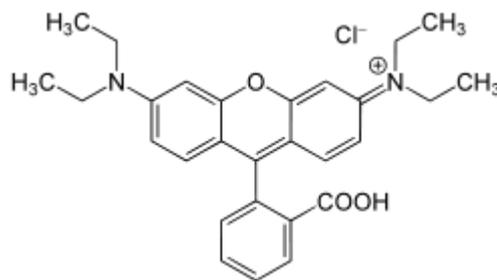


Figure II-3 : Structure chimique de la rhodamine B

Les NP-10 et NP-100 présentent une surface hydrophile avec des terminaisons Si-OH et sont monodisperses. Ce paramètre très important a été validé par MEB et MET, les résultats sont présentés en Figure II-4. Leur densité est de  $2,0 \text{ g.cm}^{-3}$  et elles présentent un indice de polydispersité inférieur à 0,2 d'après les données fabriquant.

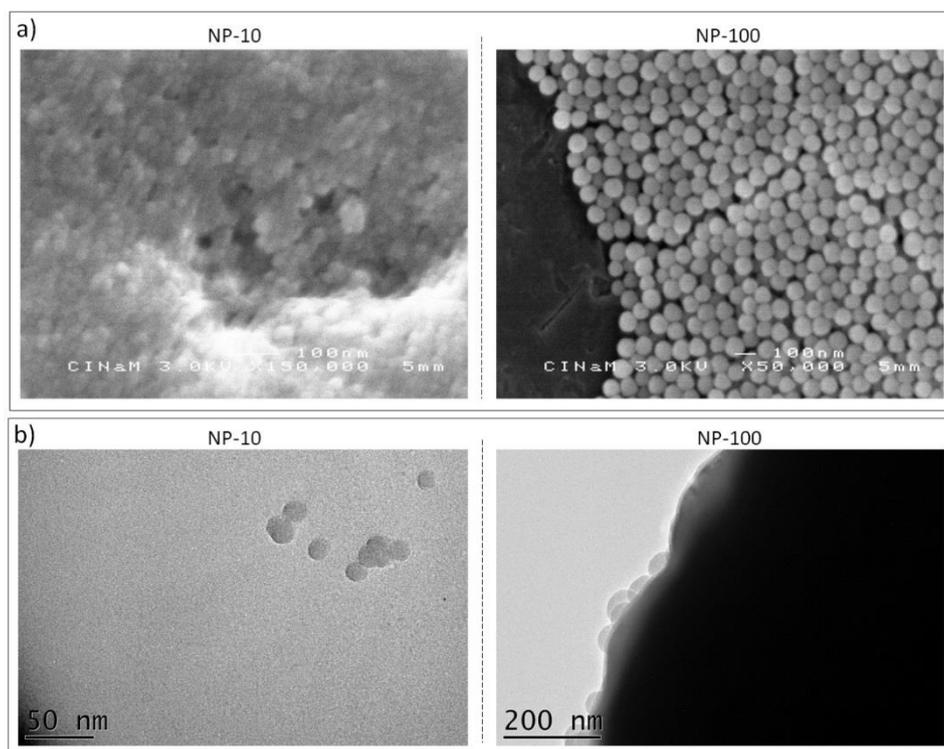


Figure II-4 : Imageries a) MEB et b) MET des nanoparticules de silice utilisées

L'analyse de la distribution de taille des NP-100 montre une taille de NP comprise entre 70 nm et 140 nm avec une moyenne de  $100,7 \pm 0,4$  nm et une taille à laquelle la quantité de NP est la plus importante de  $96,9 \pm 0,4$  nm pour un total d'environ 20 000 particules analysées (Figure II-5).

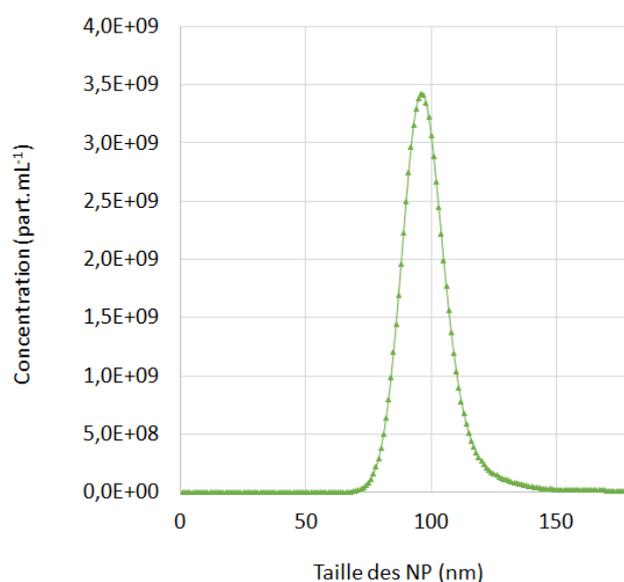


Figure II-5 : Distribution de taille des NP-100 mesurée au Nanosight

La distribution de tailles des suspensions de 10 nm a été obtenue grâce au Zetasizer Nano S. Les résultats ont montré que pour les NP-10, la taille des particules est comprise entre 5,61 nm et 28,2 nm avec une moyenne de  $8,33 \pm 1,04$  nm et une taille à laquelle la quantité de NP est la plus importante de  $9,72 \pm 1,02$  nm (Figure II-6).

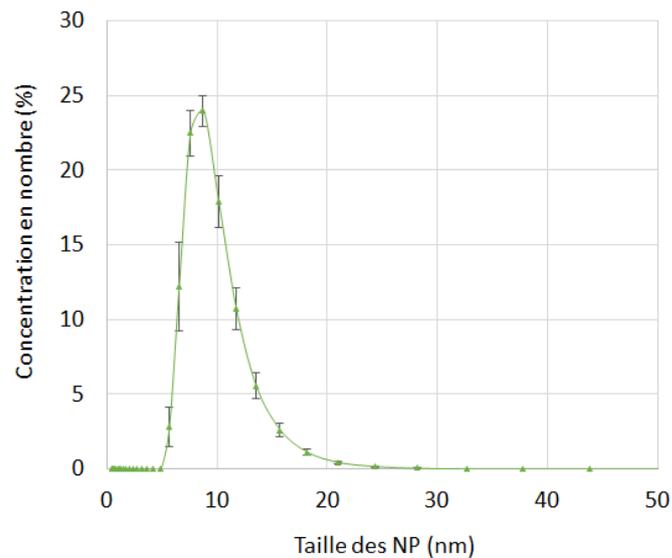


Figure II-6 : Distribution de taille des NP-10 mesurée au Zetasizer Nano S

Les spectres d'absorbance des NP ont été mesurés grâce à un spectrophotomètre afin de valider la longueur d'onde d'excitation de  $\lambda_{ex} = 569$  nm annoncées par le constructeur. Les spectres d'absorbance confirment la présence d'un pic d'adsorption à 569 nm (Figure II-7). Ainsi, ces spectres d'absorbance confirment la possibilité d'excitation de ces NP grâce à un laser vert de 532 nm.

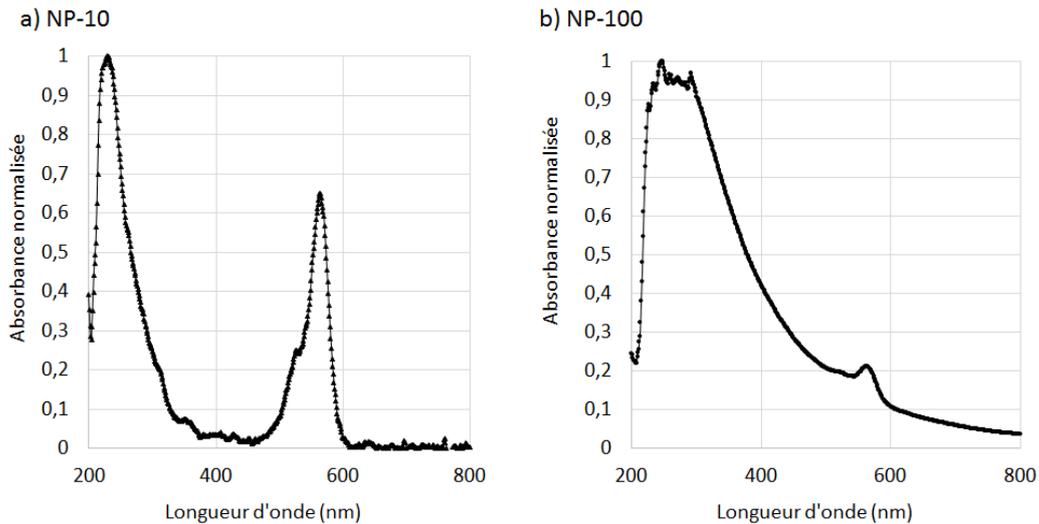


Figure II-7 : Spectres d'absorbance a) des NP-10 et b) des NP-100 de silice utilisées

La longueur d'onde d'émission maximale de ces deux tailles de NP marquées par la rhodamine B est donnée par le fabricant et sa valeur est  $\lambda_{em} = 585$  nm.

## II.2.2. Quantum dots

Des suspensions de NP de plus petites tailles, des Quantum Dots (QD) hydrophiles de Tellure de cadmium (CdTe), revêtues d'un mélange exclusif d'acide thiocarboxylique de faible poids moléculaire (PlasmaChem GmbH, Allemagne) ont également été utilisées. Les données fournisseur annoncent une taille de QD de CdTe de 1,53 nm (NP-1,5). La taille de ces NP a été vérifiée grâce au Zetasizer Nano S (Figure II-8). Une taille moyenne de  $1,75 \pm 0,18$  nm a été trouvée.

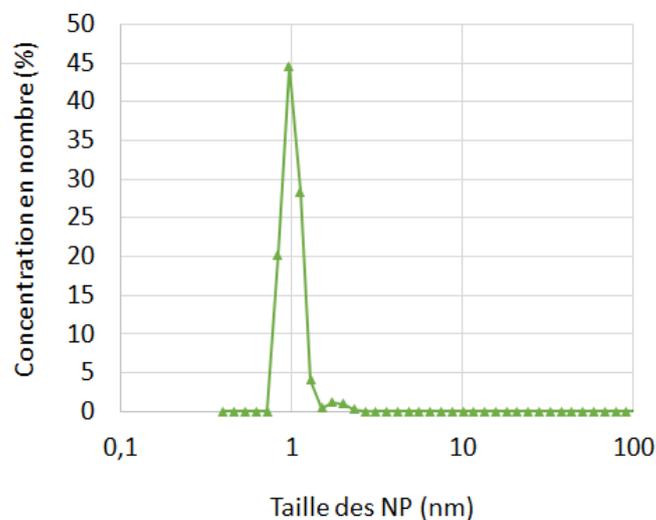


Figure II-8 : Distribution de taille des NP-1,5 mesurée au Zetasizer Nano S

L'absorbance des NP-1,5 a été mesurée au spectrophotomètre (Figure II-9). Il apparaît que ces NP sont le mieux excitées à une longueur d'onde de 350 nm. C'est donc ce filtre qui sera utilisé lors des analyses au fluorimètre de ces NP-1,5. Le MCBL ne possède pas de laser à 350 nm, ainsi, l'excitation des NP-1,5 au MCBL sera réalisée avec un laser de 405 nm.

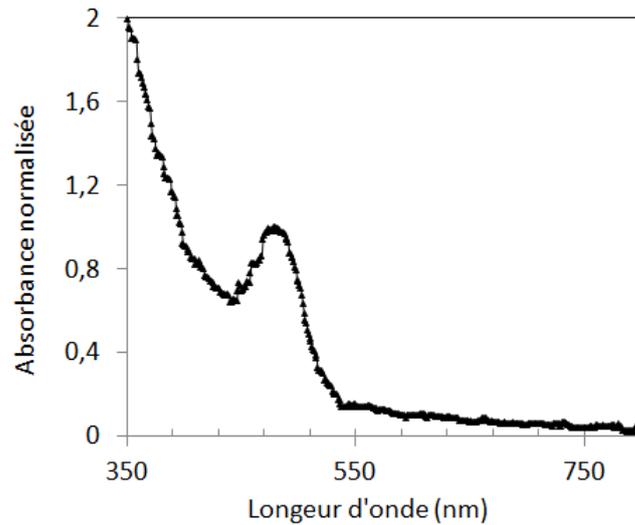


Figure II-9 : Spectre d'absorbance des NP-1,5 utilisées

Lors d'une précédente étude [13], le spectre d'émission de fluorescence des NP-1,5 avait été obtenu grâce à l'utilisation d'un Microscope Confocal à Balayage Laser (MCBL) (Figure II-10). Comme l'indiquait les données constructeur, ces NP-1,5 présentent une longueur d'onde d'émission maximale à  $\lambda = 510 \pm 5$  nm (<http://www.plasmachem.com/shop/en/62--cdte-quantum-dots-powder-hydrophilic>).

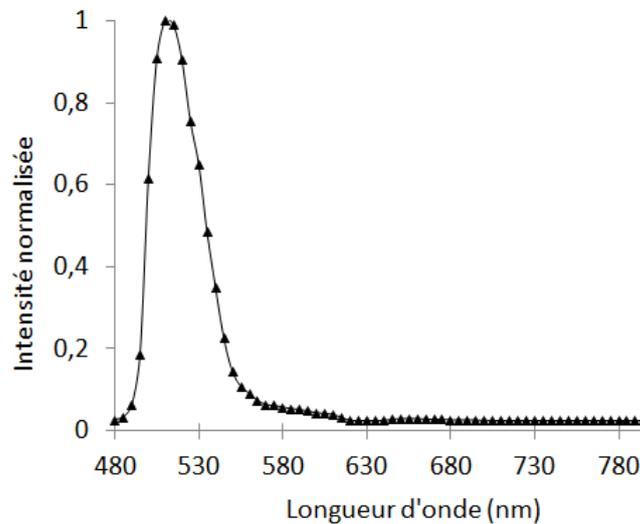


Figure II-10 : Spectres d'émission de fluorescence des NP-1,5 utilisées [13]

Les échantillons de QD ont été reçus sous forme de nanopoudres conditionnées par 5 mg. Le nombre de NP contenues dans 5 mg de poudre a été estimé en considérant la taille moyenne des NP comme taille unique et la densité du CdTe ( $d_{\text{CdTe}} = 5,85 \text{ g.cm}^{-3}$ ), considérant ce matériau comme unique matériau présent. En considérant le volume de chacune des nanoparticules, il en ressort que 5 mg de NP-1,5 correspond à environ  $3,32.10^{17}$  particules.

### II.2.3. Principales caractéristiques des NP utilisées

Le Tableau II-2 résume les différentes caractéristiques des NP utilisées en suspension dans ce travail. Les conductivités et pH présentés dans ce tableau concernent les suspensions de NP dans les conditions de concentration des alimentations utilisées.

Chacune des NP utilisées est négativement chargée lorsqu'elles sont dispersées dans de l'eau ultrapure (pH d'environ 7) dans les conditions de dilution analysées. Dans ces conditions, les suspensions de NP peuvent être considérées comme stables en raison des forces de répulsion élevées (potentiel zêta proche ou supérieur à -30 mV).

Tableau II-2 : Caractéristiques des NP utilisées

	NP-1,5	NP-10	NP-100
<b>Diamètres (nm)</b>	1,75*	8,33*	100,7**
<b>Longueurs d'onde d'émission (maximum <math>\pm</math> 5 nm)<sup>a</sup></b>	510	585	585
<b>Potentiel zêta (mV)<sup>b</sup></b>	-29,03 $\pm$ 2,03	-22,7 $\pm$ 3,54	-43,2 $\pm$ 0,85
<b>Conductivité (<math>\mu\text{S.cm}^{-1}</math>)<sup>b</sup></b>	2,7 $\pm$ 0,4	1,5 $\pm$ 0,3	12,1 $\pm$ 1,0
<b>pH</b>	6,8 $\pm$ 0,2	7,0 $\pm$ 0,1	6,9 $\pm$ 0,1

\* Diamètre moyen mesuré avec un Zetasizer Nano S

\*\* Diamètre moyen mesuré avec un Nanosight NS300

<sup>a</sup> Longueurs d'onde d'émission données par les constructeurs

<sup>b</sup> Potentiel zêta et conductivité mesurée par un Zetasizer Nano ZS

### II.3. Membranes

Les membranes utilisées dans ce travail sont des membranes d'ultrafiltration organiques en polyethersulfone hydrophile (PES) multicanaux (7 canaux) ALTEON™ I (SUEZ **aquasource**®, France). D'après le fournisseur, elles présentent un seuil de coupure de 200 kDa pour une taille de pores nominale de 20 nm. Le diamètre interne d'un canal est de 0,9 mm et le diamètre global externe est de 4 mm (Figure II-11).

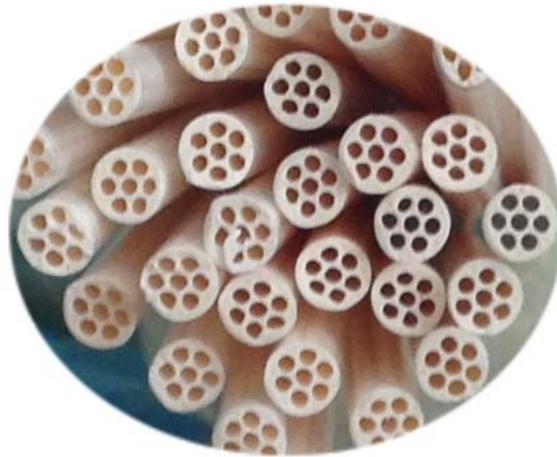


Figure II-11 : Membrane Altéon I utilisées

Ces membranes permettent une filtration interne-externe et présentent une perméabilité de  $1000 \pm 200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$  (donnée fournisseur). L'étude de la perméabilité a été réalisée sur la cinquantaine de modules de filtration utilisée lors de cette thèse. Il en ressort une perméabilité moyenne de  $1240 \pm 120 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ . L'imagerie MEB a été réalisée sur différentes zones de la membrane comme le montre la Figure II-12. Il en ressort que les structures des zones A, B et C, correspondant à la peau, sont similaires montrant l'homogénéité de la surface filtrante. En zone D, le matériau membranaire présente une grande porosité, cependant moins importante que dans les zones E et F. En effet, la grande porosité observée en zone F laisse supposer une zone plus fragile de la membrane (Figure II-12).

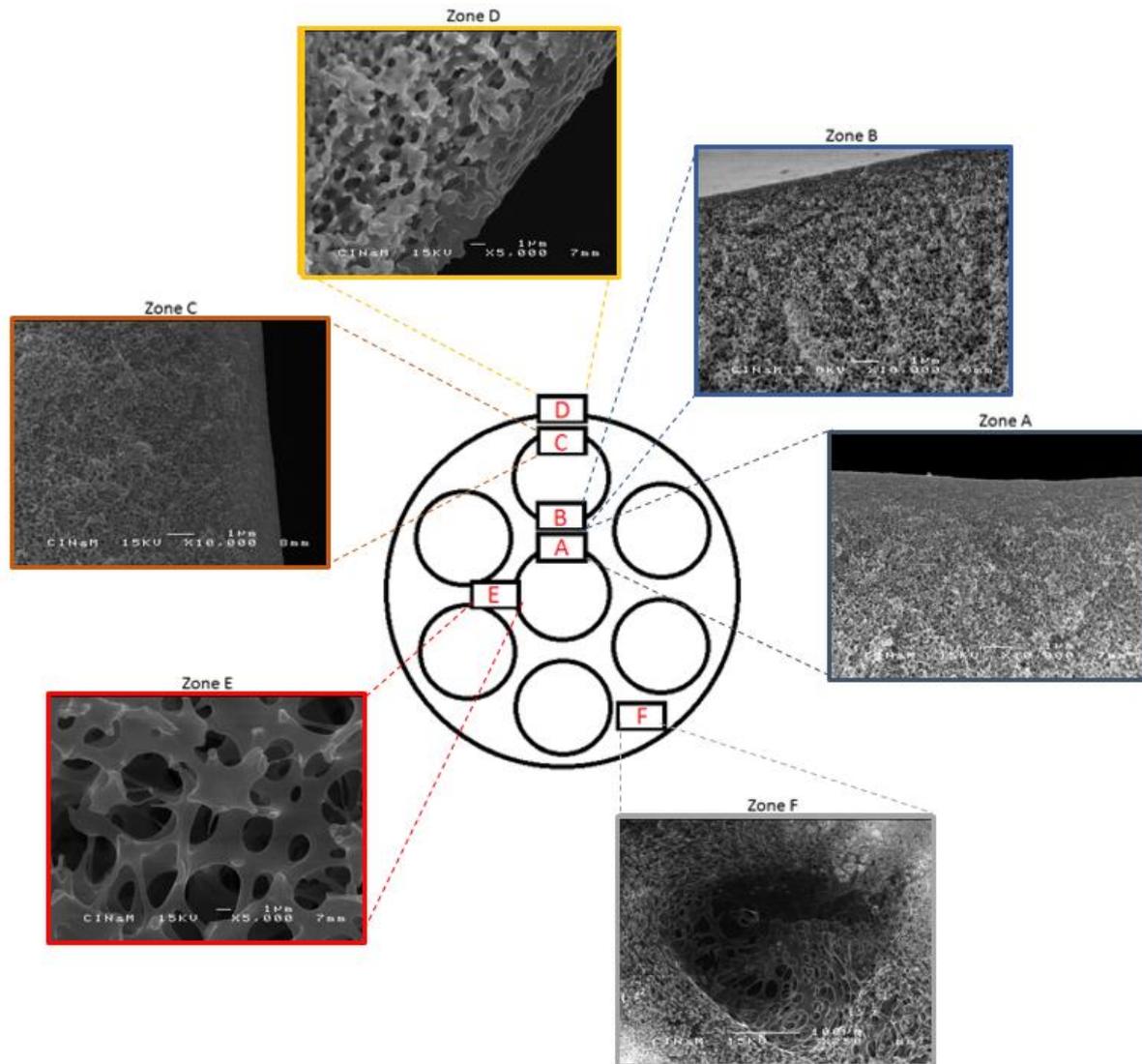


Figure II-12 : Différentes zones d'une membrane imagées par MEB

La MEB et la MCBL ont été utilisées afin de déterminer l'épaisseur de la peau sélective. L'imagerie MEB montre que la surface de la membrane coté canal présente une structure très dense à partir de la surface d'un canal jusqu'à une profondeur de 50  $\mu\text{m}$  puis une structure plus ouverte à partir de 50  $\mu\text{m}$ . Cette estimation est affinée par l'analyse au MCBL de la membrane après introduction de NP-100 fluorescentes dans tout le support de la membrane. Pour cette estimation, une filtration externe-interne a été réalisée. Le signal rouge représente la membrane et le signal vert les NP. Il est clairement possible d'estimer une première zone plus dense sur environ 20  $\mu\text{m}$  puis une zone de transition jusqu'à une profondeur d'environ 50  $\mu\text{m}$  à partir de laquelle les NP sont partout dans le support (Figure II-13).

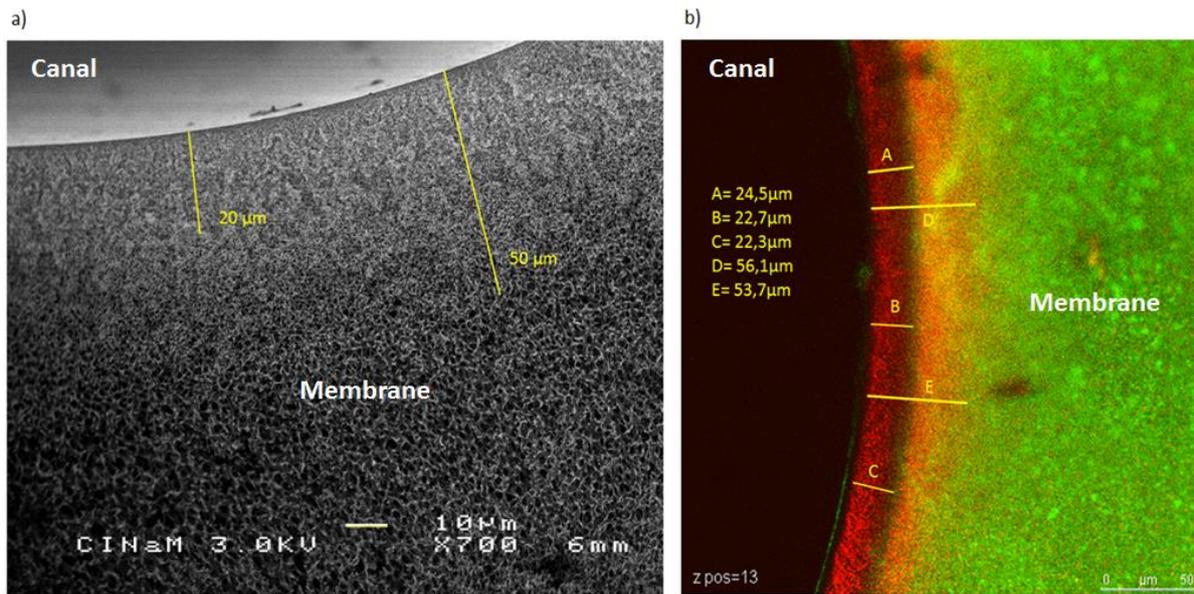


Figure II-13 : Imagerie a) MEB et b) MCBL d'un canal de la membrane

Les membranes utilisées sont chargées négativement et présentent un potentiel zêta de -22 mV à pH neutre (donnée constructeur).

### II.3.1. Préparation des modules

Les fibres creuses d'environ 55 cm, sont conditionnées dans de la glycérine permettant leur conservation. Une fibre creuse multicanaux est positionnée au centre d'un tube PVC de 30 cm percé pour permettre l'évacuation du perméat. La membrane est collée à l'aide de colle Epoxy aux deux extrémités du tube. La longueur utile, L, est considérée pour chaque filtration entre les deux points de colle. Elle est d'environ 20 cm, offrant ainsi une surface filtrante de  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$  environ et un volume dans l'ensemble des canaux de la fibre proche de 0,9 mL.

### II.3.2. Rinçage et perméabilité initiale de la membrane

Dans un premier temps, l'élimination de la glycérine de conditionnement des membranes est réalisée par rinçage avec 300 L d'eau ultrapure (eau UP) par mètre carré de surface filtrante, sous une pression de 1 bar [159]. Afin de vérifier l'intégrité de la membrane après son rinçage, une mesure de perméabilité à l'eau UP est effectuée pour différentes pressions transmembranaires appliquées. Afin de confirmer la fiabilité de la mesure, celle-ci a été répétée 3 fois et une erreur de 5% entre les perméabilités obtenues a été acceptée. L'ensemble des données est ramené à 20°C. Le laboratoire étant climatisé, la température varie très peu.

### II.3.3. Montage du module et description du procédé

Le module contenant la membrane est placé verticalement dans le système de filtration (Figure II-14) de sorte que la filtration soit réalisée de la manière la plus homogène possible, en évitant les dépôts préférentiels sur certaines parois. Cette configuration verticale est identique à celle utilisée pour la production industrielle d'eau potable. De l'air pressurisé, sec et déposé, est introduit dans un réservoir contenant la suspension d'alimentation jusqu'à atteindre la pression de filtration souhaitée. La vanne d'accès au module membranaire est alors ouverte et la suspension d'alimentation entre dans les canaux de la fibre creuse. La vanne ouverte en sortie du module membranaire permet de purger l'air présent dans le circuit de filtration. Une fois l'air évacué, la vanne de purge est fermée. La filtration s'opère alors en mode interne-externe. Elle est réalisée en mode frontal à PTM constante mesurée et enregistrée au cours du temps grâce à un manomètre numérique (LEO Record, KELLER, Suisse). Le perméat est collecté sur une balance électronique enregistrant la masse récupérée au cours du temps. La température est suivie tout au long de l'expérience afin de corriger le flux mesuré en le rapportant à une température de 20 °C.

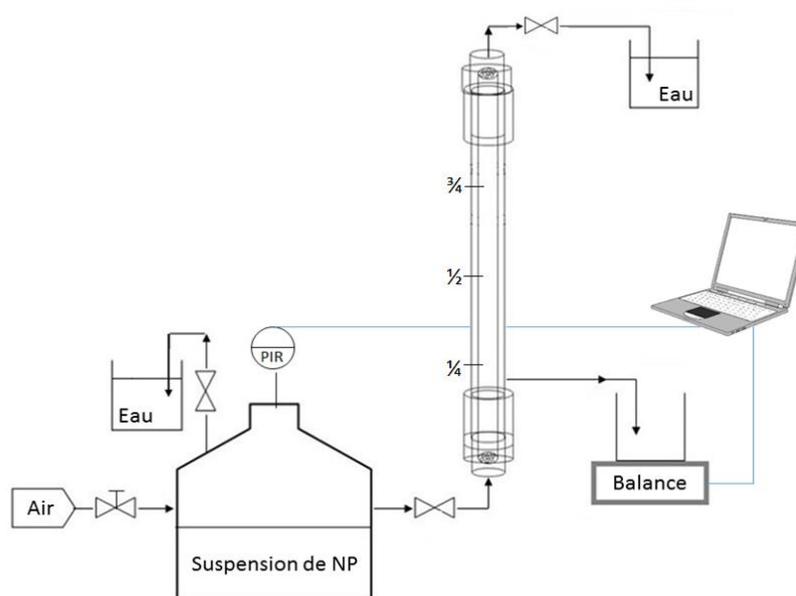


Figure II-14 : Schéma de l'installation d'ultrafiltration

Pour des raisons de sécurité et afin de limiter le risque de diffusion de NP vers l'extérieur pendant ou après leur filtration, un réservoir d'eau est placé sur chacune des sorties du procédé

(sauf perméat) afin de piéger en solution des NP qui seraient éventuellement relarguées sous forme de poudre en cas de dysfonctionnement (alimentation épuisée).

### **II.3.4. Opération de filtration**

Des suspensions idéales de NP dans de l'eau UP ultrafiltrée par les membranes Altéon I ont été filtrée. La filtration frontale est réalisée sous pression transmembranaire constante entre 0,2 et 0,4 bar. Le perméat est collecté dans différents échantillons en fonction du temps, tous placés sur une balance électronique ( $\Delta m = \pm 0.01$  g). La masse de filtrat est mesurée et enregistrée continuellement. Les échantillons de récupération de perméat sont recouverts de papier aluminium afin de limiter le phénomène de photoblanchiment des NP fluorescentes pendant le temps de filtration. La filtration est réalisée jusqu'à obtention d'un facteur de concentration volumique (FCV) variant de 200 (FCV  $\approx$  400 utilisé dans les usines de production d'eau potable) à 800. A la fin de la filtration, la vanne d'entrée dans le module de filtration est fermée (Figure II-14), le volume de rétentat présent dans les canaux de la fibre est récupéré et mesuré.

### **II.3.5. Récupération et conservation de la membrane**

Une fois tous les flux récupérés, les extrémités de la membrane aux points de colle sont sciées, ces zones ne seront pas analysées car dégradées. La membrane est alors placée dans un dessiccateur contenant du sulfate de calcium anhydre afin de sécher la membrane progressivement sans dégradation de cette dernière. Une fois sèche, la membrane est plongée dans de l'azote liquide pendant 30 secondes puis sectionnée manuellement à différentes longueurs de la fibre :  $\frac{1}{4}$  -  $\frac{1}{2}$  -  $\frac{3}{4}$  (Figure II-14) et les tranches de membranes obtenues seront analysées.

## **II.4. Caractérisation multi-échelles des membranes**

### **II.4.1. Suivi de perméabilité de la membrane et identification des modèles de colmatage**

#### **II.4.1.1. Suivi de perméabilité**

La masse de perméat est relevée en fonction du temps de filtration permettant de calculer le débit massique, le flux de perméat et la perméabilité associée en fonction du temps. La

température de la filtration est relevée en tout temps, la valeur du flux obtenue peut donc être rapportée à une valeur de flux à 20°C grâce à l'Equation I-5. La perméabilité est adimensionnée à la perméabilité initiale mesurée à l'eau pure afin de ne pas prendre en compte les légères différences de perméabilité d'une membrane neuve à une autre. La variation de flux de perméat observée au cours du temps traduit l'encrassement de la membrane par les nanoparticules. Cette résistance à un certain temps  $t$ ,  $R_{c(t)}$ , induite par le colmatage et s'ajoutant à la résistance initiale de la membrane est alors déterminée grâce à l'Equation II-1 découlant de l'Equation I-4.

$$R_{c(t)} = \frac{1}{\mu \cdot L_{pt}} - \frac{1}{\mu \cdot L_{p0}} \quad (\text{Equation II-1})$$

avec  $L_{pt}$  la perméabilité calculée au temps  $t$  et  $L_{p0}$  la perméabilité initiale mesurée.

#### **II.4.1.2. Modèles de colmatage**

Les formes linéaires simplifiées des lois classiques de colmatage en filtration frontale avancées par Hermia (Tableau I-2) ont été testées sur les données expérimentales obtenues. Afin d'obtenir des coefficients de corrélation des formes linéaires au plus proche de 0,99, limite d'acceptabilité du modèle selon El Rayess et al. [160], les données obtenues ont dû être décomposées en plusieurs segments. A chaque changement de segment considéré, un modèle de colmatage différent a été attribué.

### **II.4.2. Taux de rétention et taux de récupération**

#### **II.4.2.1. Taux de rétention final**

Le taux de rétention est défini suivant l'Equation I-1. Les concentrations des différents flux ont été obtenues pour la totalité des NP par fluorimétrie. Afin de valider les concentrations obtenues par fluorimétrie pour les NP-100, les concentrations de chaque flux de la filtration pour cette taille de NP ont également été analysées grâce au Nanosight NS300. Les plages de concentrations en NP détectées par fluorimétrie et par NTA (gamme de mesure de  $1.10^7$  à  $1.10^9$  particules par millilitre) justifient le choix des concentrations initiales fixées pour chacune des suspensions d'alimentation, le but étant de pouvoir quantifier les NP dans le perméat (Tableau II-3). Ainsi, les concentrations en NP étudiées sont près de  $10^6$  fois supérieures à celles estimées dans les eaux de surface (Tableau I-5).

Tableau II-3 : Concentrations des suspensions d'alimentation étudiées

Nanoparticules	NP-1,5	NP-10	NP-100
Concentrations d'alimentation (part.mL <sup>-1</sup> )	9,50.10 <sup>13</sup> ± 5,17.10 <sup>13</sup>	7,92.10 <sup>11</sup> ± 2,38.10 <sup>11</sup>	1,32.10 <sup>12</sup> ± 2,80.10 <sup>11</sup>
Concentrations d'alimentation (µg.mL <sup>-1</sup> )	1,0 ± 0,5	1,1 ± 0,3	1831,5 ± 388,5

Il se peut que la rétention des NP puisse être amplifiée par l'agrégation des NP. Les analyses au Nanosight et au Zetasizer de la distribution de taille permettent de montrer la non agrégation des NP dans les suspensions d'alimentation.

#### II.4.2.2. Taux de rétention théorique

Au cours de la filtration, le perméat est collecté par fraction au cours du temps. La détermination de la concentration du perméat en fonction du temps permet d'obtenir par bilan une concentration théorique du rétentat (Equation II-2). Cette concentration théorique ne tient pas compte d'une éventuelle quantité de NP bloquée sur ou dans la membrane, elle admet que la totalité des NP retenues sont en suspension dans le rétentat.

$$C_{r(th)} = \frac{C_0 \cdot V_{0(t)} - \int Q_p \cdot C_p dt}{V_{r0}} \quad (\text{Equation II-2})$$

avec  $C_{r(th)}$ ,  $C_0$  et  $C_p$  respectivement les concentrations du rétentat théorique, de la suspension d'alimentation et de la totalité du perméat passé au temps  $t$  (part.mL<sup>-1</sup>),  $V_{0(t)}$  et  $V_{r0}$  respectivement les volumes d'alimentation engagée ( $V_{p(t)} + V_{r0}$ ) et de rétentat dans le volume des canaux de la fibre creuse (mL) et  $Q_p$  le débit de perméat au cours du temps.

L'expression de cette concentration du rétentat théorique permet d'estimer l'évolution du taux de rétention en fonction de l'avancement de la filtration. A la fin de l'expérience, la concentration de rétentat étant mesurée, un écart entre le TR final mesuré et le TR théorique peut être obtenu, reflétant la quantité de NP restée bloquée dans/sur la membrane.

#### II.4.2.3. Taux de rétention de part et d'autre de la membrane

Un taux de rétention aux bornes de la membrane tenant compte de la concentration en NP juste à la surface de la membrane ou dans le volume de la fibre au cours de la filtration a été défini

et déterminé pour chaque taille de NP filtrée. Le calcul de ce taux de rétention sera décrit au cas par cas dans la partie résultats, en fonction de la rétention et du mécanisme de colmatage observés lors de la filtration de chacune des tailles de NP.

#### II.4.2.4. Taux de récupération

Le taux de récupération est défini comme le pourcentage de NP récupéré dans le perméat et le rétentat par rapport au nombre de NP introduites dans le circuit de filtration. Ce taux de récupération est déterminé afin d'évaluer la quantité de NP bloquée dans/sur la membrane. Un taux de récupération important est attendu lors de la filtration de NP de taille plus grande que celle des pores du fait d'une exclusion de taille ou lorsque les NP filtrées sont plus petites que la taille des pores, ce qui permet le passage des NP à travers la membrane sans rétention. Une faible récupération est attendue lorsqu'une fraction considérable de NP a été retenue à l'intérieur de membrane [107]. Le taux de récupération se calcule grâce à l'Equation II-3.

$$RCP = \frac{C_r \cdot V_r + C_p \cdot V_p}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100 \quad (\text{Equation II-3})$$

avec RCP le taux de récupération (%),  $C_0$ ,  $C_r$  et  $C_p$  respectivement les concentrations d'alimentation, du rétentat final et du perméat global ( $\text{part.mL}^{-1}$ ) et  $V_0$ ,  $V_r$  et  $V_p$  leur volume totaux (mL).

#### II.4.2.5. Estimation d'une épaisseur de dépôt de NP maximale

La fraction de NP filtrée et non récupérée traduit la quantité de NP restée bloquée sur et / ou dans la membrane. En faisant l'hypothèse que ces NP sont exclusivement retenue à la surface de la membrane, une épaisseur de dépôt maximale peut être déterminée.

En faisant l'hypothèse que les NP sont toutes retenues à la surface de la membrane de manière homogène et régulière sur toute la longueur de la fibre, et en supposant que la distance entre deux centres de particules est linéaire et égale à un diamètre de NP, il est possible d'estimer le nombre de particules déposées sur toute la surface de la membrane par couche de dépôt sur chaque canal. Ainsi, le nombre de NP composant chaque couche dépend du nombre de couches déposées  $n$  et s'écrit :

$$N_n = \frac{\pi}{\arcsin\left(\frac{R_{NP}}{R_{canal} - (2n - 1) \cdot R_{NP}}\right)} * L * 7 \quad (\text{Equation II-4})$$

avec  $N_n$  le nombre de NP participant au gâteau,  $R_{NP}$  le rayon des NP se déposant,  $R_{canal}$  le rayon du canal de la fibre creuse et  $L$  la longueur utile de la fibre. L'équation II-4 est justifiée par l'ANNEXE 2.

La détermination du nombre de couches de NP déposées sur la toute la longueur de la membrane et dans les 7 canaux est alors possible en approximant au maximum la valeur du nombre de NP retenues par la membrane avec la somme des NP pouvant se déposer par couche :

$$\sum_1^n N_n \approx N_{membrane} \quad (\text{Equation II-5})$$

L'épaisseur du dépôt à la surface de la membrane peut donc s'exprimer par la relation suivante :

$$e = n \cdot d_{NP} \quad (\text{Equation II-6})$$

Cette épaisseur calculée est cependant une valeur maximale car l'hypothèse que toutes les NP sont retenues de manière homogène à la surface de la membrane et non en profondeur a été faite. C'est dans le cadre des NP de grande taille, que cette hypothèse est la plus proche de la réalité. Couplé aux observations microscopiques (MEB-Confocale), ce calcul constitue une limite haute.

### **II.4.3. Autopsie de la membrane**

#### **II.4.3.1. Microscopie électronique à balayage**

Les échantillons de membranes colmatées ont été analysées au MEB sous 3 kV. Afin de visualiser les échantillons de membrane en PES, ces derniers ont été placés sur du scotch de carbone, une liaison à la colle d'argent a été tracée sur la hauteur des échantillons et ces derniers ont été métallisés avec du platine afin de déposer une couche d'environ 10 nm d'épaisseur de matériau conducteur (Figure II-15). Les échantillons ont alors été analysés sur leur section à trois grossissements différents (x25, x75 et x400) avec des détecteurs LEI, SEI ou COMPO en fonction de la résolution utilisée et du matériau des NP déposées sur la membrane.



Figure II-15 : Métallisation des échantillons de membranes analysés au MEB

Les réglages ont permis de visualiser la surface de la membrane à différentes longueurs de la fibre ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{4}$ ) et sur différents canaux de la fibre (zone A, B et C sur la Figure II-12). Dans les cas où un dépôt de NP en surface est observable, la MEB a permis de déterminer l'épaisseur du dépôt grâce à l'utilisation de l'outil de mesure de Image J. L'épaisseur trouvée a été comparée aux épaisseurs déterminées par MCBL et à l'épaisseur du gâteau estimée par bilan de matière.

#### II.4.3.2. Microscopie confocale à balayage laser

##### II.4.3.2.1. Analyse de la membrane

La membrane a été analysée par MCBL sur sa section à différentes longueurs de la fibre et sur différentes zones d'intérêt de la membrane : surface du canal central, surface d'un canal externe vers l'intérieur et surface d'un canal externe vers l'extérieur, respectivement zones A, B et C présentées la Figure II-12. Chaque zone d'analyse a fait l'objet de plusieurs scans.

Deux à trois scans ont été réalisés sous différentes conditions : un scan en visible pour imager la membrane et un ou deux (dans le cas de filtration de suspensions polydisperses de NP), scans en mode fluorescence pour imager les NP. L'objectif utilisé est un objectif x10 et lors de l'imagerie, en fonction des NP déposées et des épaisseurs de dépôt de NP en surface de la membrane, le zoom numérique a été réglé à des valeurs allant de 1 à 10 donnant des images de 512 x 512 pixels avec des tailles de pixels allant de 2,15  $\mu\text{m}$  x 2,15  $\mu\text{m}$  à 215,27 nm x 215,27 nm. Les images ont été numérisées à 400 Hz. La méthodologie ainsi développée permet l'analyse directe de la section de la membrane, permettant de visualiser sa surface et son matériau sur une même position z ce qui est d'un grand intérêt par rapport aux précédentes études [107]. La résolution latérale de MCBL étant meilleure que sa résolution axiale, ces conditions d'analyse permettent d'avoir une grande précision de mesure : un pas d'un pixel soit

2150 nm (Objectif x10 zoom x1) à 215,27 nm (Objectif x10 zoom x10) au lieu de 5 000 nm (Figure II-16).

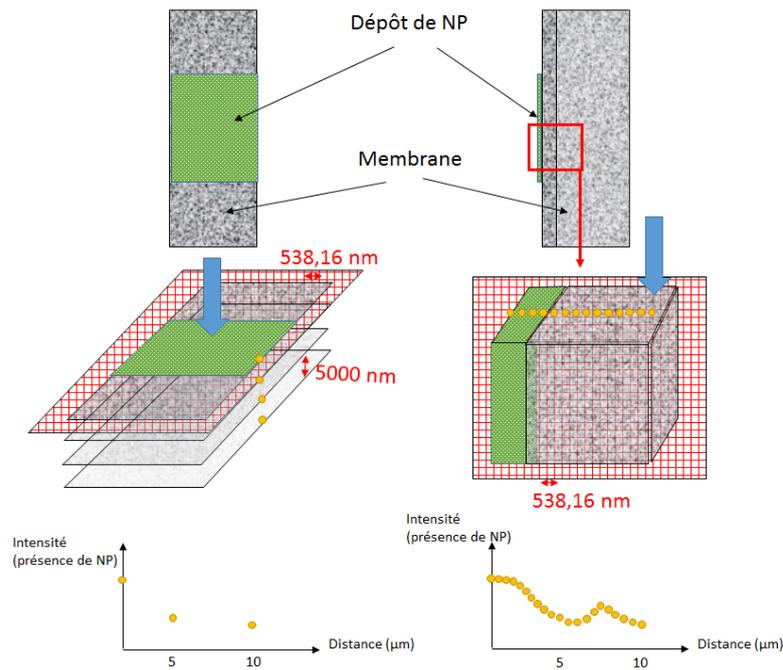


Figure II-16 : Réduction de la résolution grâce à l'analyse de la membrane sur sa section

Les conditions des scans réalisés pour identifier la membrane ou les différentes NP sont détaillées dans le Tableau II-4. Le laser d'excitation utilisé pour le scan visible, permettant d'identifier la membrane, est un laser vert d'une longueur d'onde de 532 nm à 100% de sa puissance. Ce même laser est utilisé pour l'excitation des NP-10 et des NP-100. Lors du balayage visible, la séparatrice RT 30/70 (filtre neutre permettant à 30% de la lumière d'excitation d'être réfléchi et à 70% d'être transmise) a été utilisée et la détection de l'émission a été réalisée sur un intervalle de longueurs d'ondes compris entre 530 nm et 535 nm, permettant de ne considérer que la lumière réfléchi et donc de réaliser un balayage représentant le visible. Pour l'analyse de la fluorescence, une séparatrice DD 405/532 filtrant la longueur d'onde d'excitation a été utilisée, et la récupération du signal d'émission a été effectuée sur l'intervalle 575-585 nm afin de limiter la réception de signal visible, les NP fluorescentes présentant une émission maximale à 585 nm. Pour l'analyse des membranes colmatées par les NP-1,5, le scan visible n'a pas été modifié. Pour les scans fluorescents des NP-1,5, le laser d'excitation utilisé est un laser argon bleu d'une longueur d'onde de 405 nm à 100% de sa puissance afin d'exciter au mieux les NP utilisées (Figure II-9). Le fait d'utiliser deux lasers d'excitation pour les scans réflectif et fluorescent n'a pas montré d'effet sur la position de l'image. Ceci a été prouvé par comparaison de la position de la surface de la membrane sur des images illustrant la même zone

imagée avec un laser de 405 nm et un laser de 532 nm (ANNEXE 3). La séparatrice DD 405/532 filtrant la longueur d'onde d'excitation est utilisée, et la récupération du signal d'émission a été effectuée sur l'intervalle 505-515 nm, les NP-1,5 fluorescentes présentant une émission maximale à 510 nm (Figure II-10).

Tableau II-4 : Paramètres d'analyse au MCBL

Visualisation	Gamme	Laser d'excitation (nm)	Séparatrice	Longueur d'onde d'émission (nm)	Récupération du signal
Membrane	Visible	532	RT 30/70	-	530 – 535 nm
NP-1,5	Fluorescent	405	DD 405/532	510	505 – 515 nm
NP-10		532		580	575 – 585 nm
NP-100		532			

Lors de l'analyse, le positionnement de l'échantillon sur l'axe z se fait jusqu'à la détection de la surface de l'échantillon en balayage visible. Les gains en balayage réfléchissant et fluorescent, permettant d'amplifier le signal reçu par le détecteur, sont réglés de manière à obtenir une intensité maximale tout en s'assurant de ne saturer aucun pixel de l'image. Les membranes ont été analysées en utilisant le mode xyz du MCBL, permettant de balayer le plan xy le long de l'axe z. Les images ont été capturées tous les 5 µm à partir de la surface de l'échantillon. Cette analyse en profondeur permet d'estimer la régularité des images obtenues et de détecter une éventuelle dégradation de l'échantillon possible pendant la fracture (dommage du dépôt de NP pendant la fracture ou le transport des échantillons, contamination de la surface de l'échantillon par des parties du dépôt dégradée, etc.). Pour une membrane et une condition opératoire, environ 50 clichés ont été réalisés à la fois pour la reproductibilité et pour s'affranchir des artefacts pouvant être causés par le polymère de la membrane (Figure II-12).

#### II.4.3.2.2. Traitement d'image

La membrane est balayée en même temps que les NP et des couleurs arbitraires sont attribuées à chacun des deux balayages (visible et fluorescent). Il a été décidé de représenter la membrane en gris et les NP en vert et rouge afin de visualiser au mieux le signal reflétant la présence de

NP. Lors des filtrations de suspension monodisperses, les NP de chaque taille ont été imagées en vert. Lors de la filtration de suspension polydisperses, les NP-10 ont été imagées en vert et les NP-1,5 en rouge. Les images sont ensuite analysées à l'aide du logiciel Image J 1.43 (National Institutes of Health, USA) en évaluant les niveaux de gris de chacun des balayages sur une ligne de mesure. Pour ce faire, une ligne de mesure, perpendiculaire à la surface de la membrane, est tracée exactement à la même position sur les images du balayage visible et du/des balayage(s) fluorescent(s) d'une même profondeur z de l'échantillon. Ainsi, les profils d'intensité obtenus pour chacun des balayages peuvent être comparés et la répartition des NP peut être rapportée à la surface de la membrane.

La surface de la membrane est définie comme le maximum du premier pic de forte intensité obtenu dans le profil visible. Il est important de comparer le signal des NP de silice par rapport à celui renvoyé par la membrane en PES. Les indices de réfraction des deux matériaux sont proches, respectivement 1,55 et 1,65. Ainsi, l'écart entre les deux matériaux est minime et il semble que le balayage visible montre une intensité de signal, bien que celle-ci soit faible, pour les NP fluorescentes. Afin de valider cette hypothèse, une expérience de dépôt goutte de NP (silice) sur une lame de verre (silice également) a été réalisée (ANNEXE 4). Il en ressort que les NP peuvent présenter un léger signal dans le balayage visible. Cependant, ce signal est largement plus faible pour les NP que pour la lame de verre, ainsi, dans le cas d'un dépôt important en surface, la surface de la membrane est définie comme le maximum du pic marquant une transition d'intensité.

Il apparaît que les profils d'intensité mesurés lors du balayage fluorescent présentent une ligne de base non constante. Il était donc important d'estimer le niveau de bruit d'intensité émise. Pour cela, une membrane propre ayant subi un rinçage à l'eau ultrapure sous une pression d'1 bar (conditions identiques à celles d'un rinçage avant filtration) a été analysée en balayage fluorescent. Le positionnement de la membrane sur l'axe z a été réglé de sorte que le plan focal soit positionné à la surface de l'échantillon. Une même zone a subi des balayages successifs en faisant varier uniquement le gain lors de la capture. Cette manipulation a été réalisée avec l'objectif x10 et en faisant varier le zoom de 1 à 10 (conditions d'analyse similaires à celles d'une membrane colmatée avec présence de NP fluorescentes). Les images ont été traitées à l'aide du logiciel Image J afin de déterminer l'intensité détectée en l'absence de NP fluorescentes dans le balayage fluorescent. Deux modes opératoires ont été suivis : sur les images réalisées au MCBL, l'intensité moyenne de fluorescence sur une ligne (méthode similaire à celle de l'analyse en présence de NP) et l'intensité mesurée sur une surface définie de membrane ont été mesurées. Pour chaque gain appliqué (compris entre 850 et 1250, valeurs

fixées lors du balayage fluorescent en présence de NP), la moyenne de l'intensité et l'écart type ont été calculés afin d'obtenir les graphiques présentés en Figures II-17a) et II-17b) respectivement pour les profils d'intensité mesurés sur une ligne et sur une surface.

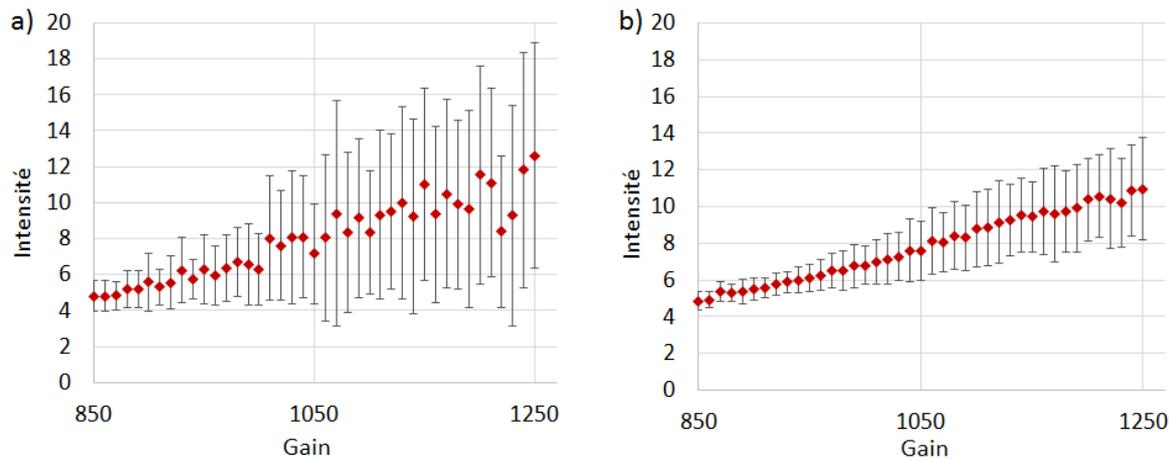


Figure II-17 : Intensité relative au bruit mesurée lors des balayages fluorescents en fonction du gain appliqué pendant l'analyse sur a) une ligne de mesure, b) une mesure sur une surface

Il apparait que l'intensité du bruit mesurée sur une surface et donc la considération d'un nombre plus important de pixel permet de lisser les résultats et d'obtenir une variation du bruit plus linéaire en fonction du gain appliqué et un écart type réduit par rapport à l'analyse sur une ligne de mesure. De ce fait, sur les profils d'intensité réalisés sur les images de balayages fluorescents des membranes colmatées, la valeur du bruit considérée sera celle obtenue avec l'analyse sur la surface reflétant un nombre bien plus important de pixels et représentant donc une meilleure statistique du niveau du bruit. Les pixels présentant une intensité supérieure à celle de la moyenne du bruit avec l'écart type au gain fixé pendant l'analyse seront donc considérés comme des pixels traduisant la présence de NP. Toutefois, il est important de mentionner que l'absence de signal fluorescent ne signifie pas l'absence de NP mais non détectable car le signal est en dessous de la limite de détection du MCBL.

Dans certaines expérimentations, lorsque le signal fluorescent est obtenu en amont de la membrane, le dépôt de NP à la surface filtrante de la membrane, traduisant une filtration sur gâteau peut être clairement identifié au MCBL par la présence d'un liseré sur la surface ou même d'un dépôt imposant. Il est possible d'estimer l'épaisseur de ce dépôt. Celle-ci est définie comme l'épaisseur à mi-hauteur du pic représentant ce dépôt sur le profil fluorescent mesuré. Lorsque du signal fluorescent est obtenu dans le matériau membranaire, une profondeur de pénétration peut être déterminée.

**II.4.3.2.3. Détermination de la profondeur de pénétration des NP**

Le tracé des profils de pénétration des NP à partir des images MCBL réalisées sur les membranes colmatées a permis de déterminer les profondeurs de pénétration des NP dans le matériau membranaire. Toutefois, dans certains cas, il a été difficile de déterminer avec précision cette profondeur du fait de la présence de pixels isolés. Ainsi un critère de détermination de cette profondeur a été fixé afin de définir une méthode uniforme et rigoureuse de détermination de la profondeur de pénétration. La présence de NP dans le matériau membranaire a été admise lorsque la moyenne de fluorescence de trois pixels consécutifs sur le profil de pénétration des NP s'est révélée supérieure à la valeur du bruit au gain d'analyse considéré avec un facteur de tolérance de 1,2. Ainsi, la profondeur de pénétration a été déterminée à la valeur du profil fluorescent pour laquelle l'intensité de trois points ne dépasse pas le bruit multiplié par 1,2. Pour chaque image, un nombre moyen de 8 profils a été traité afin de montrer si le colmatage était uniforme ou pas.

## **II.5. Méthodologie - Plans d'expériences**

La méthodologie des plans d'expériences a été retenue pour évaluer l'influence des conditions opératoires appliquées lors des filtrations. La construction et le traitement statistique des plans d'expériences ont été réalisés avec le logiciel NEMRODw (LPRAI, Marseille, France) au Laboratoire d'Instrumentation et Sciences Analytiques (LISA, Marseille, France). La réalisation d'un plan d'expériences pour les opérations de filtration menées a permis d'organiser au mieux les essais expérimentaux à travers le choix de points judicieux dans le but de déterminer un modèle mathématique décrivant au mieux les résultats obtenus. Ainsi, le modèle empirique proposé reliant la variation des réponses ( $Y_i$ ), grandeurs d'intérêt, aux variations des paramètres contrôlés, les variables ( $X_i$ ) doit décrire au mieux le comportement observé. Dans le domaine de variation étudié, le modèle avancé doit permettre de calculer les réponses pour toute valeur des  $X_i$  avec une bonne précision. Pour ce travail, un modèle susceptible de représenter la variation des taux de rétention, de récupération, et de pénétration des NP dans le matériau membranaire en fonction des conditions opératoires a dû être identifié. Une analyse précise de la variance des résultats obtenus (réponses) en fonction des variables d'entrées a été menée afin de déterminer si les variations obtenues étaient significatives en fonction des conditions opératoires fixées. Ainsi, pour certaines réponses, des tendances ont été avancées sans affirmer l'aspect significatif de la variable d'entrée sur la réponse obtenue. Le

domaine expérimental étudié pendant cette étude se compose de 2 espaces disjoints : un des espaces concerne une variable qualitative avec 3 modalités (diamètres des NP) et l'autre espace concerne les variables quantitatives et continues (PTM et FCV). Le plan d'expériences réalisé permet ainsi :

- la comparaison de comportement des différentes tailles de NP en tenant compte des effets de la PTM appliquée et du FCV atteint lors de la filtration,
- la connaissance des réponses (taux de rétention, taux de récupération, épaisseur de gâteau, profondeur de pénétration des NP dans la peau, résistance du colmatage...) étudiées pour chacune des tailles de NP étudiées, pour les différentes modalités des variables qualitatives appliquées (PTM et FCV).

L'objectif de la mise en place de ce plan d'expériences est de déterminer l'influence des paramètres étudiés sur les réponses : c'est à dire comparer le comportement des NP de différentes tailles en fonction des conditions appliquées mais aussi déterminer les conditions expérimentales optimales qui répondent aux objectifs concernant la rétention des NP et le colmatage de la membrane.

Les différents facteurs et leur domaine de variation sont présentés dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Facteurs et domaine expérimental du plan d'expériences

Facteur qualitatif		Niveaux		
X <sub>1</sub>	Diamètre des NP	1,5 nm	10 nm	100 nm
Facteurs quantitatifs		Domaine expérimental		
X <sub>2</sub>	PTM	0,3 → 0,4 bar		
X <sub>3</sub>	FCV	200 → 800		

La stratégie expérimentale conduite possède donc deux types de facteurs et les modèles mathématiques associés à ces deux types de facteurs sont :

- Facteur qualitatif X<sub>1</sub> :

$$Y_{\text{qual}} = b_0 + b_{1A} X_{1A} + b_{1B} X_{1B}$$

- Facteurs quantitatifs X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> :

$$Y_{\text{quant}} = b_0 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{23} X_2 X_3$$

Pour prendre en considération l'effet d'interaction entre les facteurs qualitatif et quantitatifs, un modèle de produit a été postulé :

$$Y = Y_{\text{qual}} \times Y_{\text{quant}} = b_0 + b_{1A} X_{1A} + b_{1B} X_{1B} + b_2 X_2 + b_{21A} X_2 X_{1A} + b_{21B} X_2 X_{1B} + b_3 X_3 + b_{31A} X_3 X_{1A} + b_{31B} X_3 X_{1B} + b_{22} X_2^2 + b_{221A} X_2^2 X_{1A} + b_{221B} X_2^2 X_{1B} + b_{33} X_3^2 + b_{331A} X_3^2 X_{1A} + b_{331B} X_3^2 X_{1B} + b_{23} X_2 X_3 + b_{231A32} X_2 X_3 X_{1A} + b_{231B} X_2 X_3 X_{1B}$$

Ce modèle à 18 coefficients a été estimé et aucun plan classique ne correspond à ce type de problématique. De ce fait, un plan spécifique à cette étude, un plan D-optimal a été construit pour estimer au mieux les coefficients du modèle et prédire les réponses expérimentales dans tout le domaine d'intérêt avec une bonne qualité prévisionnelle. Le plan d'expériences définit au début des opérations de filtration menées est décrit dans le Tableau II-6. Ainsi, 21 expériences participant au plan d'expériences ont été réalisées alors que quelques opérations de filtration aléatoires ont été menées afin de valider les tendances obtenues avec le plan d'expériences.

Tableau II-6 : Plan d'expériences mené

N°Exp	Diamètre particules (nm)	Pression (bar)	FCV
1	1,5	0,2	200
2	1,5	0,3	200
3	1,5	0,4	200
4	1,5	0,4	500
5	1,5	0,3	500
6	1,5	0,2	800
7	1,5	0,4	800
8	10	0,2	200
9	10	0,3	200
10	10	0,4	200
11	10	0,2	500
12	10	0,3	500
13	10	0,2	800
14	10	0,4	800
15	100	0,2	200
16	100	0,3	800
17	100	0,4	200
18	100	0,2	500
19	100	0,3	500
20	100	0,2	800
21	100	0,4	800



# **Chapitre III : Résultats et discussion**

### III.1. Ultrafiltration de suspensions monodisperses de NP

Des suspensions idéales ont été filtrées sous différentes conditions opératoires afin (i) de déterminer le potentiel de rétention des membranes étudiées envers certaines tailles de NP (ii) de caractériser et identifier le colmatage des membranes par ces NP et (iii) d'étudier l'influence des conditions opératoires sur l'établissement et la localisation de ce colmatage. Les différentes techniques utilisées et/ou développées doivent fournir, par une approche différente, des résultats complémentaires afin de mieux appréhender le passage des NP dans les membranes d'ultrafiltration.

Pour ce faire, le flux de perméat a été suivi au cours du temps, permettant d'identifier les modèles de colmatage s'opérant pendant la filtration frontale grâce aux modèles d'Hermia. Différents taux de rétention ont été considérés. Ne pouvant prélever un échantillon de rétentat durant l'expérience, un taux de rétention théorique  $TR_{th}$ , calculé par bilan matière à partir de la concentration du perméat collecté au cours du temps de la filtration a pu être calculé. En fin de filtration, un taux de rétention final,  $TR_f$ , mesuré à partir des concentrations finales de rétentat et de perméat a pu être obtenu. Le taux de rétention théorique,  $TR_{th}$ , considère une concentration de rétentat identique dans la fibre creuse et ne tient pas compte des NP déposées en surface ou dans la membrane. Aussi, un troisième taux de rétention aux bornes de la membrane,  $TR_m$ , a été estimé afin de considérer la forte concentration en NP dans le dépôt au voisinage de la membrane. Le dépôt a été ainsi assimilé à un volume organisé à la surface de la membrane en couches régulières et occupées par les NP bloquées sur la membrane. La mesure de l'épaisseur du dépôt à la surface de la membrane a été réalisée pour les plus grandes NP (NP-100). Pour les plus petites NP, l'épaisseur du dépôt (en cas de dépôt) est difficile à estimer soit du fait de la résolution des appareils, soit du fait de la formation d'un dépôt non homogène à la surface de la membrane. Des analyses au MEB ont toutefois permis de visualiser des dépôts de NP-10 et NP-1,5. La concentration en nombre de NP par mL à la surface de la membrane a pu être estimée et le  $TR_m$  calculé.

Concernant les incertitudes sur les concentrations en NP, les concentrations en nombre de NP par mL de chaque flux ont été déterminées par fluorimétrie ou par analyse au Nanosight. L'incertitude sur les concentrations déterminées par fluorimétrie a été calculée à partir de l'erreur faite sur la courbe d'étalonnage. L'écart type a été calculé en fonction de l'écart des points de la courbe d'étalonnage par rapport au modèle mathématique définissant la variation

de la fluorescence en fonction de la concentration en NP. Cette erreur s'exprime grâce à l'Equation III-1.

$$S_{y/x} = \frac{\sqrt{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}}{n - 2} \quad \text{(Equation III-1)}$$

avec n le nombre de points composant la courbe d'étalonnage,  $y_i$  la valeur de fluorescence mesurée et  $\hat{y}_i$  la valeur de fluorescence calculée grâce à la régression mathématique de la courbe d'étalonnage (fonction linéaire déterminée lors de la réalisation des courbes d'étalonnage des NP-10 ou fonction polynomiale déterminée lors de la réalisation des courbes d'étalonnage des NP-1,5). Les analyses des concentrations des flux lors de la filtration des NP-100 ont été réalisées grâce au Nanosight. Chaque analyse a été réalisée en flux sur l'appareillage, à débit constant, pendant 1 minute, renouvelée trois fois. Suite à cette analyse, l'appareil est directement capable de déterminer une erreur relative sur la concentration et la taille des NP annoncées (Figure III-1).

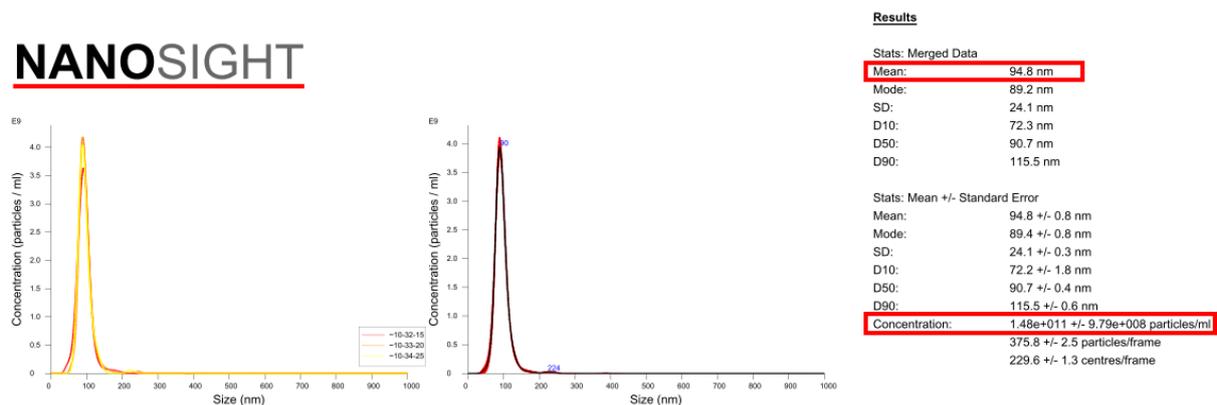


Figure III-1 : Exemple de résultat d'analyse au Nanosight

Il a été décidé de réaliser cette étude grâce à l'utilisation d'un plan d'expériences permettant d'identifier l'influence de la PTM appliquée et du FCV atteint sur les différentes réponses considérées : taux de rétention, taux de récupération ou encore répartition des NP par rapport à la surface de la membrane. Pour des raisons de compréhension, ce chapitre va présenter les résultats pour les NP de taille supérieure puis inférieure et enfin voisine de la taille des pores. Le traitement des résultats par plan d'expériences se traduit par le fait que tout le domaine de variation des paramètres opératoires n'a pas été investigué en détail pour chaque taille. Les résultats traités grâce au plan d'expériences seront présentés pour les paramètres considérés. Dans certains cas, des points expérimentaux hors plan d'expérience ont été réalisés afin d'appuyer les modèles avancés grâce au plan d'expériences ou de valider les tendances

observées. Dans un second temps, les résultats obtenus lors de la filtration d'une suspension complexifiée par la présence de sel ou par un mélange de NP seront présentés.

### III.1.1. $d_{NP} > d_{pores}$ (NP-100)

La filtration de suspensions de NP-100, NP de taille cinq fois supérieure à celle des pores de la membrane, a été étudiée sous différents PTM et FCV. Etant donnée la taille des NP largement supérieure à celle des pores de la membrane, une forte rétention des NP-100 est attendue.

#### III.1.1.1. Flux de perméat

Le suivi du flux de perméat au cours du temps de filtration a permis, dans un premier temps, de valider la bonne reproductibilité des expériences de filtration réalisées. Comme le montre la Figure III-2, pour une PTM constante appliquée lors de la filtration, la perméabilité normalisée varie de manière identique sur les expériences menées pour atteindre différents FCV.

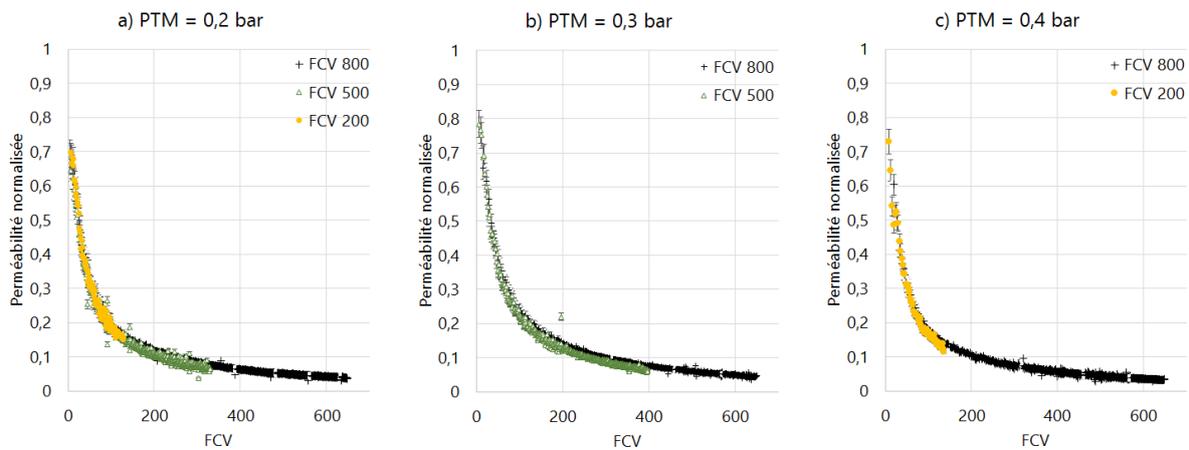


Figure III-2 : Perméabilité normalisée en fonction du facteur de concentration volumique lors de la filtration de suspensions de NP-100 sous a) 0,2 bar ; b) 0,3 bar et c) 0,4 bar

Le FCV est calculé à partir du volume de suspension engagé dans la filtration au temps final par rapport au volume de rétentat récupéré au temps final (Equation III-2).

$$FCV = \frac{V_{0f}}{V_{rf}} = \frac{V_{pf} + V_{rf}}{V_{rf}} \quad (\text{Equation III-2})$$

avec  $V_{0f}$ , le volume d'alimentation engagé dans la filtration,  $V_{rf}$ , le volume de rétentat récupéré et  $V_{pf}$ , le volume de perméat passé.

La manipulation est conduite jusqu'à un FCV fixé. Le volume de rétentat est approximé et considéré constant et égal au volume interne des canaux de la fibre ( $V_{rf} = 1,1 \text{ mL}$ ). Ainsi, l'opération de filtration est stoppée lorsque le FCV estimé atteint 200, 500 ou 800. Cependant, dans de nombreux cas, le volume de rétentat récupéré était légèrement plus important que le volume interne des fibres du fait de la présence de volumes dans les tuyaux de collecte. Ce volume de rétentat récupéré a été utilisé pour calculer les FCV réels, c'est pourquoi, ces derniers n'atteignent pas, en toute rigueur, la valeur de FCV fixée.

La Figure III-2 montre une diminution brutale de la perméabilité (et donc du flux de perméat) au début de la filtration. Plus de 20% de la perméabilité est perdu après un volume de perméat passé d'environ 10 mL. Cette chute drastique de perméabilité quasi linéaire se produit jusqu'à atteindre un FCV d'environ 100. Une fois ce FCV atteint, il semble qu'une zone de transition puisse être identifiée, durant laquelle la pente de la perte de perméabilité diminue. Cette zone de transition est observable d'un FCV 100 à un FCV d'environ 200 à 300 en fonction de la PTM appliquée. Ensuite, la diminution de perméabilité est plus faible. Cette réduction brutale de perméabilité initiale traduit une rétention des NP par la membrane et un bouchage des pores s'opposant à l'écoulement du fluide à travers la membrane [21]. La filtration de cette suspension de NP-100 sous une PTM plus élevée semble entraîner une réduction de flux légèrement plus importante (Figure III-3).

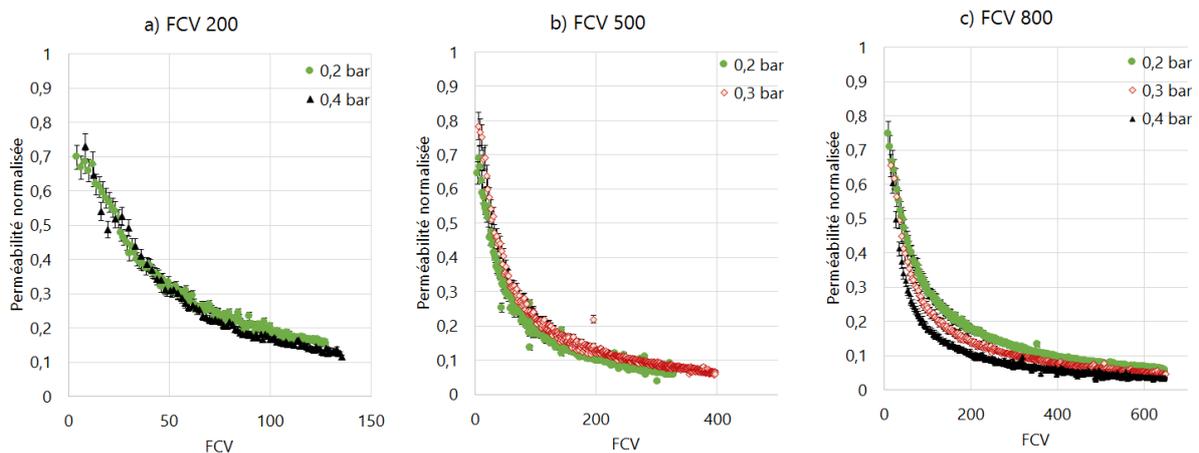
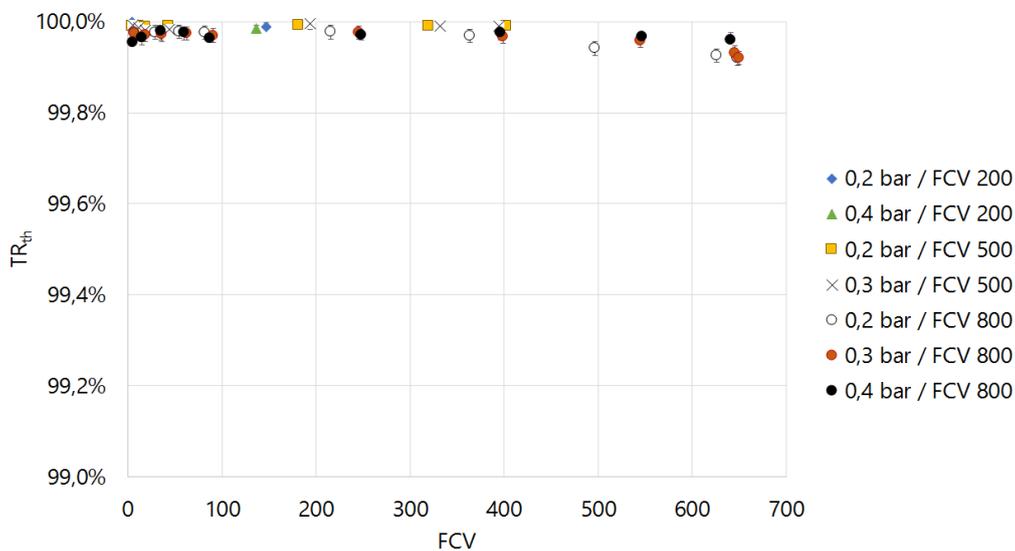


Figure III-3 : Influence de la PTM appliquée lors de la filtration des suspensions de NP-100 sur la perte de perméabilité

### III.1.1.2. Taux de rétention et abattement

#### III.1.1.2.1. Taux de rétention théorique, $TR_{th}$

Les taux de rétention théoriques,  $TR_{th}$  sont présentés en fonction du FCV en Figure III-4. Il apparaît que les NP-100 sont retenues à au moins 99,9% dès le début de la filtration, et ce, durant toute la filtration. Cependant, une légère diminution du  $TR_{th}$  peut être perçue lorsque le FCV atteint devient important (supérieur à 400). La taille des NP filtrées et la formation d'un gâteau de plus en plus épais ne devraient pas induire une diminution de  $TR_{th}$ . Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'on considère une concentration homogène dans le rétentat pour le calcul du  $TR_{th}$ , sans prendre en compte la concentration des NP constituant le gâteau à la surface de la membrane qui est, du fait de la rétention des NP, très importante.

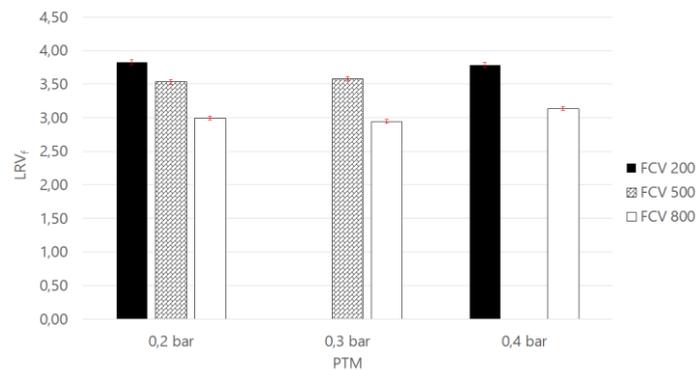


légèrement différentes sont obtenues en fonction des conditions opératoires mais la membrane présente, quoi qu'il en soit, une excellente rétention des NP-100.

### **III.1.1.2.2. Taux de rétention final mesuré, $TR_f$**

Quels que soient la PTM appliquée et le FCV atteint, les taux de rétention finaux  $TR_f$ , calculés à partir des concentrations finales de rétentat et de perméat recueillis, sont supérieurs ou égaux à 99,9% après la filtration de NP-100 dans les conditions étudiées. Ainsi il est difficile de visualiser une tendance en fonction des conditions opératoires appliquées.

L'abattement final mesuré est logiquement plus faible que le théorique. En effet, la concentration du rétentat final mesurée est plus faible que celle estimée du fait de la présence d'un gâteau. Il reste toutefois compris entre 2,9 et 3,8 log quelles que soient les conditions opératoires appliquées (Figure III-5). La Figure III-5 montre que la PTM appliquée a peu d'influence sur le  $LRV_f$  alors que l'augmentation du FCV a pour conséquence de diminuer le  $LRV_f$ : plus de NP-100 passent dans le perméat lorsque le FCV atteint augmente.



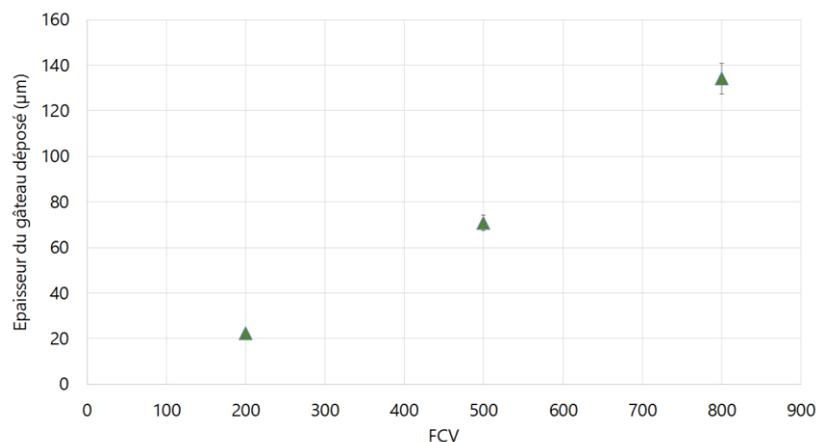
*Figure III-5 :  $LRV_f$  finaux obtenus après la filtration de NP-100 sous différentes conditions opératoires*

La valeur de  $LRV_f$  ne tient toutefois pas compte de la quantité de NP qui s'est concentrée et qui est restée bloquée à la surface de la membrane. C'est pourquoi une valeur de l'abattement aux bornes de la membrane, en fonction de la concentration du dépôt à la surface de celle-ci, a été estimée.

### **III.1.1.2.3. Taux de rétention de part et d'autre de la membrane, $TR_m$**

Afin de déterminer la concentration en NP au voisinage de la membrane, le nombre de NP manquantes dans le bilan matière a été déterminé. Ces NP ont été supposées déposées sur la surface de la membrane. Les filtrations réalisées sous 0,2 bar ont été menées jusqu'à des FCV

de 200, 500 et 800. A chacun de ces FCV auxquels la filtration a été stoppée, l'épaisseur du gâteau formé par les NP-100 à la surface de la membrane a pu être déterminée grâce à des mesures réalisées sur des images obtenues par MEB (Figure III-6). Ainsi, le volume de gâteau déposé a pu être calculé et la concentration en NP-100 à la surface de la membrane a pu être définie. Les épaisseurs mesurées grâce aux techniques microscopiques ont été comparées aux épaisseurs théoriques calculées à partir du nombre de NP non récupérées calculé par bilan matière. L'écart entre les épaisseurs mesurées et calculées s'élève à 17,3% maximum. Cet écart peut être associé à une pénétration des NP-100 dans le matériau membranaire, ne participant donc pas au gâteau formé à la surface de la membrane.



*Figure III-6 : Epaisseurs de gâteau mesurées après la filtration de suspensions de NP-100 sous 0,2 bar en fonction du FCV atteint*

Les gâteaux de filtration étant denses, la concentration est plus importante au voisinage de la membrane. Cette dernière est supérieure à  $1.10^{15}$  part.mL<sup>-1</sup> et les rétentions obtenues sont au minimum de 99,98% ce qui correspond à des abattements compris entre 3,8 et 4,8 log. Ces valeurs sont à mettre en parallèle du critère supérieur à 5 log d'abattement pour des *Cryptosporidium* possédant une taille près de 200 fois supérieure à ces NP-100. Les membranes étudiées assurent donc une très bonne rétention des NP-100.

Finalement, les valeurs des taux de rétention et d'abattement sont tellement importantes et proches qu'aucune tendance ne peut être mise en évidence au regard de la PTM et du FCV. La légère diminution de l'abattement observée à PTM constante lorsque le FCV augmente s'explique par une augmentation de concentration plus importante dans le perméat que dans le gâteau qui reste homogène. Il faut toutefois relativiser cette diminution par rapport au fort taux d'abattement.

### III.1.1.3. Taux de récupération

Le taux de récupération global est défini comme le pourcentage de NP récupérées dans le perméat et le rétentat par rapport au nombre total de NP engagées durant la filtration. Ainsi, un taux de récupération plus élevé est généralement attendu lorsque la taille des NP est très petite ou très grande vis-à-vis de celle des pores du fait respectivement d'un passage des NP à travers la membrane et d'une récupération dans le perméat ou d'une rétention par exclusion de taille et d'une récupération dans le rétentat [107]. Les taux de récupération globaux obtenus pour chaque condition opératoire testée sont présentés en Figure III-7. Le taux de récupération global le plus important est obtenu pour une filtration réalisée sous une PTM de 0,2 bar jusqu'à un FCV de 200 et ne dépasse pas 55%. Pour les autres conditions opératoires testées, les taux de récupération globaux calculés sont faibles, de l'ordre de 15%, ce qui traduit un blocage important des NP avec la présence d'un gâteau de filtration du fait d'une taille des NP très supérieure à celle des pores. La variation du taux de récupération global en fonction de la PTM pour un FCV de 800, montre que la récupération des NP se réduit avec l'augmentation de la PTM. Ceci témoigne d'un gâteau plus dense et donc d'une récupération dans le rétentat plus faible couplée à un arrêt des NP en amont et limitant la quantité en aval de la membrane.

L'augmentation du FCV, à PTM constante de 0,2 bar, montre que pour un FCV de 500, moins de NP-100 sont récupérées dans le perméat et le rétentat que pour un FCV de 200. Une possible explication serait qu'à faible PTM, le gâteau formé est moins dense (moins « solide ») et une part de celui-ci se détache de la membrane lors de la récupération du rétentat. Lorsque l'opération de filtration est conduite jusqu'à un FCV important (FCV = 800), la part de NP récupérée augmente par rapport à un FCV de 500 car une quantité plus importante de NP est récupérée dans le perméat. Afin de valider ces hypothèses, le taux de récupération global a été décomposé en fonction de la part de NP retrouvée dans le perméat, dans le rétentat et bloquée dans la membrane (Figure III-8). Il apparaît que l'augmentation du FCV conduit effectivement à la récupération plus importante de NP-100 dans le perméat. De plus, pour des FCV constants atteints, l'augmentation de la PTM est à l'origine d'une diminution des NP-100 dans le perméat. Finalement, un dépôt de NP stable semble être obtenu à la surface de la membrane lorsque la PTM appliquée pendant la filtration est importante car moins de 15% des NP-100 filtrées seront récupérées dans le rétentat après une filtration sous 0,4 bar.

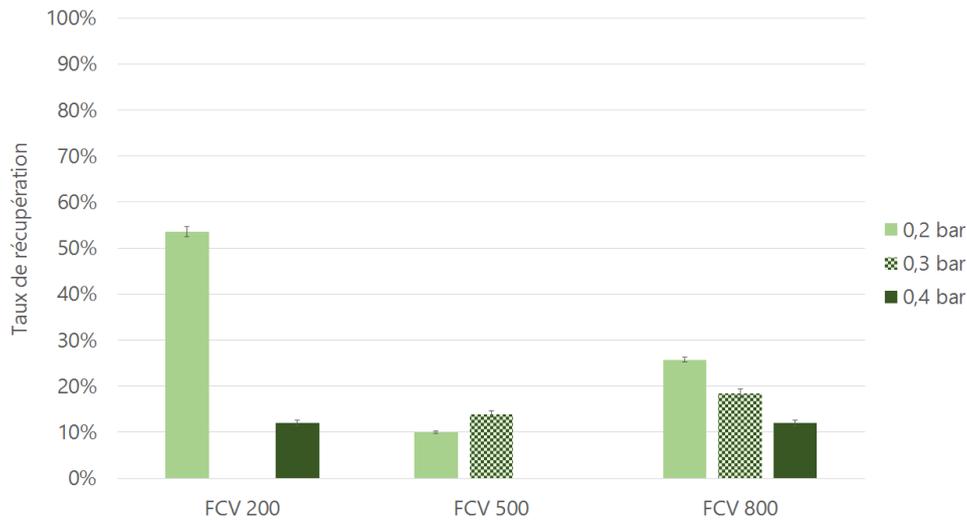


Figure III-7 : Taux de récupération globaux obtenus après la filtration de suspensions de NP-100 sous différentes conditions opératoires (PTM, FCV)

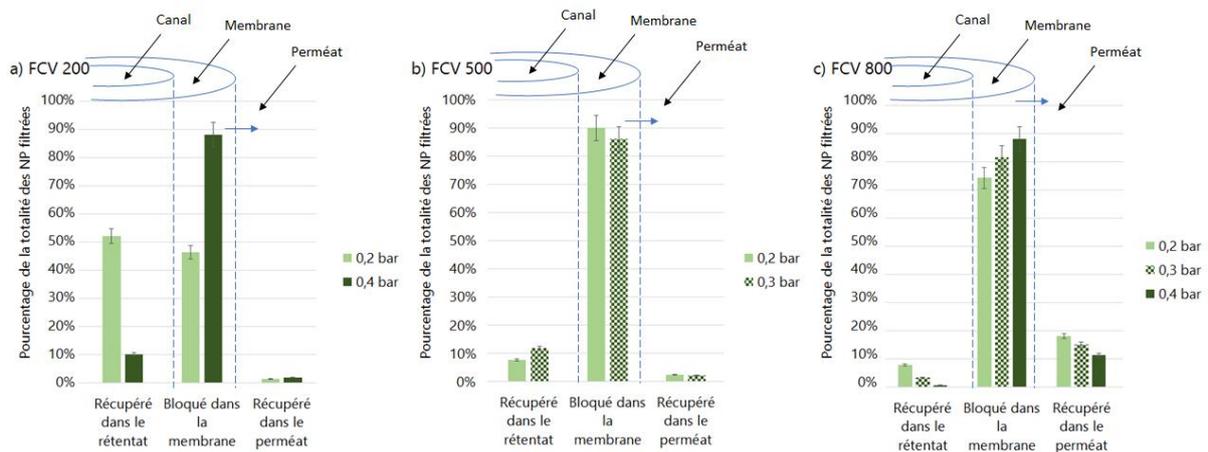


Figure III-8 : Localisation des NP en fin de filtration d'une suspension de NP-100 pour l'ensemble des conditions opératoires testées

Le traitement de la variation du taux de récupération global en fonction des conditions opératoires par plan d'expériences (Figure III-9) montre que ce dernier est finalement faiblement dépendant des conditions opératoires. Cependant, les NP-100 resteront davantage bloquées sur et/ou dans la membrane sous une forte PTM et pour un FCV élevé.

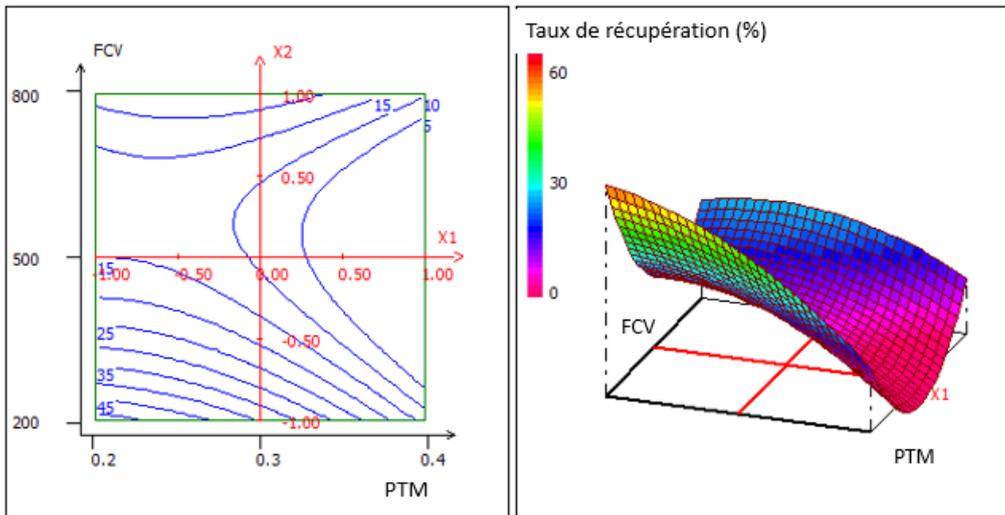


Figure III-9 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur le taux de récupération global des NP-100

Le taux de récupération des NP-100 dans le perméat varie peu et représente de faibles valeurs en comparaison de la quantité des NP-100 récupérées dans le rétentat. Toutefois, la réponse varie de 1,5 à 18,0 et l'analyse de variance du plan d'expériences a montré que la variation de la réponse peut être reliée à la variation des facteurs (FCV et PTM). Le traitement des données par plan d'expériences montre que la quantité de NP-100 récupérée dans le perméat sera maximale lors d'une filtration conduite jusqu'à un FCV important sous une faible PTM (Figure III-10).

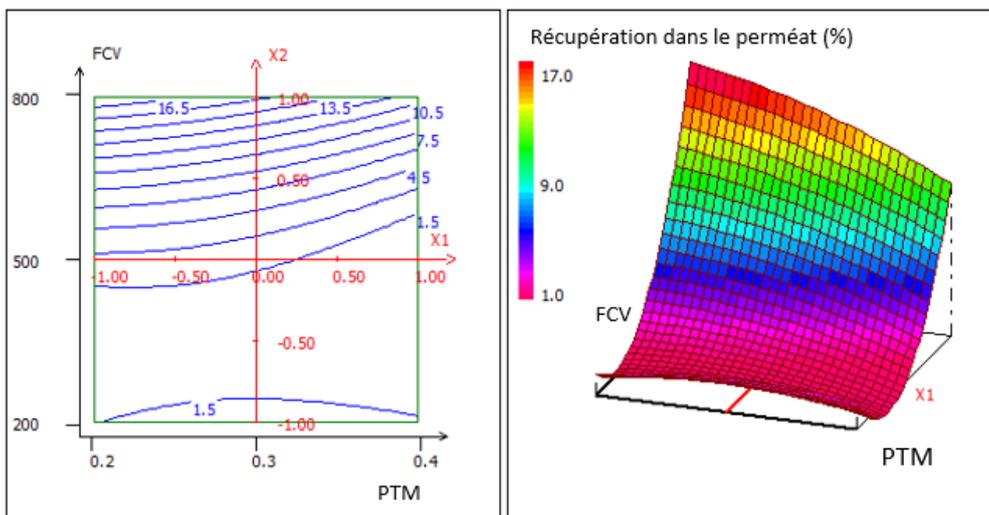


Figure III-10 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur le taux de récupération des NP-100 dans le perméat

Le traitement des données de récupération de NP-100 dans le rétentat par plan d'expériences (Figure III-11) confirme les tendances avancées précédemment. Lorsque la PTM augmente, une quantité plus faible de NP-100 est récupérée dans le rétentat, du fait de l'augmentation du nombre de NP participant au colmatage de la membrane et restant bloquées dans et sur le matériau membranaire.

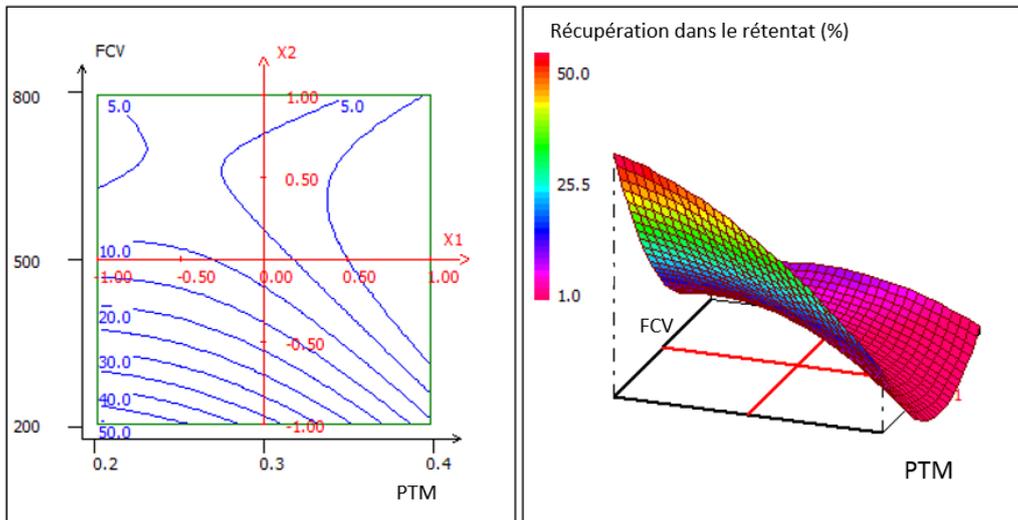


Figure III-11 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur le taux de récupération des NP-100 dans le rétentat

#### III.1.1.4. Caractérisation microscopique de la membrane

Il a été démontré que les NP-100 participent de manière importante au colmatage de la membrane à travers le faible taux de récupération obtenu et l'importante perte de perméabilité engendrée par leur rétention. Il s'agit maintenant, de définir clairement et précisément la position des NP-100 participant au colmatage de la membrane. Pour cela, les membranes colmatées ont été analysées au MCBL et visualisées au MEB après filtration.

##### III.1.1.4.1. Détermination des profils de pénétration

Une imagerie de la membrane colmatée par les NP-100 à l'aide d'un MCBL a été réalisée. L'identification de la membrane a été réalisée grâce à un balayage réflectif et celle des NP grâce à un balayage en mode fluorescent. Les images obtenues ont été traitées grâce au logiciel ImageJ. Ce traitement a permis d'obtenir des profils de répartition des NP par rapport à la surface de la membrane. Les profils de répartition des NP-100 tracés montrent un dépôt de NP très important à la surface de la membrane et une très faible pénétration sur les premiers microns du matériau membranaire (Figure III-12). Il est à noter que le profil atypique sur la Figure III-12

à PTM de 0,4 bar est causé par la casse à l'azote et le fait que l'analyse n'ait pas été réalisée sur une surface parfaitement plane. Cet incident est très rare et a lieu lorsque que le gâteau déposé est très dense.

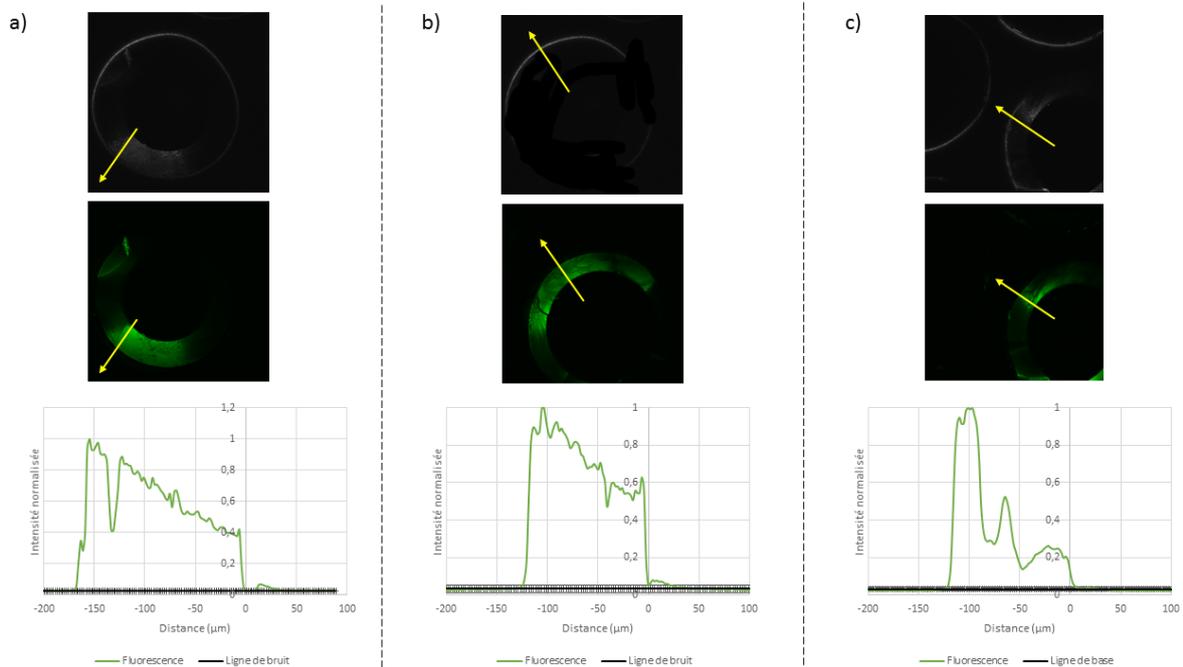


Figure III-12 : Profils de pénétration des NP-100 par rapport à la surface de la membrane après une filtration sous a) 0,2 bar, b) 0,3 bar et c) 0,4 bar [FCV 800]

La variation de la profondeur de pénétration des NP-100 dans le matériau membranaire a été étudiée en fonction des conditions opératoires appliquées pendant la filtration. Les résultats ont été traités grâce au plan d'expériences et sont présentés en Figure III-13. La variation de la réponse est moindre, de l'ordre de 24 à 30 µm de profondeur de pénétration, avec un écart type sur l'ensemble des mesures réalisées sur une fibre de 2 µm. Toutefois, il est observé que la profondeur de pénétration est plus faible pour de faibles PTM appliquées, quel que soit le FCV atteint.

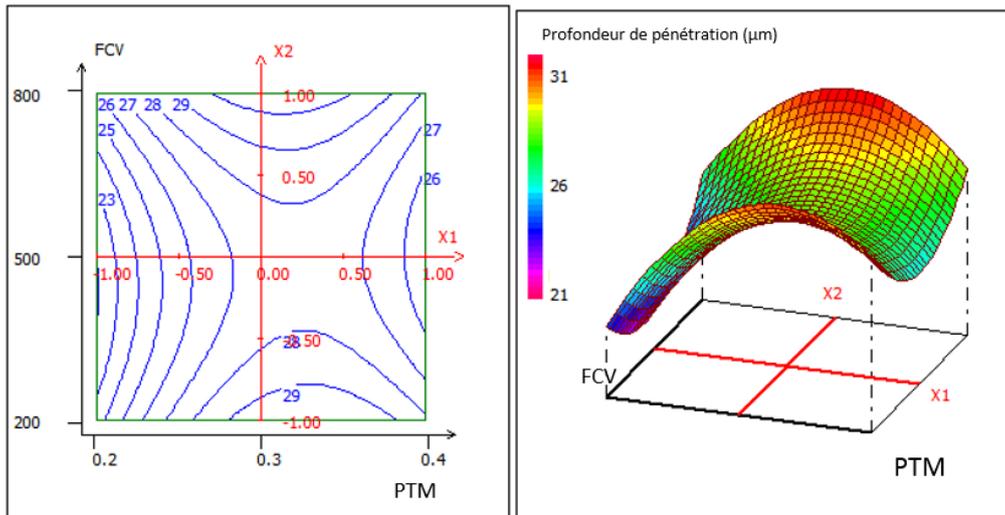


Figure III-13 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur la profondeur de pénétration des NP-100 dans le matériau membranaire

La pénétration superficielle des NP-100 dans le matériau membranaire peut être expliquée par la distribution de taille des NP utilisées (même si elle est homogène) et/ou par la distribution de taille de pores de la membrane. Cette première hypothèse a été validée par l'étude plus approfondie des courbes granulométriques en nombre du Nanosight (Figure III-14). Sur la Figure III-14, l'axe des abscisses représente le pourcentage en nombre de NP par rapport à la totalité des NP comptées. On distingue que la granulométrie du perméat diffère de la granulométrie de l'alimentation ou du rétentat, traduisant un passage des NP les plus fines. En effet, dans l'alimentation et le rétentat, 10% de NP présente une taille moyenne d'environ 70  $\mu\text{m}$  alors que dans le perméat, 10% des NP présente un diamètre moyen d'environ 45  $\mu\text{m}$ . Toutefois, on constate que ce décalage vers les petites tailles reste faible du fait de l'homogénéité de la suspension initiale et celui-ci n'a pas été observé de manière systématique. La plus grande pénétration des NP-100 dans le matériau membranaire aux plus fortes PTM peut s'expliquer par une force motrice plus importante. Il est à noter qu'avec une pénétration entre 24 et 30 microns, celle-ci ne s'effectue que sur la moitié de l'épaisseur de la peau de la membrane.

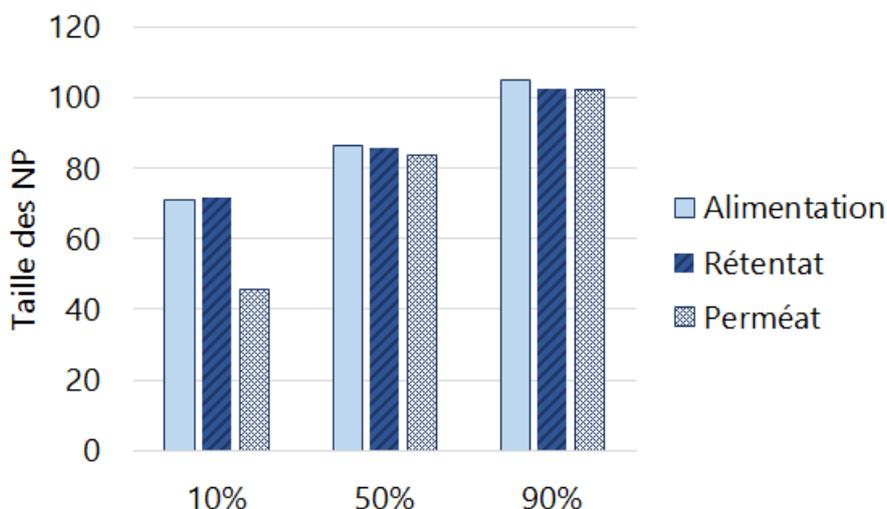


Figure III-14 : Répartition en nombre de la taille de NP-100 mesurée au Nanosight dans l'alimentation, le rétentat et le perméat en fin de filtration

#### III.1.1.4.2. Détermination de l'épaisseur du gâteau de filtration

Les tracés des profils de répartition des NP-100 sur les images obtenues au MCBL montrent que ces dernières sont retenues à la surface de la membrane dans un épais dépôt. Cette observation a également été réalisée grâce à une visualisation au MEB. Les épaisseurs de gâteaux mesurées grâce aux deux techniques microscopiques ont été comparées. Comme le montre la Figure III-15, les épaisseurs déterminées par les deux méthodes microscopiques sont en parfaite adéquation. Les variations peuvent s'expliquer par la variation des zones imagées et par les résolutions différentes des deux techniques microscopiques. Pour rappel, l'écart maximal entre les valeurs mesurées et calculées est de 17,3%.

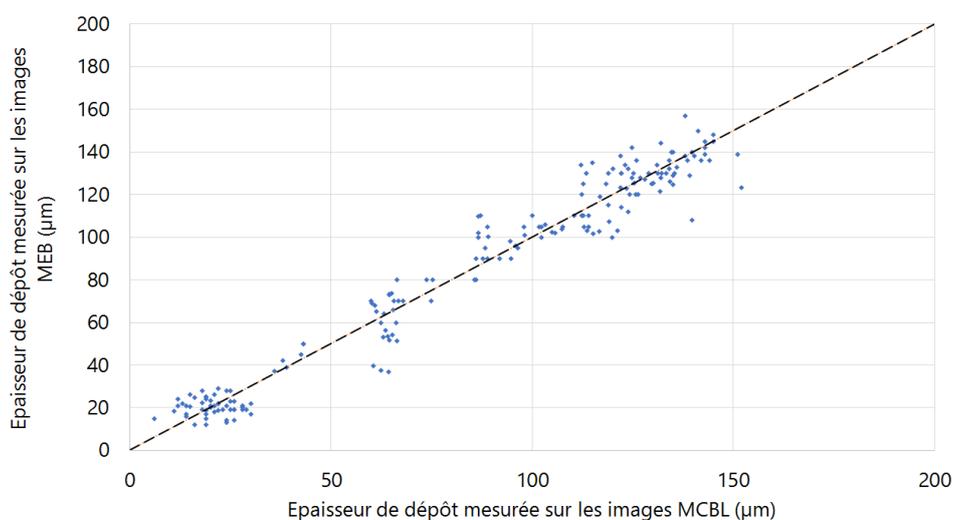


Figure III-15 : Comparaison des épaisseurs de dépôt de NP-100 déterminées par MCBL et MEB

Il a été montré qu'à PTM constante, plus le FCV augmente et plus l'épaisseur du gâteau augmente (Figure III-6). Une étude de la variation de l'épaisseur du gâteau formé en fonction des conditions opératoires a été réalisée. La Figure III-16, montre que l'épaisseur moyenne de dépôt de NP à la surface de la membrane (plus de 50 mesures sur toute la longueur de la fibre et dans les différents canaux) diminue avec l'augmentation de la PTM de 0,2 à 0,3 bar pour un FCV identique atteint. Le gâteau ainsi formé est mieux organisé et plus compact lorsque la PTM augmente. Le passage d'une PTM de 0,3 à 0,4 bar ne modifie pas l'épaisseur du dépôt de NP. Ce résultat est en accord avec la perte de perméabilité plus importante observée à des PTM de filtration plus importantes (Figure III-3).

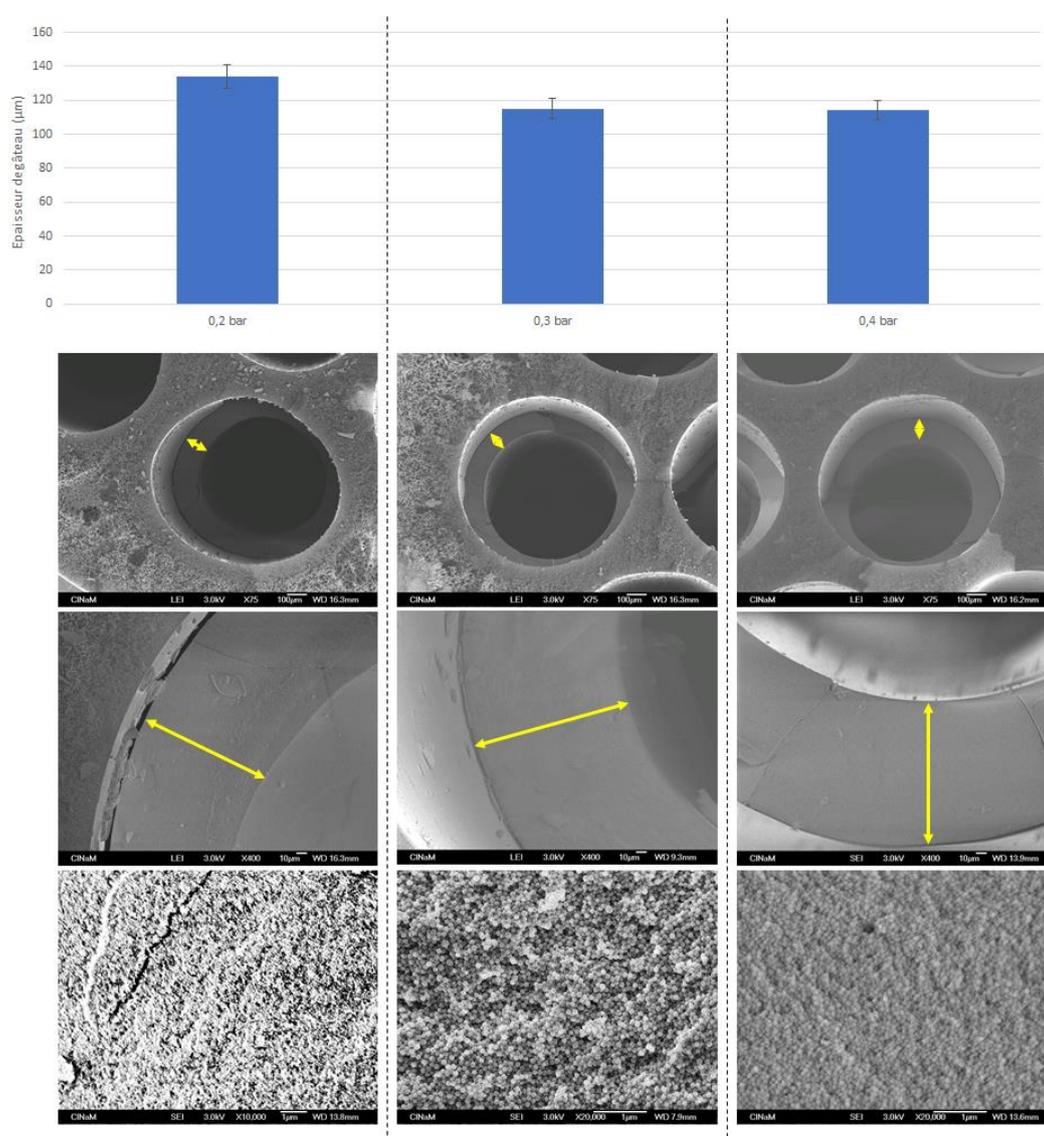


Figure III-16 : Epaisseurs et imagerie MEB des gâteaux obtenus lors de la filtration de NP-100 sous différentes PTM jusqu'à FCV 800

### **III.1.1.5. Analyse des données de filtration**

Il a été démontré que le colmatage des membranes d'UF étudiées par les NP-100 entraîne une perte de perméabilité drastique de la membrane. Le suivi du flux de perméat tout au long des filtrations réalisées a permis de déterminer mathématiquement les mécanismes de colmatage s'opérant pendant la filtration de NP-100 et la résistance à l'écoulement engendrée par le colmatage formé.

#### ***III.1.1.5.1. Modèles de colmatage***

Les formes simplifiées linéaires des modèles d'Hermia ont été testées pour chaque filtration des NP-100. Pour l'ensemble des expériences, le modèle de filtration sur gâteau satisfait le critère de validation (valeur de  $R^2$  supérieure à 0,99 [160]) sur la très grande majorité des points confirmant ainsi les résultats obtenus précédemment. Toutefois, la mise en place de ce gâteau n'est confirmée par le modèle qu'à partir d'un certain volume de perméat passé (Figure III-17). Ainsi, une analyse plus fine des modèles de colmatage sur les premiers millilitres de perméat passés a été réalisée. La Figure III-18 montre l'application de chacun des modèles de colmatage pendant les premiers instants de la filtration pendant lesquels le modèle de filtration sur gâteau ne suit pas la tendance du modèle (Figure III-17). Il s'avère que les mécanismes de blocage intermédiaire et de blocage complet des pores semblent le mieux décrire les mécanismes s'opérant au début de la filtration d'une suspension de NP-100 ( $R^2 > 0,90$ ). Cette méthodologie a été suivie sur chacune des données de flux obtenues lors de filtration afin de comparer l'établissement du colmatage et les modèles suivis. Ainsi, le volume de perméat passé à travers la membrane avant l'établissement du modèle de filtration sur gâteau a été estimé en fonction des conditions opératoires. Comme attendu, une bonne reproductibilité concernant l'établissement de la filtration sur gâteau à PTM constante peut être mise en avant. L'influence de la PTM sur l'établissement du mécanisme de filtration sur gâteau a été évaluée. Sous 0,2 bar, il semble que ce modèle de filtration sur gâteau se mette en place après un volume de  $40 \pm 4$  mL de perméat passé soit un FCV de l'ordre de 40 (Figures III-17 et III-18).

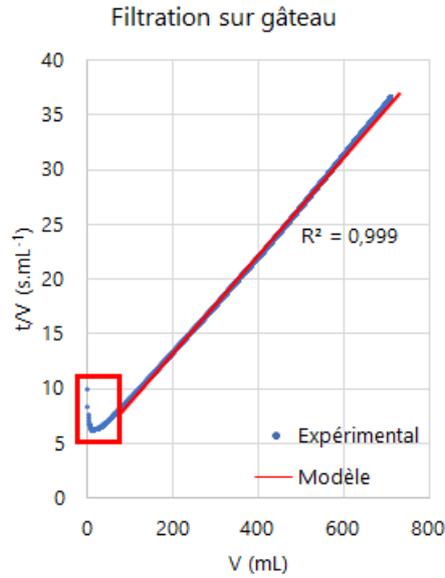


Figure III-17 : Comparaison des données de flux pendant la filtration des NP-100 au modèle de filtration sur gâteau sur l'intégralité de la filtration [PTM = 0,2 bar ; FCV 800]

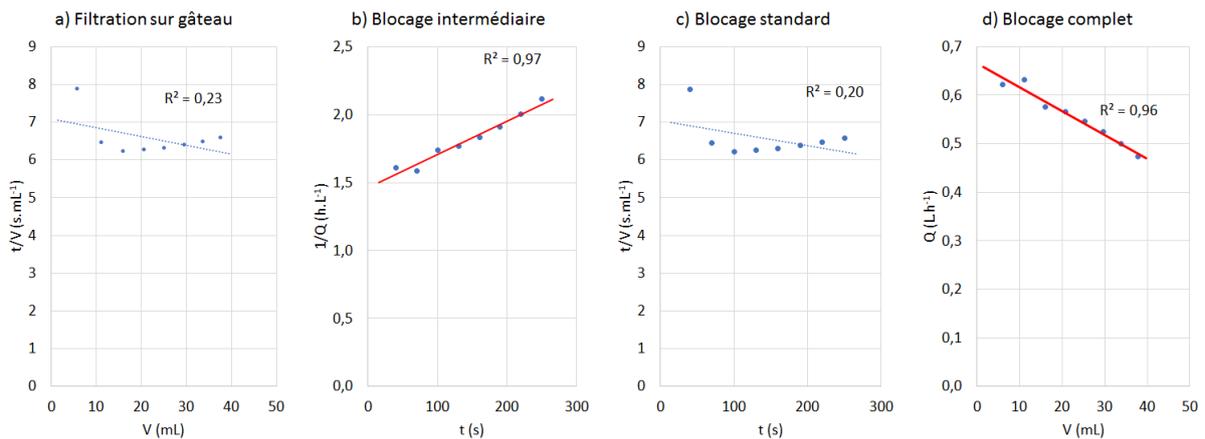


Figure III-18 : Application des modèles de colmatage sur les 300 premières secondes de la filtration d'une suspension de NP-100 [PTM = 0,2 bar ; FCV 800]

Les résultats montrent que plus la PTM appliquée pendant la filtration est importante, plus la mise en place du gâteau va être rapide (Figure III-19). Ainsi, sous 0,2 bar, le modèle de filtration sur gâteau est établi au bout d'environ 40 mL de perméat passé alors que seulement 31 mL (FCV= 29,2) et 16 mL (FCV=15,5) de perméat passeront avant l'établissement de la filtration sur gâteau lors d'une filtration sous 0,3 et 0,4 bar respectivement. Trzaskus et al. [21] ont démontré que la variation de PTM lors de la microfiltration de NP ne modifiait pas les mécanismes de colmatage mais leur vitesse d'établissement. Les résultats obtenus ici vont donc dans le même sens.

L'application des modèles de colmatage aux premiers millilitres de la filtration montre que lors d'une filtration sous faible PTM (0,2 bar et 0,3 bar), les écarts entre les coefficients de corrélation pour chaque modèle sont relativement importants. Seuls les modèles de blocage intermédiaire et blocage complet des pores de la membrane présentent de forts coefficients de corrélation ( $R^2 \geq 0,90$ ) et semblent traduire les données expérimentales. Ainsi, la légère pénétration des NP dans le matériau membranaire identifiée par MCBL peut être expliquée par le blocage intermédiaire des pores.

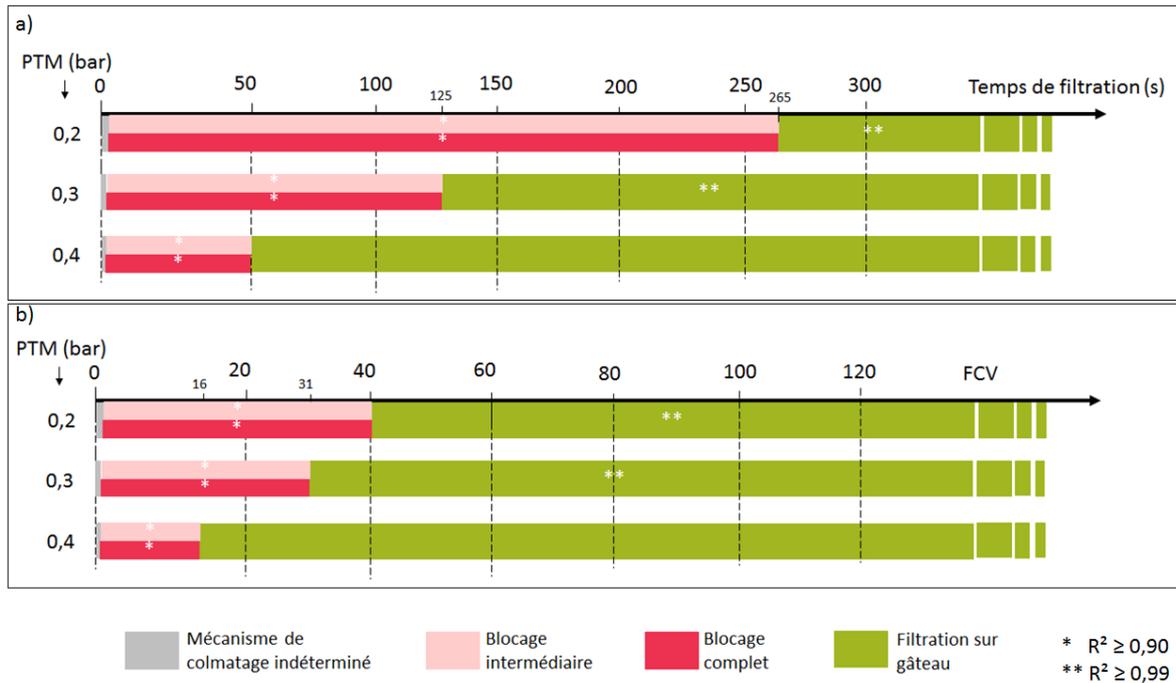


Figure III-19 : Mécanismes de colmatage identifiés au cours de la filtration des NP-100 en fonction a) du temps de filtration et b) du FCV

Les représentations graphiques de l'application des modèles de colmatage aux données expérimentales des filtrations des NP-100 menées sous différentes PTM sont présentées en ANNEXE 5.

#### III.1.1.5.2. Résistances de colmatage

La perméabilité de la membrane est directement liée à la résistance induite par le colmatage. Cette dernière a donc été évaluée au cours de la filtration sous différentes PTM (Figure III-20). Il apparaît que la résistance engendrée par le colmatage des NP-100 augmente avec la PTM.

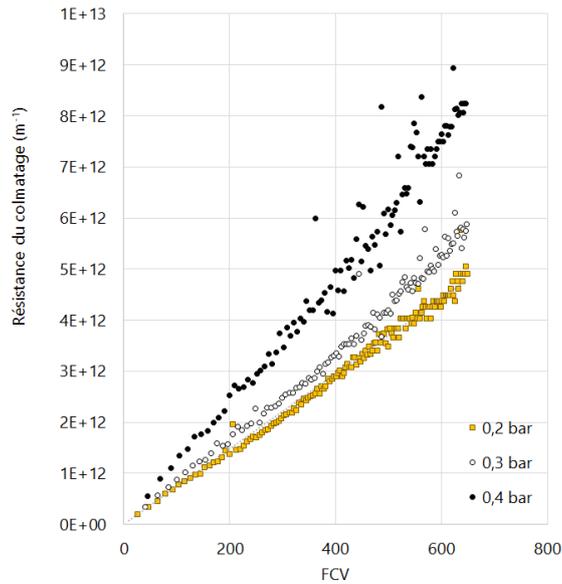


Figure III-20 : Résistance induite par le colmatage de la membrane par les NP-100 au cours de leur filtration sous différentes PTM [FCV = 800]

A la fin de chacune des expériences réalisées, la résistance globale du colmatage a été estimée. Les résultats obtenus ont été traités par plan d'expériences (Figure III-21) et montrent une influence prépondérante du FCV. La résistance du colmatage augmente avec l'augmentation du FCV. Ce résultat est logique car plus de NP-100 participent au colmatage. La variation de PTM présente peu d'effet sur cette résistance du fait de la nature incompressible des NP-100.

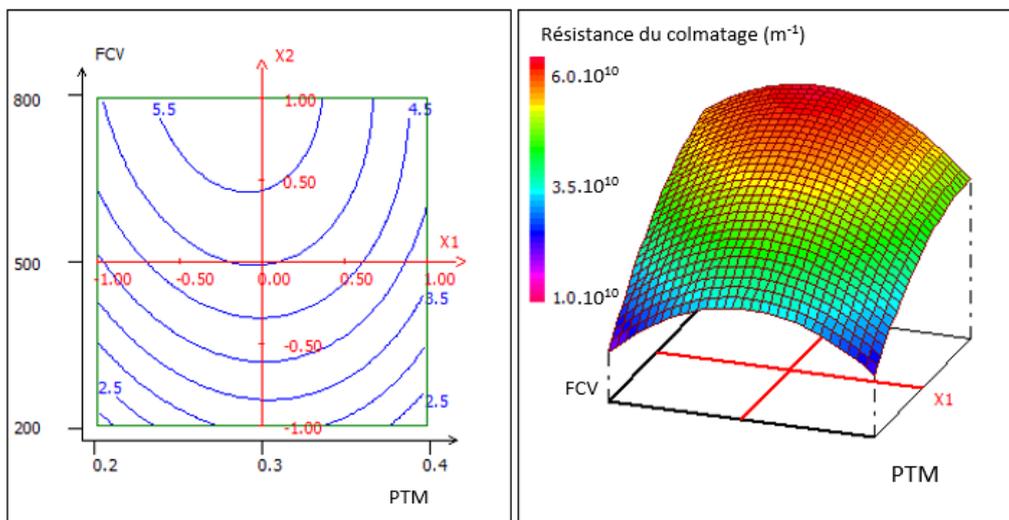


Figure III-21 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur la résistance du colmatage de la membrane par les NP-100 au cours de leur filtration

Cette résistance a fait l'objet d'une étude plus approfondie, en tenant compte de la masse de NP bloquée sur la membrane. Cette masse a été déterminée par bilan matière et est supposée entièrement déposée sous forme d'un gâteau. Ainsi, la résistance spécifique du gâteau a pu être calculée pour chaque filtration réalisée, grâce à la relation suivante [21] :

$$R_c = \alpha \frac{m_d}{A} \quad (\text{Equation III-2})$$

avec  $R_c$  la résistante du colmatage ( $m^{-1}$ ),  $\alpha$  la résistance spécifique du gâteau ( $m.kg^{-1}$ ),  $m_d$  la masse de NP participant au gâteau (kg) et  $A$  la surface filtrante de la membrane ( $m^2$ ).

La résistance spécifique du gâteau calculée a été représentée en fonction de la PTM appliquée pour un même FCV atteint pendant la filtration. Ainsi, une fonction puissance décrivant la variation de cette résistance a été trouvée. En effet, Chellam et Xu [161] ont montré que la résistance spécifique du gâteau suit une évolution en fonction de la pression décrite par l'Equation III-4.

$$\alpha = \alpha_0(\Delta P)^s \quad (\text{Equation III-3})$$

avec  $\alpha_0$ , la constante liée à la taille et à la forme des particules ( $m.kg^{-1}.bar^{-s}$ ) et  $s$  est le coefficient de compressibilité.

Le coefficient de compressibilité du gâteau de NP-100 a donc pu être obtenu (Figure III-22). A FCV de 800, plus la PTM augmente et plus la résistance spécifique du gâteau est importante.

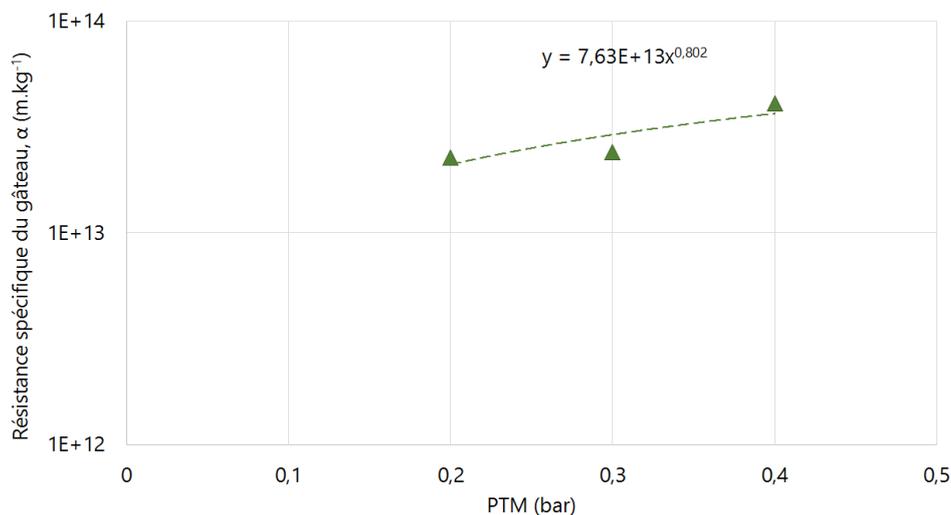


Figure III-22 : Résistance spécifique du gâteau en fonction de la PTM appliquée pendant la filtration [FCV = 800]

Comme le montre la Figure III-22, le coefficient de compressibilité déterminé grâce aux données expérimentales est de 0,8 reflétant une compressibilité importante du gâteau de NP-100 formé à 0,2 bar [162]. Cette compressibilité est à envisager comme réarrangement du gâteau plutôt que comme une compressibilité des NP. A partir du coefficient de compressibilité obtenu, la résistance spécifique du gâteau à 0,2 bar a été calculée. Il a été possible de déterminer les valeurs théoriques de résistances du colmatage et de les comparer aux valeurs expérimentales obtenues pour différents FCV atteints (Figure III-23). Une bonne adéquation entre les valeurs théoriques et expérimentales a été obtenue, traduisant le fait que la compressibilité du gâteau varie très peu avec le FCV.

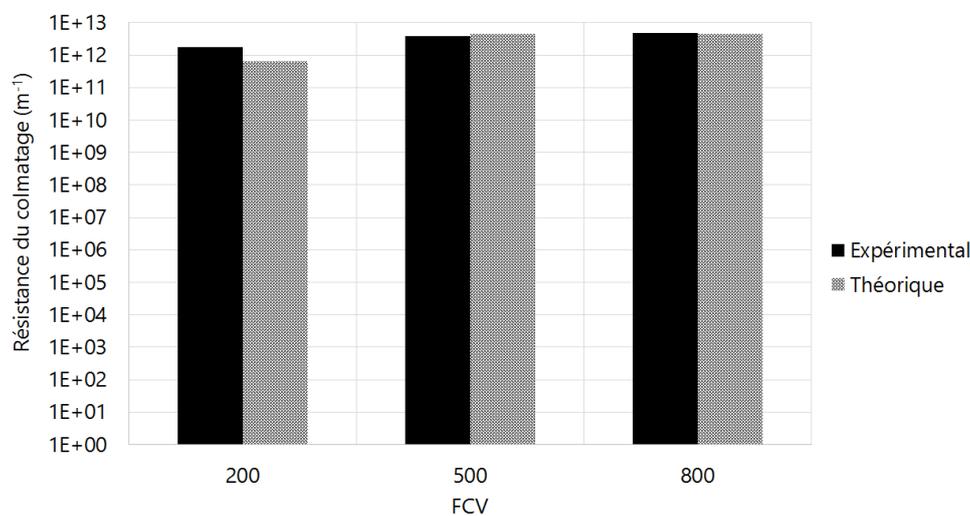


Figure III-23 : Résistances du colmatage expérimentales et théoriques calculées à partir de l'expression de la résistance spécifique du gâteau pour des filtrations réalisées sous 0,2 bar

### III.1.1.6. Bilan sur la filtration des NP-100

Les NP-100 sont très fortement retenues par les membranes d'UF fibres creuses multicanaux étudiées ( $TR_f \geq 99,9\%$ ) et des abattements aux bornes de la membrane de l'ordre de 5 log sont atteints. Cependant, la rétention de ces NP est à l'origine d'une importante et très rapide perte de perméabilité de la membrane. En effet, près de 80% de la productivité de la fibre creuse est perdue après une concentration de l'alimentation d'un facteur 100. Cette baisse de perméabilité, cohérente avec des essais en eaux naturelles [163], s'explique par la taille importante des NP par rapport à la taille des pores de la membrane. La localisation du colmatage grâce aux techniques microscopiques a montré une légère pénétration des NP-100 sur la première moitié de la peau de la membrane. Ce résultat traduit un blocage des pores de la membrane expliquant

la forte baisse de perméabilité observée, notamment à forte PTM. Un dépôt épais et structuré se forme ensuite rapidement à la surface de la membrane. Ce dernier s'oppose fortement à l'écoulement du flux et participe donc également à la perte drastique de perméabilité de la membrane. La variation des conditions opératoires lors de la filtration de suspensions de NP-100 (FCV et PTM) n'a pas montré d'influence sur le taux de rétention dans les conditions testées. Toutefois, sur l'ensemble des résultats, il semblerait que plus la filtration est conduite jusqu'à un FCV important, moins l'abattement des NP-100 est efficace. Cette baisse d'efficacité est toutefois à relativiser vis-à-vis des forts abattements. La filtration sous une PTM plus importante aura pour effet d'augmenter la résistance du gâteau formé avec une meilleure organisation des NP à l'intérieur de ce dernier. Ainsi, pour une même épaisseur de gâteau formé, celui déposé sous 0,4 bar sera à l'origine d'une perte de perméabilité plus importante que celui formé sous 0,2 bar. De plus, à plus forte PTM, les NP auront plus tendance à participer au gâteau et à rester bloquées dans celui-ci à la fin de la filtration. Une quantité moins importante de NP-100 sera donc récupérée dans le rétentat à plus forte PTM. Finalement, la filtration sous une PTM plus importante conduit à l'apparition plus rapide d'une filtration sur gâteau du fait d'un blocage plus rapide des pores de la membrane. Ce blocage plus rapide peut être expliqué par l'arrivée d'un nombre plus important de NP en un temps identique lorsque de plus fortes PTM sont appliquées.

Les résultats obtenus pour la filtration des NP-100 peuvent être transposés au domaine de la production d'eau potable. Ainsi, il semble que la totalité des NP-100 soit retenue dès le début de la filtration. Ces NP-100 retenues se déposent à la surface de la membrane entraînant une réduction très rapide du flux de perméat qui nécessitera la mise en place de rétrolavages à fréquence régulière afin de ne pas impacter de manière trop importante la productivité du procédé. Le colmatage des NP-100 étant essentiellement localisé à la surface de la membrane, les rétrolavages devraient être efficaces vis-à-vis de celui-ci et permettre de récupérer une perméabilité importante. Toutefois, la répétition fréquente des lavages pourrait conduire à un endommagement de la membrane et à une réduction de sa sélectivité envers les NP-100. Il ne faut cependant pas perdre de vue que la concentration en NP-100 étudiée ici est extrêmement plus importante que la quantité de NP naturellement présente dans les eaux destinées à la production d'eau potable. Ainsi, la diminution de la perméabilité observée ici est nettement accélérée.

### III.1.2. $d_{NP} < d_{pores}$ (NP-1,5)

La filtration de suspensions de NP-1,5, NP de taille plus de 10 fois inférieure à celle des pores de la membrane, a été étudiée sous différentes conditions opératoires. Etant donné le large écart entre la taille des NP et celle des pores de la membrane, il est attendu que cette dernière ne retienne pas les NP-1,5.

#### III.1.2.1. Flux de perméat

Comme pour les NP de plus grande taille, le suivi du flux de perméat au cours du temps de filtration a tout d'abord permis de valider la bonne reproductibilité des expériences. Comme le montre la Figure III-24, les expérimentations menées sous trois PTM jusqu'à différents FCV suivent le même comportement en termes de baisse de perméabilité. La perméabilité normalisée, présentée ici, a été calculée par rapport à la perméabilité initiale mesurée à l'eau ultrafiltrée. La filtration des NP-1,5 n'entraîne pas de forte diminution de flux. Quelle que soit la PTM appliquée, la perte de perméabilité suit une décroissance constante sur la totalité de la durée de la filtration pour atteindre une valeur finale allant de 10 à 20%.

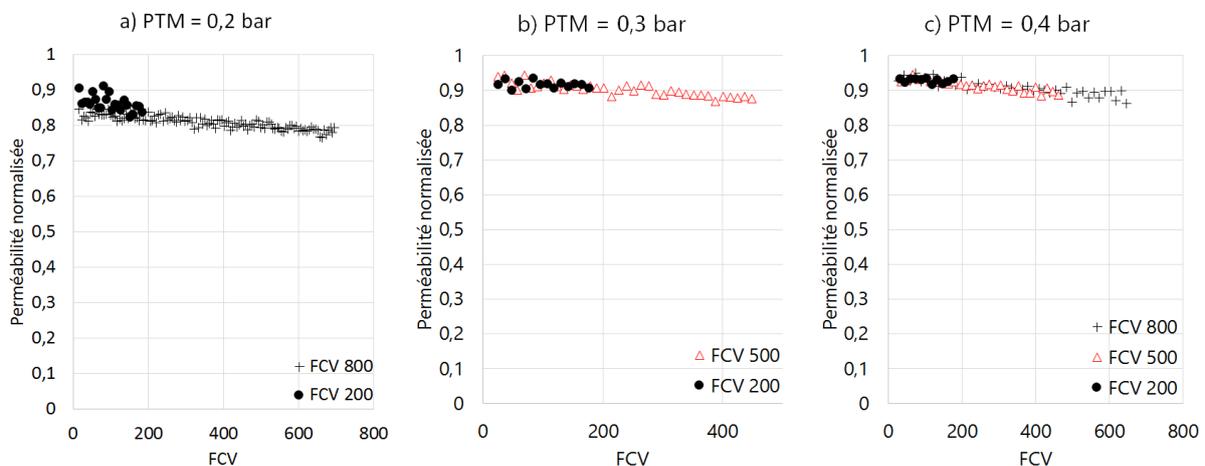


Figure III-24 : Perméabilité normalisée en fonction du facteur de concentration volumique lors de la filtration de suspensions de NP-1,5 sous a) 0,2 bar ; b) 0,3 bar et c) 0,4 bar

La Figure III-25 illustre la perméabilité normalisée en fonction de la PTM appliquée pour différents FCV atteints. L'augmentation de la PTM n'a pas d'influence sur la perte de perméabilité. En effet, les droites obtenues sont confondues. On remarque toutefois que pour un FCV de 800 et sous 0,2 bar, la perte de perméabilité au début de la filtration est plus soudaine

(Figure III-25). En revanche aucune différence notable de perte de perméabilité n'a été obtenue lors de la filtration sous 0,3 bar et 0,4 bar.

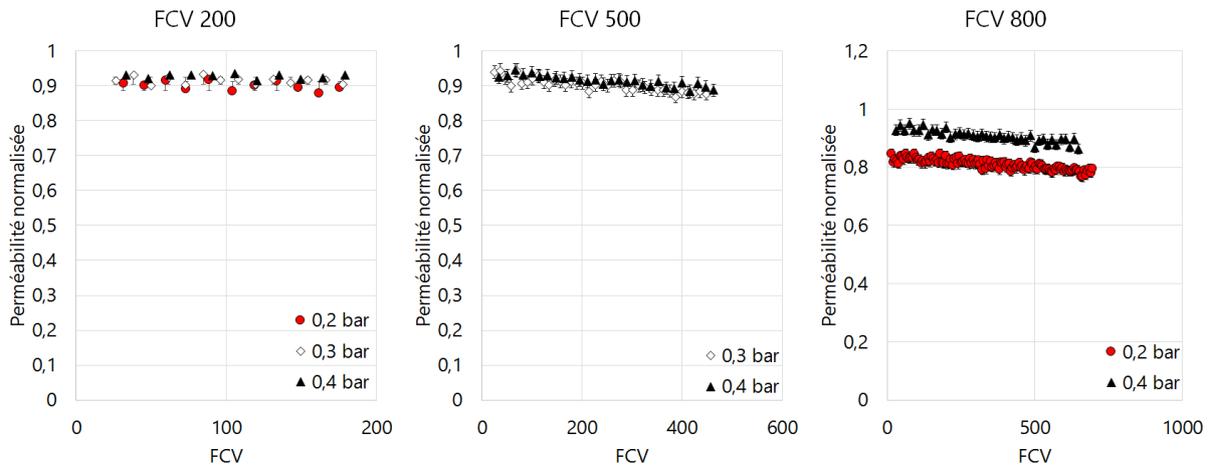


Figure III-25 : Influence de la PTM appliquée lors de la filtration des suspensions de NP-1,5 sur la perte de perméabilité

### III.1.2.2. Taux de rétention et abattement

#### III.1.2.2.1. Taux de rétention théorique, $TR_{th}$

A travers l'estimation du taux de rétention théorique, il apparaît que la rétention des NP-1,5 augmente progressivement avec le temps de filtration comme le montre la Figure III-26. La rétention et l'accumulation des NP-1,5 dans et/ou sur la membrane pendant les premiers millilitres de perméat passés conduisent à une augmentation de la sélectivité. Celle-ci peut être due à une obstruction des pores de la membrane et/ou à la formation d'un dépôt à la surface de la membrane agissant comme une « deuxième membrane » plus sélective que la membrane elle-même. Sous une PTM de 0,4 bar, le taux de rétention théorique des NP-1,5 au cours du temps est plus faible que pour les autres PTM. Ainsi, sous 0,4 bar, un  $TR_{th}$  de 99% est atteint au bout d'un FCV plus grand. Aucune variation notable du  $TR_{th}$  n'est cependant observée entre une filtration sous 0,2 bar et 0,3 bar. Quelle que soit la PTM appliquée pendant la filtration, un  $TR_{th}$  supérieur ou égal à 99% est finalement atteint à partir d'un FCV de 60. Ainsi, lorsque l'opération est conduite jusqu'à un FCV de 500 ou de 800, le colmatage se traduit par une augmentation de la rétention et ce, quelle que soit la PTM.

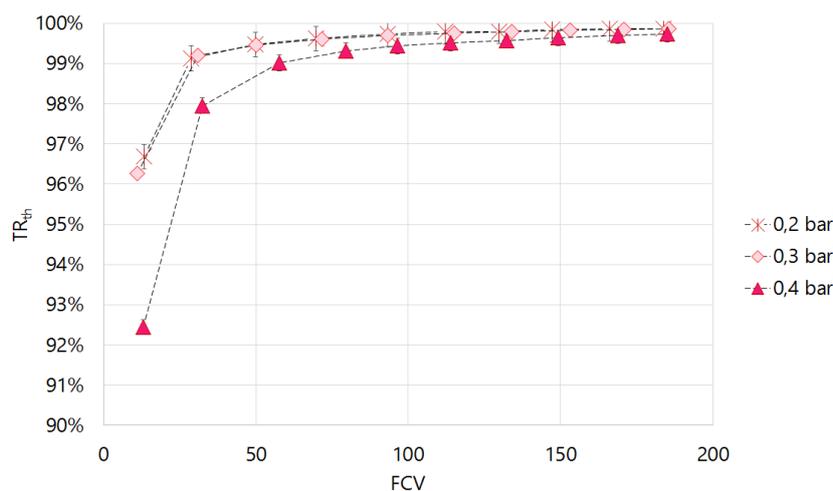


Figure III-26 : Taux de rétention théoriques des NP-1,5 en fonction du FCV pour la filtration de NP-1,5 réalisée sous différentes PTM [FCV = 200]

La variation du taux de rétention théorique est traduite par des LRV théoriques augmentant de 1,0 à 4,1 avec l'avancement de la filtration. L'abattement théorique des NP-1,5 en fin de filtration est donc excellent si l'on considère que le rétentat contient, en suspension, la totalité des NP-1,5 retenues.

#### **III.1.2.2.2. Taux de rétention final, TR<sub>f</sub>**

Les taux de rétention finaux mesurés pour l'ensemble des conditions opératoires testées lors de la filtration des NP-1,5 sont, comme attendu, plus faibles que les taux de rétention théoriques et restent inférieurs à 93%. Ce TR<sub>f</sub> dépend des conditions opératoires appliquées. Jusqu'à un FCV de 200, l'augmentation de la PTM appliquée lors de la filtration entraîne un passage plus important des NP-1,5 à travers la membrane et une diminution du taux de rétention final (Figure III-27), ce qui est en accord avec la littérature [107, 108]. Lorsque l'opération de filtration est menée jusqu'à un FCV plus important, de 500 ou 800, le taux de rétention final ne varie plus en fonction de la PTM appliquée (Figure III-27), le colmatage devient prédominant pour ce paramètre. A PTM constante, le taux de rétention final des NP-1,5 augmente lorsque le FCV atteint est plus important, ce qui recoupe les données à FCV constant.

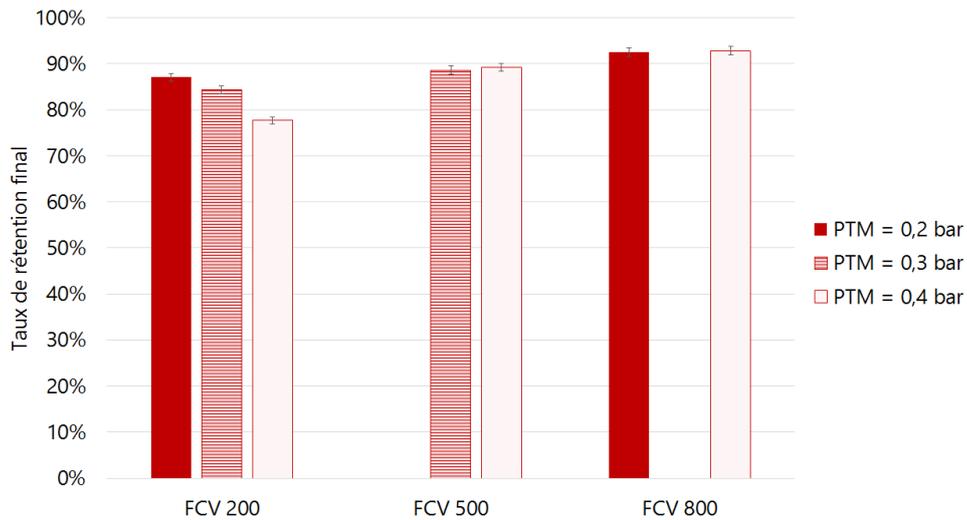


Figure III-27 : Taux de rétention finaux obtenus pour la filtration de suspension de NP-1,5 sous différentes conditions opératoires (PTM et FCV)

Les résultats ont été traités par plan d'expériences afin d'identifier les effets combinés de la PTM et du FCV atteint sur le taux de rétention final obtenu (Figure III-28). Les résultats varient peu mais on observe une tendance quant à l'influence du FCV. Le taux de rétention augmente pour de plus grand FCV atteints. On constate l'obtention d'un palier à forte pression et fort FCV traduisant une stabilisation du  $TR_f$  pour ces conditions. De plus, une diminution du taux de rétention est obtenue pour une forte PTM appliquée et un faible FCV atteint. Ces résultats confirment un passage plus important des NP-1,5 à travers la membrane sous des PTM plus importantes.

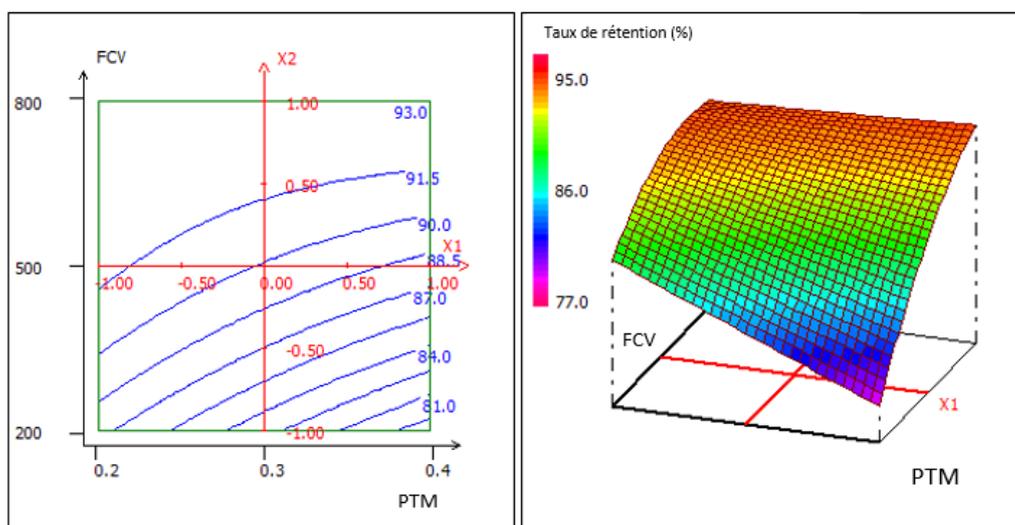


Figure III-28 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur le taux de rétention final des NP-1,5

L'abattement des NP-1,5 a été évalué grâce au calcul des LRV finaux à partir des concentrations de chaque flux récupéré. Les valeurs de  $LRV_f$  sont logiquement plus faibles que les précédents du fait d'une concentration finale mesurée plus faible que la théorique (Figure III-29). Quelles que soient les conditions opératoires appliquées, la valeur des  $LRV_f$  ne dépasse pas 1,15. Cela traduit un abattement relativement faible, comme attendu du fait d'une taille de NP plus de 10 fois inférieure à celle des pores de la membrane. Une filtration jusqu'à un FCV plus important conduira à un meilleur abattement des NP-1,5.

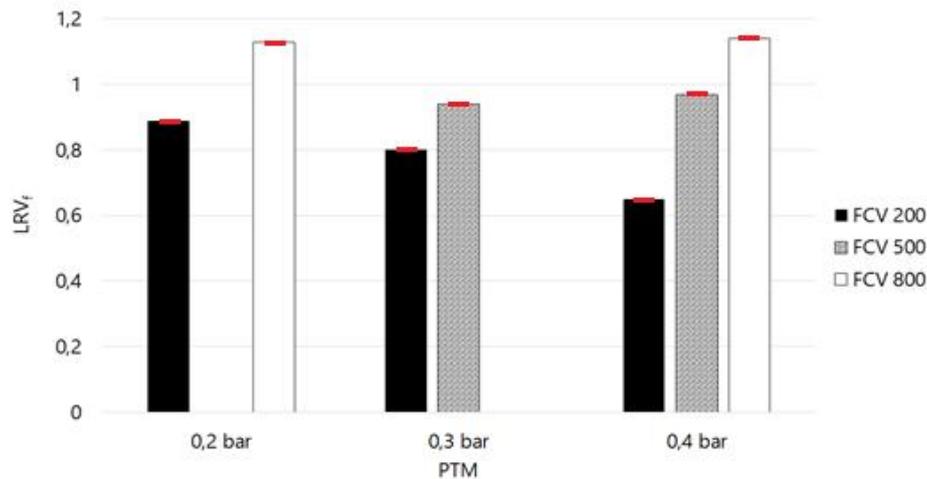


Figure III-29 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur les LRV finaux obtenus après la filtration de NP-1,5

### III.1.2.2.3. Taux de rétention tenant compte de la concentration en NP dans la fibre, $TR_c$

Le  $TR_{th}$  calculé est surestimé car il ne tient pas compte des NP-1,5 déposées et bloquées à l'intérieur du matériau membranaire. Le  $TR_f$  mesuré permet de donner une valeur plus juste à la fin de l'expérience mais lui aussi ne traduit pas exactement la rétention aux bornes de la membrane. La quantité de NP bloquée dans la membrane a été déterminée par bilan de matière. Le nombre de NP-1,5 bloquées correspond à l'écart entre la concentration mesurée du rétentat collecté à la fin de la filtration et la concentration théorique du rétentat calculée par rapport à la concentration du perméat collecté en fin de filtration. La différence entre ces deux concentrations peut être déterminée en fin de filtration après avoir analysé le rétentat collecté. La problématique est que pour cette taille de NP, il a été très difficile d'observer un dépôt en surface du fait de la faible taille des NP couplée à leur faible rétention. Pour le plus grand FCV testé de 800, des épaisseurs de dépôt de 20 à 50 nm ont pu être mesurées à certains endroits (dépôt non homogène sur la fibre). Considérant que le nombre total de NP-1,5 bloquées dans la membrane le sont en surface, les abattements calculés pour ces épaisseurs de dépôt varient entre

3,2 et 4,5. Toutefois, dans la grande majorité des expériences réalisées, les profils de pénétration, discutés dans les paragraphes suivants, montrent que les NP sont réparties dans toute la membrane et de manière plutôt homogène. Ces valeurs d'abattement annoncées sont donc des limites hautes.

Finalement, l'ensemble de ces valeurs d'abattement laisse entrevoir des LRV compris entre les valeurs mesurées en fin d'expérience ne dépassant pas 1,2 log et celles théoriques variant entre 1,0 et 4,5 log. Cette dernière valeur d'abattement calculée étant atteinte uniquement sous certaines conditions (formation d'un dépôt à la surface de la membrane).

### III.1.2.3. Taux de récupération

Les faibles taux de rétention traduisent un passage des NP-1,5 à travers la membrane. Les taux de récupération des NP-1,5 à la fin des expériences de filtration ont été étudiés (Figure III-30). Ces derniers sont plutôt faibles (inférieurs à 40% dans les conditions étudiées). Pour un FCV de 200, l'augmentation de la PTM a pour effet d'augmenter la récupération des NP alors que pour des FCV plus importants, elle aura tendance à diminuer les taux de récupération des NP-1,5.

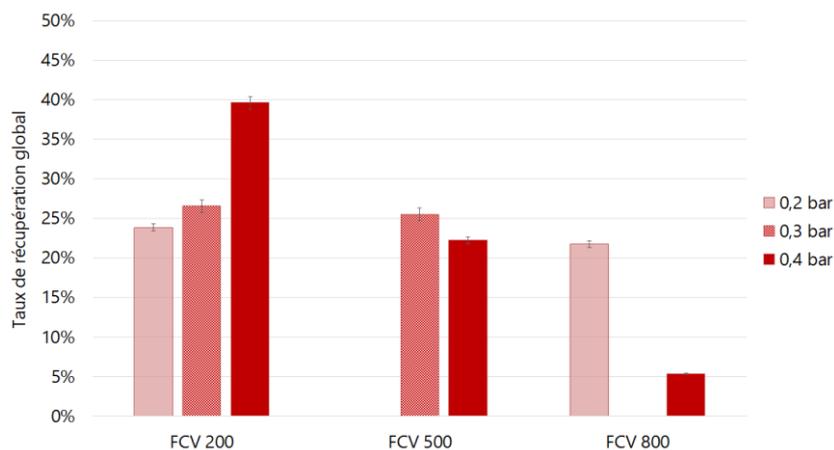


Figure III-30 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur le taux de récupération global des NP-1,5

L'augmentation de la PTM conduit à un passage plus important des NP-1,5 à travers la membrane pendant les premiers instants de la filtration. Ce résultat est en lien avec l'augmentation du taux de récupération à plus forte PTM pour un faible FCV atteint. En effet, comme le montre la Figure III-31a, pour un FCV de 200, l'augmentation de la PTM conduit à une récupération plus importante dans le perméat. Etant donné que la fraction de NP-1,5 récupérée dans le rétentat reste sensiblement la même, il apparaît que la récupération des NP-1,5 dans le perméat provient d'une diminution de la quantité arrêtée dans la membrane : un

lessivage de la membrane à plus forte PTM est ainsi observé. Comme le montraient les résultats concernant les  $TR_f$  (Figure III-27), les NP-1,5 passent moins dans le perméat avec l'avancement de la filtration, notamment à forte PTM (Figure III-31). L'augmentation du FCV aura par contre pour effet de diminuer le taux de récupération global ce qui traduit que les NP-1,5 sont davantage bloquées dans et/ou sur la membrane. Finalement, les NP-1,5 sont globalement peu récupérées dans le rétentat quelles que soient les conditions opératoires appliquées. La PTM de filtration et le FCV atteint auront cependant une influence sur la localisation des NP qui seront majoritairement bloquées dans le matériau membranaire à faible PTM et/ou fort FCV appliqués (Figure III-31).

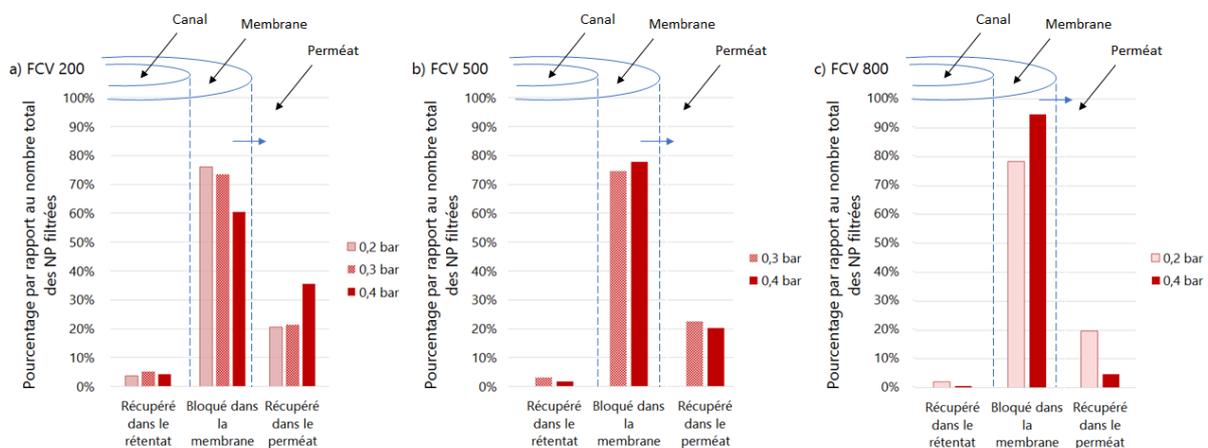


Figure III-31 : Localisation des NP en fin de filtration d'une suspension de NP-1,5 pour l'ensemble des conditions opératoires testées

#### III.1.2.4. Caractérisation microscopique de la membrane

La filtration des NP-1,5 engendre une faible diminution du flux de perméat (Figure III-24) et le nombre de NP-1,5 bloquées dans le matériau membranaire a été estimé par bilan à près de  $10^{16}$  particules, ce qui traduit un colmatage important de la membrane. Ainsi, même si les NP-1,5 sont identifiées dans et sur la membrane, le colmatage engendré par leur dépôt n'est pas à l'origine d'une forte perte de perméabilité. Une étude de la localisation du colmatage des NP-1,5 a été réalisée par MCBL. Les NP-1,5, de taille largement inférieure à celle des pores sont retrouvées dans l'intégralité du matériau membranaire (Figure III-32). L'analyse au MCBL montre que la répartition des NP-1,5 est uniforme sur toute l'épaisseur, aucune différence n'est visible sur l'intégralité de la membrane, entre la peau et le support. Un signal fluorescent sur certains profils des NP (notamment à faible PTM) apparaît à la surface de la membrane pouvant

traduire un dépôt de NP sur la surface. Toutefois, ce dépôt est de l'ordre du pixel et n'apparaît pas de manière systématique en fonction des conditions opératoires : ce phénomène est accentué par l'augmentation du FCV.

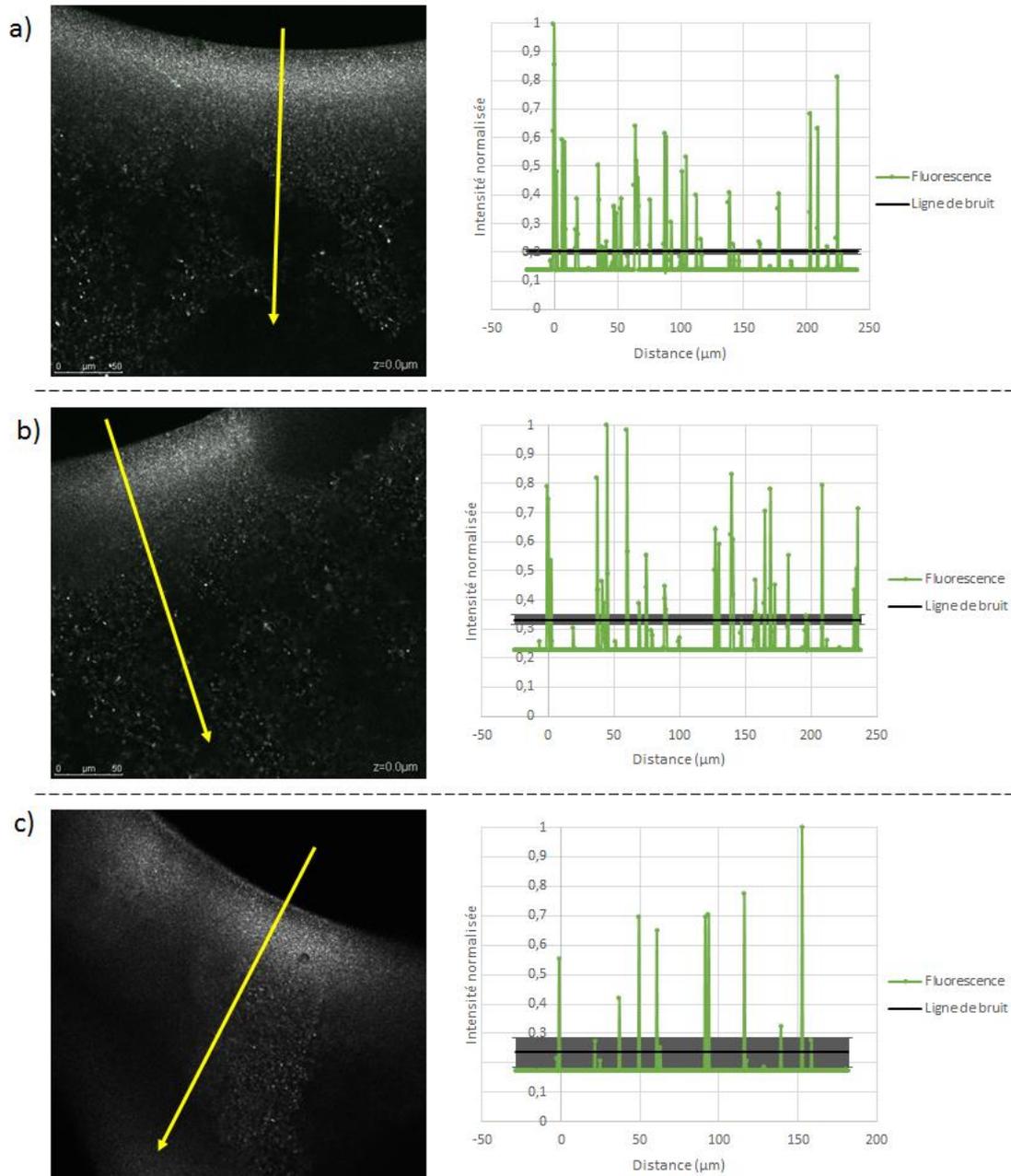


Figure III-32 : Profils de pénétration des NP-1,5 par rapport à la surface de la membrane après une filtration sous a) 0,2 bar, b) 0,3 bar et c) 0,4 bar [FCV 200]

La Figure III-32 montre les profils de pénétration obtenus après filtration de NP-1,5 sous 0,2, 0,3 et 0,4 bar jusqu'à un FCV de 200. Plus la PTM appliquée pendant la filtration est importante, plus le nombre de pixels fluorescents retrouvés dans le matériau membranaire est faible. Cette

observation est en accord avec les résultats de rétention et récupération à FCV 200 obtenus montrant que l'augmentation de la PTM conduit à un entrainement des NP plus important à travers la membrane et à leur récupération dans le perméat. La diminution du nombre de pixels fluorescents au sein du matériau membranaire illustre un lessivage des NP déposées dans la membrane sous une PTM plus importante.

L'influence du FCV sur la localisation de NP-1,5 dans le matériau membranaire a également été étudiée et confirme ce lessivage. La Figure III-33 présente les images MCBL et les profils de pénétration des NP-1,5 après leur filtration sous 0,2 bar jusqu'à un FCV de 200 et jusqu'à un FCV de 800. A FCV plus important, moins de pixels fluorescents sont retrouvés dans le matériau membranaire. En revanche, pour un FCV de 800, un signal fluorescent à la surface de la membrane est toujours identifié traduisant la présence de NP-1,5 à la surface. La rétention des NP-1,5 croît avec l'augmentation du FCV (Figure III-27) ce qui traduit l'augmentation de la quantité de NP-1,5 stoppée par la membrane. Toutefois, moins de pixels sur le profil fluorescent sont retrouvés dans la membrane. Ainsi, au cours de la filtration, l'obstruction progressive de pores de la membrane par les NP-1,5 agit comme une seconde membrane plus sélective que la membrane elle-même, ce qui explique l'évolution du taux de rétention au cours du temps de filtration. De ce fait, l'eau traversant la membrane est de moins en moins chargée en NP-1,5 et participe au lessivage de la membrane. Cependant, la part de NP-1,5 récupérée dans le perméat varie peu, il est donc possible que les NP-1,5 bloquées dans la membrane se concentrent soit (i) en surface de la membrane sous forme d'un dépôt de NP-1,5, mais la distribution par MCBL ne montre pas de variation d'épaisseur de dépôt en surface, la résolution du MCBL (1 pixel = 538,16 nm dans les conditions d'analyse) ne permettant pas d'observer des dépôts de quelques dizaines de nanomètres, soit (ii) dans des zones poreuses de la membrane (défauts, pores non débouchants...). Pour cette dernière hypothèse aucun pic important dans les profils de pénétration au sein de la membrane n'est observé alors qu'une accumulation de NP est visible par analyse MCBL. Si l'hypothèse du dépôt en surface devait être vérifiée, c'est pour un FCV très important qu'il faudrait chercher. Cependant, les techniques microscopiques disponibles ne permettent pas d'obtenir de manière simple cette information du fait de leur résolution trop faible au regard de la taille des NP-1,5 et surtout vis-à-vis du dépôt fin et non homogène obtenu pour les FCV étudiés.

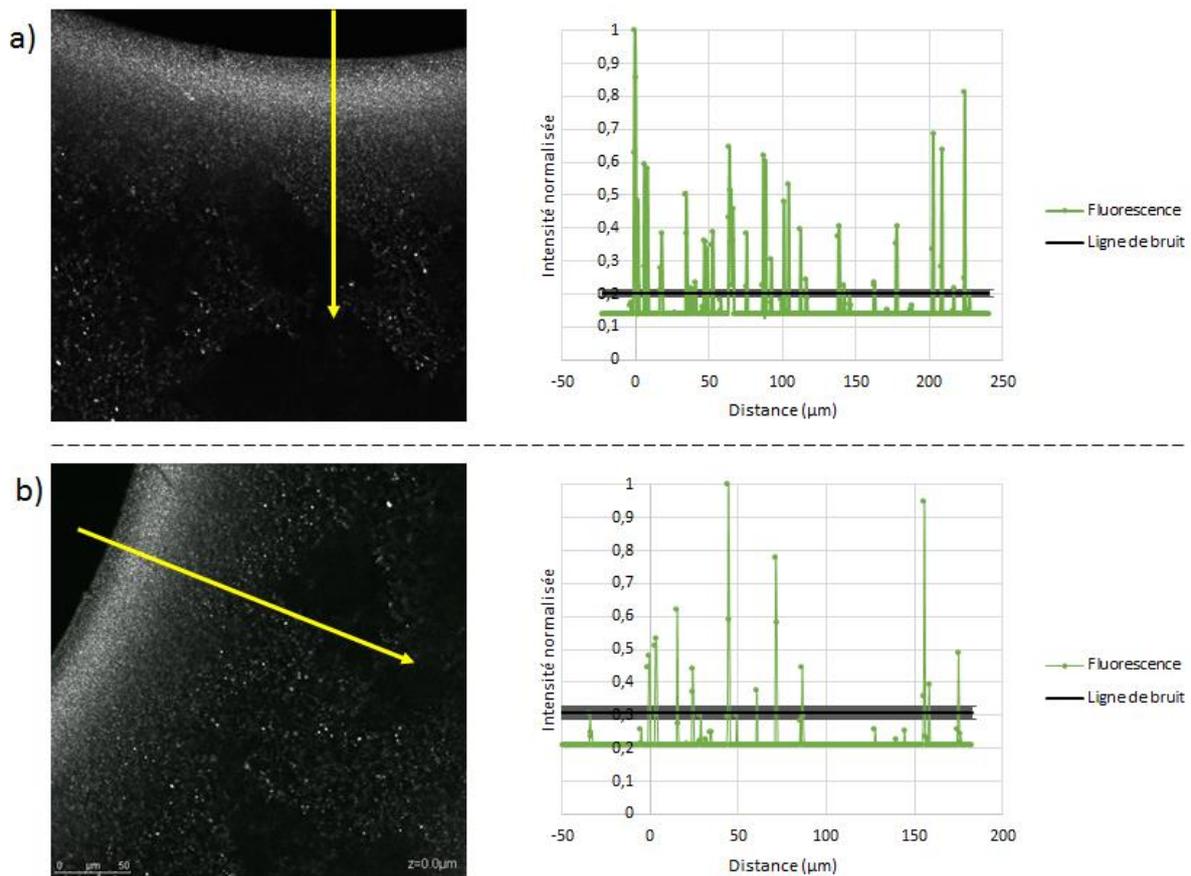
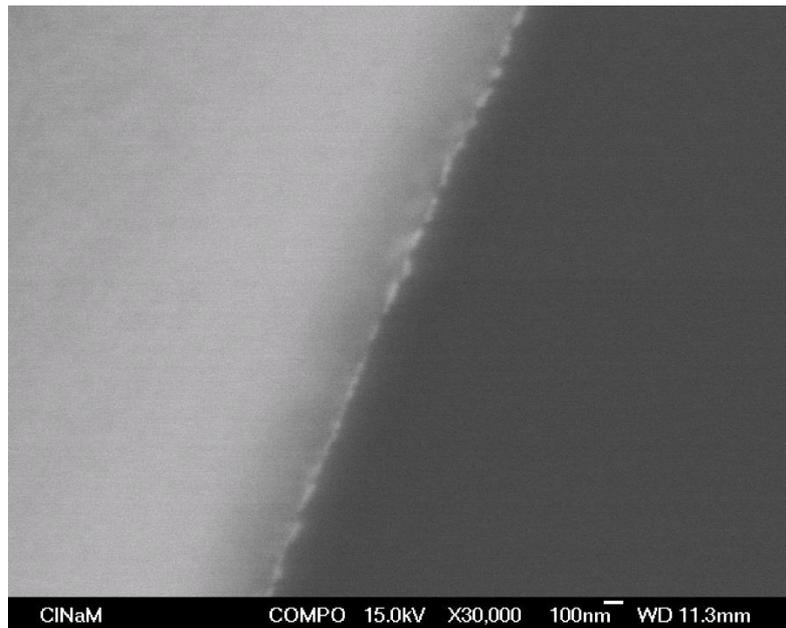


Figure III-33 : Profils de pénétration des NP-1,5 dans la membrane après une filtration jusqu'à un FCV de a) 200 et b) 800 [PTM = 0,2]

Une observation au MEB du dépôt de NP-1,5 à la surface de la membrane a été réalisée en mode rétrodiffusion. Ce mode permet d'accentuer la différenciation des matériaux de densités différentes. Ainsi, les NP-1,5 en CdTe ont pu être différenciées de la membrane en PES, comme le montre la Figure III-34, pour le plus fort FCV testé de 800. Ce dépôt reste cependant très difficile à identifier et à mesurer (épaisseur estimée à 20 – 50 nm sur la Figure III-34). Le dépôt de NP-1,5 observable au MEB en rétrodiffusion ne semble cependant pas être totalement homogène, du moins sur la zone imagée. La variation de son épaisseur sur la totalité de la surface et en fonction des conditions opératoires n'a pas pu être investiguée lors de cette étude. Cependant, pour un FCV de 800 et une PTM de 0,4 bar, le nombre de NP-1,5 bloquées sur et dans la membrane a été calculé par bilan. Si la totalité des NP-1,5 retenues composait un dépôt homogène à la surface de la membrane sur toute la longueur de la fibre, le dépôt atteindrait 167 nm. L'ordre de grandeur de cette valeur qui correspond à une limite haute est cohérente avec les valeurs mesurées et le fait qu'une grande partie des NP se trouve dans la profondeur de la membrane. Finalement, le dépôt d'une vingtaine de nanomètre observé ici permet ainsi de

valider les données MCBL révélant la présence d'une surconcentration à la surface du matériau membranaire. Ce dépôt confirme également l'hypothèse d'un lessivage des NP accumulée dans la membrane du fait de la rétention progressive des NP-1,5 à la surface. Ce résultat positionne le faible taux de rétention obtenu pour une distribution homogène des NP-1,5 dans la membrane contre le meilleur taux de rétention obtenu lors de la formation d'un dépôt en surface en fonction des conditions opératoires (forte PTM, FCV important).



*Figure III-34 : Imagerie par MEB en rétrodiffusion d'un dépôt de NP-1,5 à la surface de la membrane après une filtration sous 0,2 bar jusqu'à un FCV 800.*

### **III.1.2.5. Analyse des données de filtration**

Il a été démontré, par l'étude de la perméabilité de la membrane, que le colmatage des membranes d'UF par les NP-1,5 n'entraîne qu'une très faible perte de perméabilité (Figure III-24). La résistance engendrée par le dépôt des NP-1,5 dans et sur la membrane a donc été étudiée. L'imagerie au MCBL a permis de localiser les NP-1,5 préférentiellement dans le matériau membranaire. Afin de valider ces données, les modèles d'Hermia ont été testés sur les données de flux observées pendant la filtration des NP-1,5 afin de déterminer les mécanismes de colmatage de la membrane.

### III.1.2.5.1. Résistances du colmatage

La résistance engendrée par le blocage des NP-1,5 dans et sur la membrane a été déterminée à la fin des expériences de filtration. C'est en effet le seul moment où la quantité (et donc la masse) de NP-1,5 bloquées peut être déterminée. Cette résistance est relativement faible en comparaison de la résistance de la membrane qui est estimée à environ  $3.10^{11} \text{ m}^{-1}$  (Figure III-35). Il est cependant possible de commenter la variation de cette résistance en fonction des conditions opératoires appliquées. De manière logique, plus la masse de NP-1,5 bloquée est importante, plus la résistance du colmatage est importante. La filtration sous une PTM moins élevée est à l'origine d'une résistance du colmatage plus importante pour une même masse de NP-1,5 bloquée. Il a été démontré à travers le traitement des images MCBL que l'augmentation de la PTM modifie le profil de répartition des NP-1,5 dans le matériau membranaire (Figure III-32). La comparaison de la résistance du colmatage en fonction de la masse de NP-1,5 bloquée dans la membrane avec les profils de pénétration obtenus par MCBL indique qu'un colmatage en profondeur du matériau membranaire induit une résistance à l'écoulement plus importante. En effet, à plus forte PTM, moins de NP-1,5 sont retrouvés dans le matériau membranaire. La création d'une couche de porosité très faible à la surface de la membrane opposera donc moins de résistance au passage du fluide qu'une obstruction interne des pores de la membrane causée par les NP.

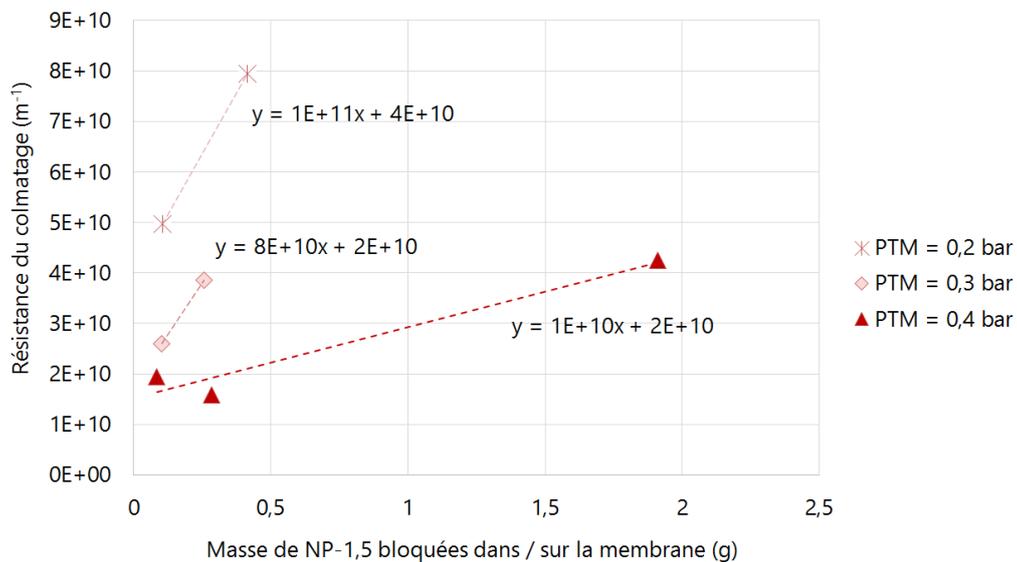


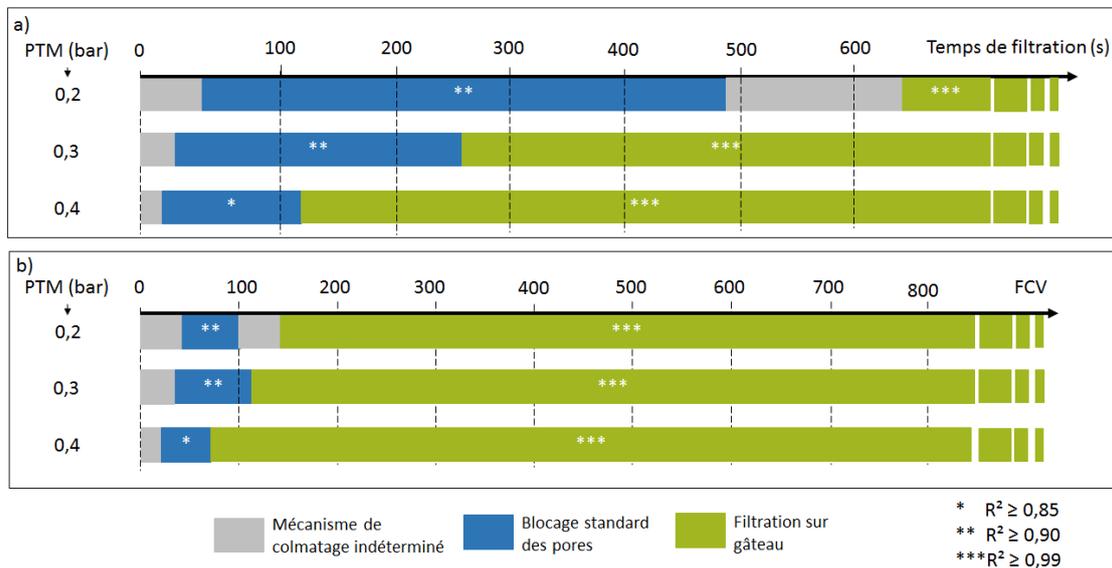
Figure III-35 : Résistance du colmatage observée en fin de filtration sous différentes PTM en fonction de la masse de NP-1,5 bloquée dans et sur la membrane

### III.1.2.5.2. Modèles de colmatage

Trzaskus et al. [21] ont montré que le colmatage des membranes de MF par des NP peut se décomposer en cinq étapes : 1) une adsorption des NP dans la membrane, 2) un transport des NP à travers les pores de la membrane, 3) un blocage des pores, 4) la formation d'un gâteau et 5) la maturation de ce gâteau. Cependant, afin d'identifier clairement ces différentes étapes, la suspension d'alimentation doit être peu concentrée pour percevoir au mieux les variations de perméabilité et de rétention. Les cinq étapes peuvent être différenciées par la variation de pente dans l'évolution de la perméabilité en fonction du volume de perméat passé. Dans notre cas, la différenciation des étapes est plus complexe, du fait de l'utilisation de suspensions d'alimentation concentrées. En effet, comme l'ont démontré Trzaskus et al. [18], la filtration de suspensions plus concentrées ne modifie pas les mécanismes de colmatage mais conduit à leur établissement plus rapide.

Ainsi les modèles d'Hermia ont été testés sur les données expérimentales de flux de perméat afin d'identifier les mécanismes de colmatage s'opérant. Logiquement, aucun modèle ne peut être utilisé sur toute la plage de données expérimentales. Les courbes de flux ont donc été décomposées en sections. A FCV constant, quelle que soit la PTM appliquée, deux modèles de colmatage prédominent : un modèle de blocage standard des pores et un modèle de filtration sur gâteau. Ces deux modèles sont en bonne adéquation avec les profils tracés sur les images MCBL qui montraient un dépôt en surface (visualisé au MEB pour un fort FCV) et une pénétration des NP-1,5 dans tout le matériau membranaire. Le déroulement des mécanismes de colmatage le plus probable est un blocage standard des pores de la membrane avant l'établissement d'une rétention en surface avec formation d'un gâteau. Les temps d'établissement de ces modèles et le facteur de concentration volumique atteint avant l'apparition du phénomène de colmatage ont été étudiés (Figure III-36). Aucun modèle d'Hermia ne semble expliquer le comportement observé expérimentalement pendant les premiers millilitres de perméat passé. Comme le montre la Figure III-36, la première section sur le modèle de blocage standard commence une fois qu'un volume de perméat de 40, 28,3 et 19,3 mL est passé lors de leur filtration sous 0,2, 0,3 et 0,4 bar respectivement. Ce modèle de colmatage est cohérent vis-à-vis de la taille des NP et de celle des pores de la membrane. Plus la PTM appliquée est importante, plus le mécanisme de blocage standard va être identifié rapidement. Ainsi, si l'on considère le temps de filtration, sous 0,2 bar, un blocage standard se met en place au bout de 190 s de filtration, sous 0,3 bar il faut 65 s avant d'observer l'établissement de ce mécanisme et sous 0,4 bar, un blocage standard s'effectue au bout de seulement 30 s de filtration. La durée de ce mécanisme de colmatage est clairement dépendante

de la PTM appliquée. En effet, comme le montre la Figure III-36, plus la PTM appliquée est importante, moins le blocage standard durera dans le temps. Après ce mécanisme de colmatage, il apparait un modèle de filtration sur gâteau. Sous 0,2 bar, une zone de transition entre les deux phénomènes de colmatage est identifiée (représentant un passage d'environ 40 mL de perméat) alors que sous 0,3 et 0,4 bar, la filtration sur gâteau est identifiée quasi-immédiatement après le blocage standard des pores. On remarque que l'augmentation de la PTM conduit à une apparition d'un mécanisme de filtration sur gâteau plus rapide et donc pour des volumes de perméat passés plus faibles. Ce résultat est en adéquation avec (i) la littérature qui précise que la PTM n'a pas d'effet sur les modèles de colmatage mis en place mais sur leur durée d'établissement, (ii) les profils MCBL obtenus et les taux de rétention observés. En effet, à plus forte PTM, la formation d'une couche de NP-1,5 à la surface de la membrane se produit rapidement. Ce dépôt en surface est plus sélectif que la membrane elle-même. L'eau traversant ce dépôt sera donc une eau clarifiée de ses NP. Son passage dans le matériau membranaire conduit à un lessivage des NP qui sont déposées dans le matériau membranaire au début de la filtration. Ainsi, moins de NP-1,5 sont détectées dans la membrane (Figure III-32) et les NP-1,5 lessivées par le passage de l'eau se retrouvent dans le perméat lorsque l'opération de filtration atteint de faibles FCV (Figure III-30).



Les représentations graphiques de l'application des modèles de colmatage aux données expérimentales des filtrations des NP-1,5 menées sous différentes PTM sont présentées en ANNEXE 6.

### **III.1.2.6. Bilan sur la filtration des NP-1,5**

La filtration de suspensions monodisperses de NP-1,5 a montré que des NP de tailles près de dix fois inférieure à celle des pores de la membrane peuvent être retenues à plus de 90% en fonction des conditions opératoires appliquées. L'augmentation de la PTM a tendance à forcer le passage à travers la membrane alors que l'atteinte d'un FCV plus important entraîne une meilleure rétention finale. Ainsi, le colmatage de la membrane par les NP-1,5 au cours de la filtration, par deux mécanismes distincts identifiés – un blocage standard puis une filtration sur gâteau – conduit à une meilleure sélectivité de la membrane vis-à-vis des NP-1,5. En effet, les abattements théoriques des NP-1,5 au cours de la filtration évoluera de 1,0 à 4,5. Les valeurs mesurées ou estimées en surface pour certains FCV montrent que l'abattement réel sera plus faible. La filtration des NP-1,5 peut être conduite jusqu'à d'importants FCV du fait de la faible perte de perméabilité induite par le colmatage de ces NP. En effet, il a été démontré que la résistance à l'écoulement engendrée par le blocage des NP-1,5 dans la membrane reste relativement faible, notamment si l'on compare son ordre de grandeur à celui de la résistance de la membrane. La résistance du colmatage est dépendante de la PTM appliquée pendant la filtration. Elle diminue avec l'augmentation de la PTM. Cette diminution peut être corrélée à la diminution de zones colmatées dans le matériau membranaire à plus forte PTM comme l'a montré l'autopsie de la membrane au MCBL.

Finalement, les résultats obtenus peuvent être appliqués au domaine du traitement de l'eau. L'épuration des NP de taille très inférieure à la taille des pores de la membrane sera optimale dès lors qu'un colmatage sera mis en place, c'est-à-dire si l'opération est conduite pendant un long cycle de filtration (FCV important). Il a été démontré que l'application d'une PTM importante a pour effet de réduire la rétention pendant les premiers volumes de perméat passés. Il est cependant rare d'appliquer une forte PTM dès le début de la filtration en production d'eau potable. Une étude de l'efficacité du rétrolavage des membranes en fonction des conditions opératoires appliquées pendant la filtration devrait être réalisée afin de valider l'élimination des petites NP retrouvées partout dans la membrane. Pour cette taille de NP, la complémentarité des analyses réalisées s'est avérée très utile du fait, par exemple, des limites de détection du MCBL qui ne permet pas d'atteindre et/ou de visualiser de très faibles épaisseurs de dépôts mais qui, en revanche, permet de montrer que ces NP sont présentes partout dans le matériaux et qu'un lessivage peut se mettre en place.

### III.1.3. Cas intermédiaire : $d_{NP} \approx d_{pores}$ (NP-10)

La filtration de suspensions monodisperses de NP dont la taille est proche de celle des pores de la membrane a été réalisée. Comme le montre la Figure II-6, la distribution de taille des NP-10 utilisées est comprise entre 5,61 nm et 28,2 nm avec une moyenne de  $8,33 \pm 1,04$  nm. Ainsi, la filtration de suspensions de NP-10 couvrant la taille des pores de la membrane a été réalisée. Des expériences de filtration supplémentaires à celles composant le plan d'expériences ont été menées afin de confirmer les tendances ou les résultats obtenus pour cette taille de NP. En effet, la filtration des NP de taille égale à celle des pores de la membrane est délicate et présente, pour de nombreuses réponses considérées (taux de récupération, profondeur de pénétration, modèles de colmatage) des variations significatives en fonction des conditions opératoires appliquées. Ainsi, trois filtrations des NP-10 complémentaires ont été conduites. Pour les mêmes concentrations des suspensions d'alimentation, une filtration sous 0,4 bar jusqu'à un FCV intermédiaire de 500, une filtration sous une PTM de 0,6 bar jusqu'à un FCV de 800 et une filtration jusqu'à un FCV de 2000 sous 0,4 bar ont été réalisées. Les résultats de ces trois filtrations supplémentaires ont été intégrés dans ce chapitre et permettront de conforter des résultats et de valider des tendances obtenues.

#### III.1.3.1. Flux de perméat

Comme pour les autres NP, l'étude de la perméabilité montre une bonne répétabilité au cours de la filtration. La filtration des NP-10 engendre une perte de perméabilité raisonnable, cette dernière n'excède pas 50% dans les conditions opératoires testées (Figure III-37), même jusqu'à un FCV de 2000 atteint.

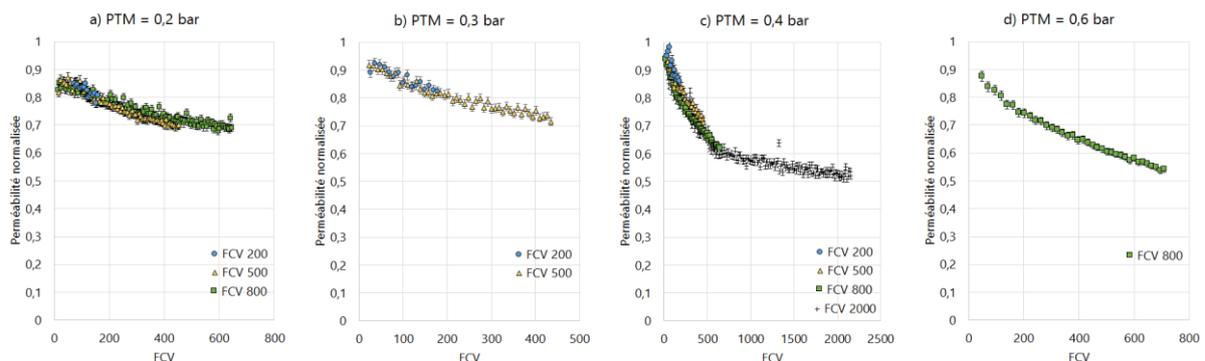


Figure III-37 : Perméabilité normalisée en fonction du facteur de concentration volumique lors de la filtration de suspensions de NP-10 sous a) 0,2 bar ; b) 0,3 bar ; c) 0,4 bar et d) 0,6 bar

Une autre présentation des résultats permet de mettre en avant l'influence de la PTM appliquée lors de la filtration (Figure III-38). Il s'avère que plus la PTM appliquée est grande, plus la pente de la perte de perméabilité en fonction du FCV est importante. En revanche, pour une filtration sous une PTM de 0,2 bar, les premières valeurs de perméabilité mesurées sont plus faibles que les perméabilités obtenues aux mêmes FCV très faibles sous des PTM plus élevées. Ce résultat reflète un colmatage plus important des NP-10 sous une PTM de 0,2 bar au début de la filtration, qui serait à l'origine d'une perte brutale de perméabilité dès le début de la filtration.

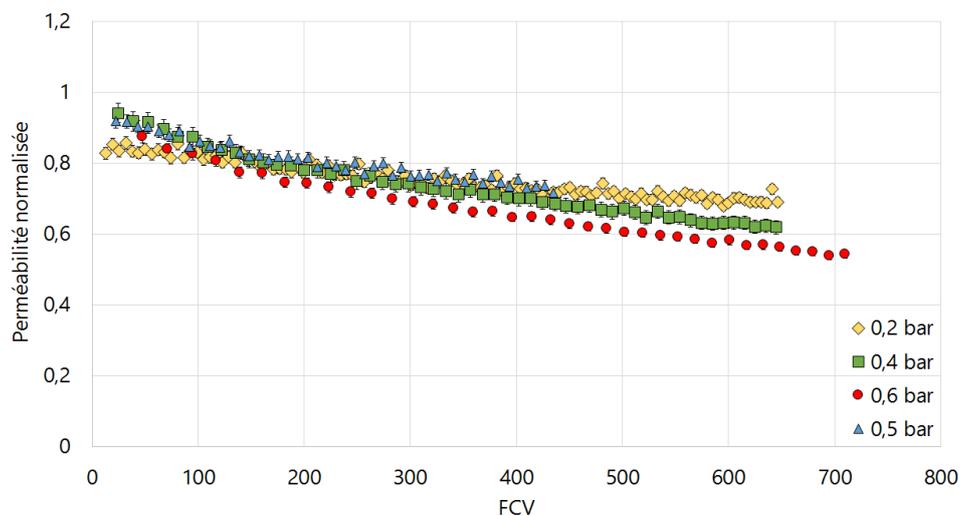


Figure III-38 : Influence de la PTM appliquée lors de la filtration des suspensions de NP-10 sur la perte de perméabilité

### III.1.3.2. Taux de rétention et abattement

#### III.1.3.2.1. Taux de rétention théorique, $TR_{th}$

Comme pour les autres tailles de NP filtrées, l'évolution du  $TR_{th}$  des NP-10 au cours de leur filtration, calculé en fonction de la concentration du perméat, a été étudiée. Les résultats sont présentés en Figure III-39 et montrent une augmentation de la rétention avec l'avancement de la filtration. Au début de la filtration de la suspension de NP-10, le  $TR_{th}$  est inférieur à 98,5% et atteint une valeur supérieure à 99,5% après un FCV d'environ 50. Cette rétention progressive des NP-10 justifie la perte progressive de perméabilité au cours de la filtration. La Figure III-39 montre que le taux de rétention théorique des NP-10 sous une PTM de 0,2 bar est légèrement meilleur que ceux obtenus sous 0,3 et 0,4 bar. Cette variation peut expliquer la perte de perméabilité plus importante obtenue au début de la filtration sous 0,2 bar. En effet, un  $TR_{th}$  de 99,9% sera atteint au bout d'un FCV de 110 sous une PTM de 0,2 bar alors que lors de la

filtration sous une PTM de 0,3 ou 0,4 bar, ce même  $TR_{th}$  de 99,9% sera obtenu à partir d'un FCV d'environ 200. Le colmatage est à l'origine d'une augmentation du taux de rétention, ainsi, il apparait que ce dernier apparait pour des FCV plus faibles sous une faible PTM de filtration. Le passage des NP-10, poussées à travers la membrane à une PTM appliquée plus grande pendant les premiers instants de la filtration, sera plus important.

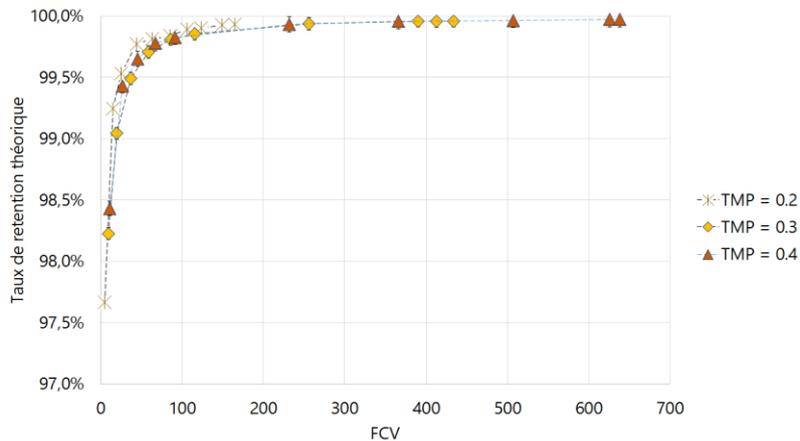


Figure III-39 : Taux de rétention théoriques des NP-10 en fonction du FCV pour des filtrations réalisées sous différentes PTM

La présentation des résultats de rétention sous forme d'abattement en  $LRV_{th}$  (Figure III-40) montre plus clairement l'influence de la PTM sur l'abattement des NP-10. Ce graphique montre que l'abattement des NP se fait mieux lors de la filtration sous faible PTM. Quelle que soit la PTM appliquée lors de la filtration, l'abattement théorique initial des NP-10 se situe autour de 1,5. Cet abattement est relativement faible mais augmente rapidement avec l'avancement de la filtration, et donc l'augmentation du colmatage, pour atteindre une valeur d'environ 3 log.

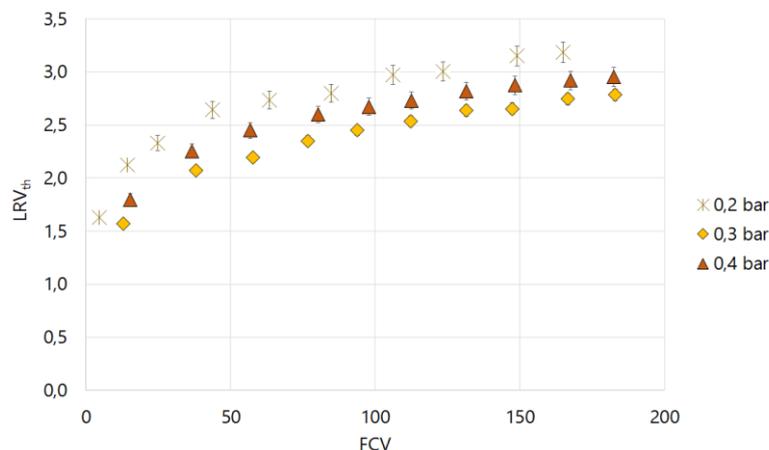


Figure III-40 : Abattement des NP-10 en fonction du FCV pour des filtrations réalisées sous différentes PTM

### III.1.3.2.2. Taux de rétention finaux, $TR_f$

L'évolution de la rétention des NP-10 au cours de la filtration conduit, à la fin des expériences, à l'obtention de  $TR_f$  mesurés supérieurs à 99,0% quelles que soient les conditions opératoires appliquées pendant la filtration. Ces taux de rétention traduisent des abattements finaux de NP-10, calculés à partir des perméat et rétentat récupérés, variant de 2,7 à 3,8 en fonction des conditions opératoires. A l'inverse des autres tailles de NP, ces valeurs ne sont pas beaucoup plus basses que les  $TR_{th}$  calculés. Comme il a été mentionné précédemment, ce taux de rétention final est calculé à partir de la concentration du rétentat collecté. Comme démontré à travers le calcul des  $TR_{th}$ , pour un faible FCV atteint, les  $TR_f$  diminuent faiblement avec l'augmentation de la PTM à cause d'un passage amélioré des NP-10 à travers la membrane à PTM plus importante (Figure III-39). En revanche, lorsque l'opération de filtration est conduite jusqu'à un FCV plus important, la rétention finale des NP-10 est améliorée (Figure III-41). Ce résultat est logique car il a été montré que la rétention augmente au cours de la filtration (Figure III-39), ainsi, plus elle sera conduite longtemps, meilleure sera la rétention finale des NP-10. Ces effets restent toutefois à relativiser vis-à-vis des taux de rétentions importants. Le traitement par plan d'expériences couvrant l'ensemble du domaine d'étude confirme cela puisqu'aucune influence de la PTM et du FCV sur le taux de rétention final des NP-10 n'a pu être mise en évidence.

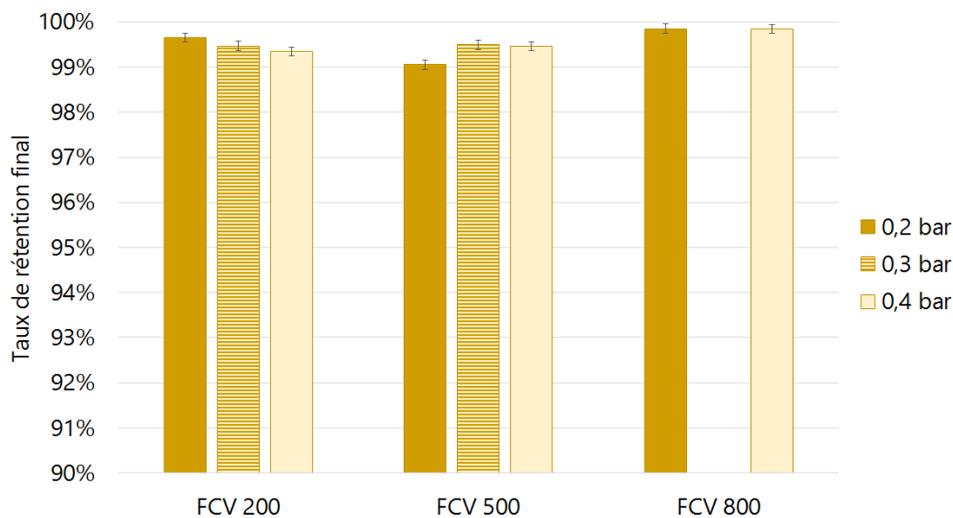


Figure III-41 : Taux de rétention finaux des NP-10 en fonction du FCV pour la filtration de NP-1,5 réalisée sous différentes PTM

### III.1.3.2.3. Taux de rétention de part et d'autre de la membrane, $TR_m$

Dans le cas de la filtration des NP-10, dont la taille est relativement proche de celle des pores de la membrane, il est difficile de déterminer une concentration à proximité de la surface de la membrane. En effet, un blocage des pores et un dépôt à la surface de la membrane semblent

décrire le mieux le colmatage de la membrane. Les épaisseurs des dépôts obtenus à la surface de la membrane après la filtration des NP-10 n'ont pas pu être déterminées pour chacune des filtrations du fait de leur finesse et de la résolution des outils microscopiques. Il sera démontré par la suite qu'une grande partie des NP-10 est bloquée dans la membrane. La quantité totale de NP-10 bloquées dans la membrane a pu être déterminée par bilan, toutefois, il est impossible de quantifier la fraction participant au gâteau et la fraction bloquée dans la peau de la membrane. Comme pour les NP-1,5, un dépôt de NP-10 a pu être mesuré sur des images MEB uniquement dans les cas extrêmes des fortes PTM et de grands FCV. Dans ce cas, une épaisseur de gâteau maximale d'environ 2,1  $\mu\text{m}$  a pu être estimée et un abattement atteignant 5,5 log a été déterminé à partir de nombre de NP-10 non récupérées.

### III.1.3.3. Taux de récupération

La récupération des NP-10 a été évaluée et il apparaît que, quelles que soient les conditions opératoires appliquées, un taux de récupération supérieur à 40% est obtenu (Figure III-42). Ce taux de récupération traduit un faible blocage des NP-10 sur et/ou dans le matériau membranaire. A FCV constant, il semblerait que la récupération des NP-10 soit plus importante lorsque la PTM appliquée pendant la filtration est faible. Toutefois, pour un FCV de 200, la PTM n'a aucune influence et le taux de récupération est très important : plus de 90% des NP filtrées sont récupérées dans le rétentat et le perméat. A PTM constante dans la gamme testée, il semble que le taux de récupération soit plus faible pour le FCV intermédiaire de 500.

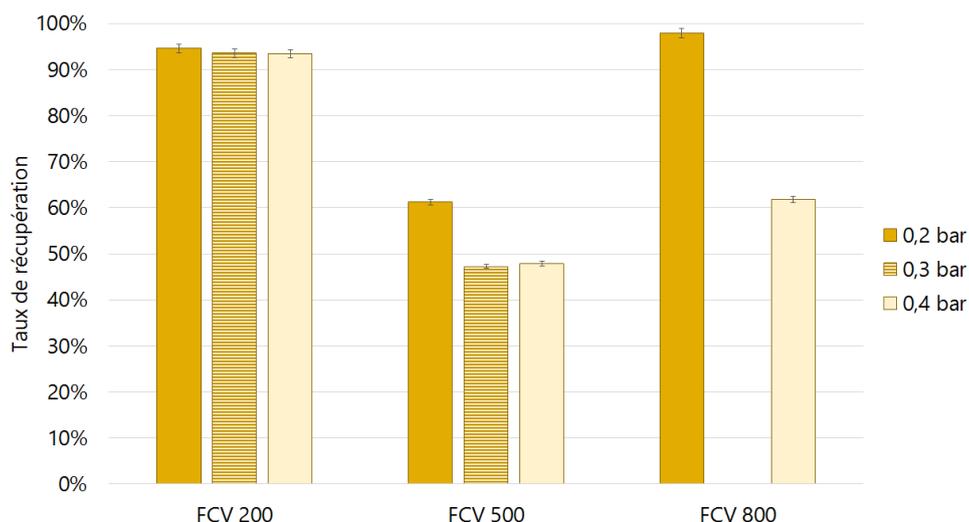


Figure III-42 : Taux de récupération globale des NP-10 après leur filtration sous différentes conditions opératoires

Les résultats ont été traités grâce au plan d'expériences. La réponse varie de 47,25 à 97,9 % et la variation obtenue est suffisamment importante pour être reliée à la variation des facteurs. Le taux de récupération des NP-10 diminue avec l'augmentation de la PTM (Figure III-43) du fait de l'accentuation du blocage des NP sur et/ou dans la membrane. Pour un FCV moyen, la récupération globale est plus faible du fait d'un blocage plus important dans la membrane. Pour un FCV de 500 atteint, le dépôt potentiellement formé à la surface de la membrane semble donc plus stable que sous les autres conditions opératoires.

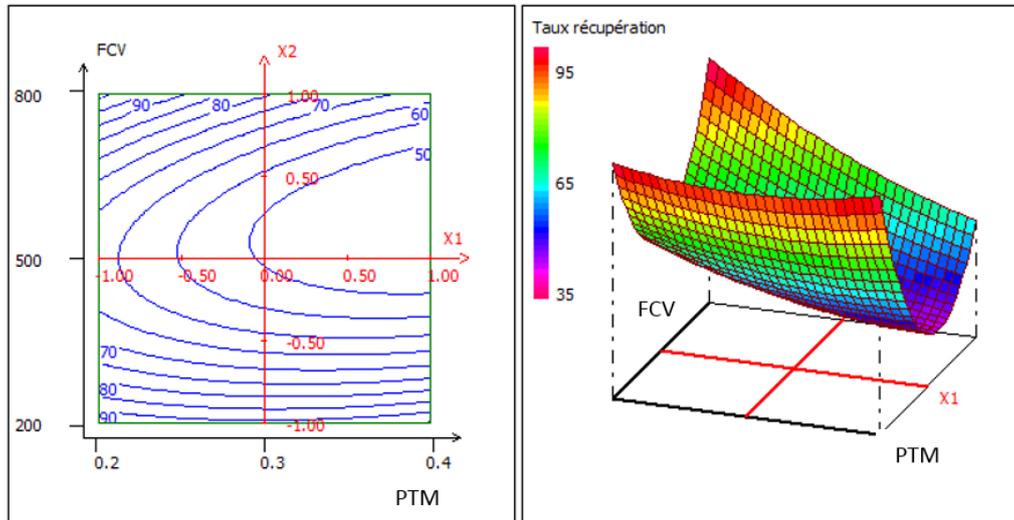


Figure III-43 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur le taux de récupération global des NP-10

La localisation des NP-10 en fin de filtration a été identifiée (Figure III-44), il apparaît que la récupération globale des NP est directement liée à la récupération des NP-10 dans le rétentat et dépend grandement des conditions opératoires. En effet, pour un FCV de 200 atteint, les NP-10 sont retrouvées à environ 70% dans le rétentat et une fraction inférieure à 20% sera bloquée sur et/ou dans la membrane. Une différence notable est que pour ce FCV de 200, pour une faible PTM de 0,2 bar, la quantité bloquée dans la membrane est plus importante que celle passée dans le perméat alors qu'à plus forte PTM, la quantité de NP-10 récupérée dans le perméat est supérieure à celle bloquée dans la membrane. Ce résultat s'explique par la rétention atténuée des NP-10 sous forte PTM pour un faible FCV atteint. Pour un FCV de 500, l'augmentation de la PTM a pour effet d'augmenter la quantité de NP-10 bloquées sur et/ou dans la membrane réduisant la quantité récupérée dans le perméat et le rétentat. Enfin, lorsqu'un FCV important est atteint, FCV de 800, la PTM appliquée possède une influence plus marquée sur la localisation des NP-10. Globalement, pendant toute la filtration, une quantité égale de NP-10 se retrouvera dans le perméat, proche de 13%, quelle que soit la PTM. La différence se fait sur

la fraction récupérée dans le rétentat et la fraction bloquée sur et/ou dans la membrane. Ainsi, il est démontré que plus la PTM appliquée pendant la filtration est importante, plus la quantité récupérée dans le rétentat diminue et se retrouve bloquée sur et/ou dans la membrane. Les résultats obtenus avec l'augmentation du FCV sous des PTM de 0,3 bar et 0,4 bar vont dans le même sens. Ainsi, sous une PTM de 0,2 bar seulement 3% des NP engagées dans la filtration vont se retrouver bloquées sur et/ou dans la membrane alors que sous une PTM de 0,6 bar, cette quantité dépasse 60% pour un FCV de 800 atteint. L'opération de filtration sous 0,4 bar conduite jusqu'à un FCV de 2000 montre également une fraction de NP-10 bloquée dans la membrane supérieure à 60% des NP-10 filtrées.

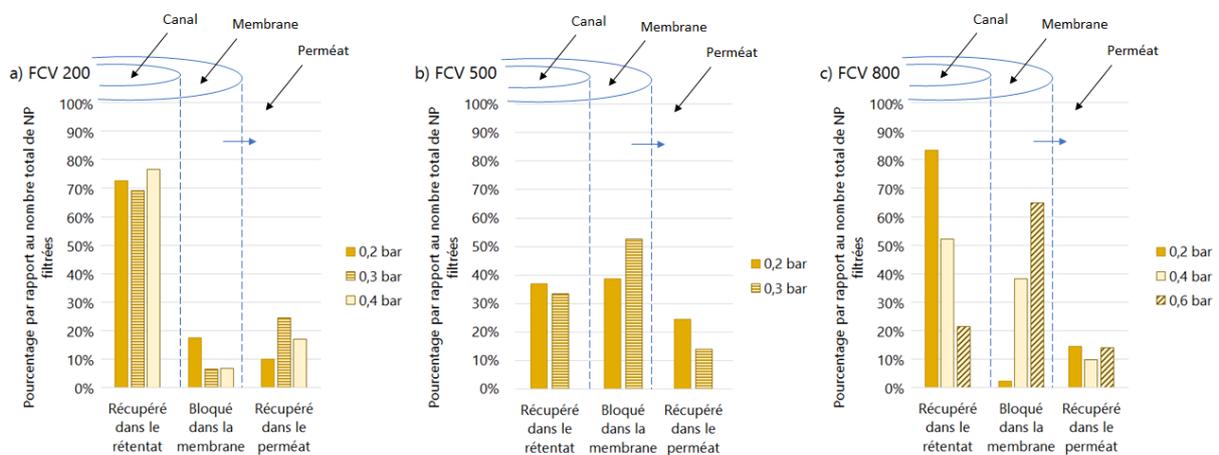


Figure III-44 : Localisation des NP en fin de filtration d'une suspension de NP-10 pour l'ensemble des conditions opératoires testées

La filtration de NP ayant une taille proche de la taille des pores rend difficile l'interprétation de ces résultats. Il aurait sans doute fallu faire davantage d'expériences que celles réalisées avec le plan d'expériences pour voir des tendances plus claires se dégager. Malheureusement, cela n'a pu être réalisé faute de temps.

### III.1.3.4. Caractérisation microscopique de la membrane

#### III.1.3.4.1. Détermination des profils de pénétration

L'autopsie des membranes colmatées par les NP-10 au MCBL a été réalisée. Les profils de pénétration des NP-10, illustrés par la Figure III-45, présentent un dépôt à la surface de la membrane et une pénétration des NP dans le matériau membranaire sur toute l'épaisseur de la peau, soit environ 50  $\mu\text{m}$ . Cette pénétration est différente des autres tailles puisque les plus petites NP-1,5 se trouvaient dans tout le matériau membranaire et les plus grandes NP-100 se

trouvaient bloquées sur le début de la peau. Cette comparaison valide bien le seuil de coupure de la membrane et justifie le choix des tailles de NP pour cette étude. Le dépôt à la surface de la membrane présente une intensité normalisée plus élevée que celle identifiée dans le matériau membranaire traduisant une concentration plus importante de NP à la surface que dans la membrane. Cependant, cette variation de concentration entre surface et peau de la membrane n'est pas égale en fonction de la PTM appliquée. Pour un même FCV atteint, 200 sur la Figure III-45, il semble que l'augmentation de la PTM soit à l'origine de l'augmentation des NP-10 retenues à la surface de la membrane par rapport à celle dans le matériau membranaire. En effet, de manière relative, l'écart d'intensité normalisée entre le pic du dépôt de NP-10 à la surface de la membrane et ceux dans le matériau membranaire après la filtration sous 0,2 bar (Figure III-45a) est moins important que pour des PTM de filtration plus élevées (Figure III-45b et c). Ces observations microscopiques traduiraient une apparition plus rapide du gâteau à la surface de la membrane à plus forte PTM. Ce comportement pourrait s'expliquer par l'arrivée d'un nombre de NP-10 plus important sur la membrane en un même laps de temps du fait de l'augmentation du débit de filtration par l'augmentation de la PTM.

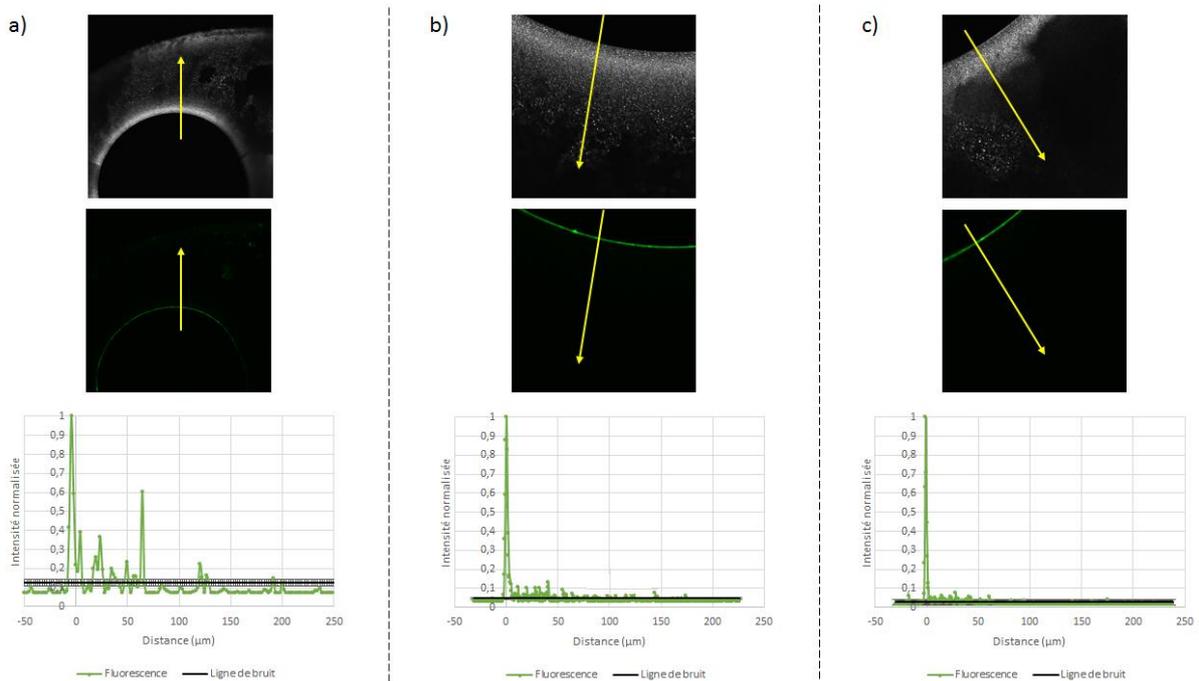


Figure III-45 : Profils de pénétration des NP-10 par rapport à la surface de la membrane après une filtration sous a) 0,2 bar, b) 0,3 bar et c) 0,4 bar [FCV 200]

#### III.1.3.4.2. Profondeurs de pénétration des NP-10

Les profondeurs de pénétration des NP-10 dans le matériau membranaire ont été déterminées. Comme le montre la Figure III-45, il est, dans certains cas, délicat de définir avec précision la profondeur de pénétration des NP-10. Ainsi, un critère de détermination a été mis en place. Pour chaque profil tracé, une moyenne de trois points consécutifs composant le profil a été calculée. Cette moyenne a été comparée à la ligne de bruit. Lorsque la moyenne des trois points est supérieure au bruit, la présence de NP-10 est validée alors que si cette moyenne est inférieure, il est considéré qu'il n'y a pas de NP. De plus, pour améliorer la représentativité des résultats, deux fois plus de profils ont été traités que pour les autres tailles de NP. Ainsi les résultats présentés font la synthèse d'une centaine de tracés sur toute leur longueur et dans tous les canaux de la fibre. L'influence de la PTM et du FCV sur la profondeur de pénétration des NP-10 a été étudiée et les résultats montrent une faible variation (Figure III-46). L'écart type obtenu sur l'ensemble des mesures sur une fibre creuse peut atteindre la valeur de 13  $\mu\text{m}$ , réduisant considérablement les écarts entre les profondeurs mesurées et donnant ainsi moins de poids à l'influence des paramètres étudiés. Il est cependant montré que cet écart de 13  $\mu\text{m}$  se situe autour d'une moyenne d'environ 50  $\mu\text{m}$ , qui est l'épaisseur moyenne de la peau mesurée au MEB. Les résultats montrent finalement que plus le FCV est important, moins la pénétration dans la membrane est profonde. En revanche, l'effet de la PTM est moins marqué pour un FCV constant. Les valeurs de pénétration sont cohérentes entre elles et témoignent d'une présence dans la totalité de la peau et d'une absence dans le support.

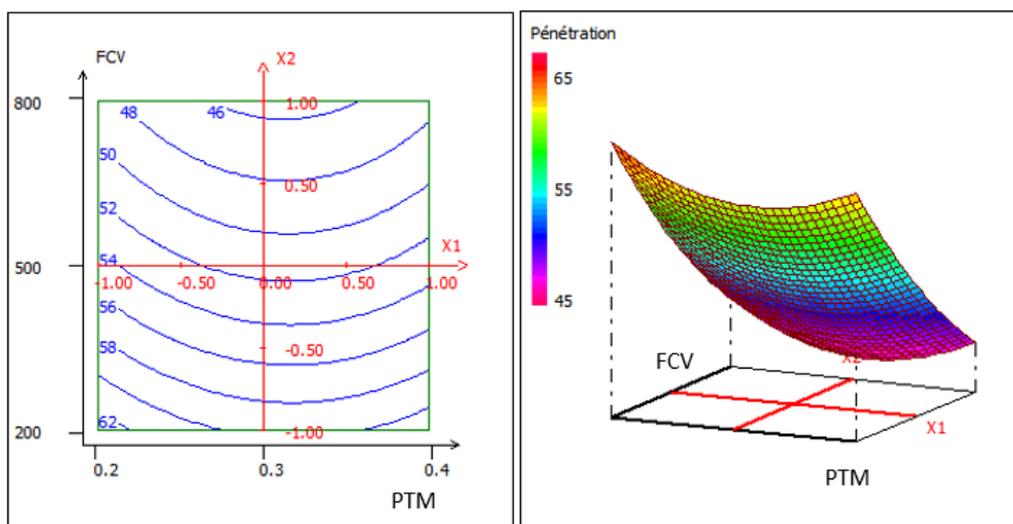


Figure III-46 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur la profondeur de pénétration des NP-10 (en  $\mu\text{m}$ )

### III.1.3.5. Analyse des données de filtration

#### III.1.3.5.1. Résistances de colmatage

La résistance engendrée par le colmatage de la membrane par les NP-10 a été évaluée. A la fin de chaque filtration, la masse de NP-10 bloquée dans et sur la membrane a été calculée et mise en relation avec la résistance à l'écoulement observée au temps final de la filtration (Figure III-47). Il apparaît que la résistance du colmatage de la membrane sous 0,2 bar varie peu en fonction du FCV atteint et donc de la masse déposée mais que cette résistance est toujours plus importante que celle observée pour des PTM de filtration plus élevée à masse de NP-10 identique bloquée. En revanche, pour des PTM plus importante de 0,3 et 0,4 bar, la résistance du colmatage au temps final augmente avec la masse de NP-10 bloquée dans la membrane. Une seule résistance en fonction de la masse de NP-10 bloquée est présentée pour une PTM de 0,6 bar car une seule filtration a été réalisée sous cette condition. La plus grande masse bloquée de NP-100 sous 0,4 bar représente la filtration réalisée jusqu'à un FCV de 2000 pour laquelle environ 0,84 mg de NP sont restés bloqués dans la membrane.

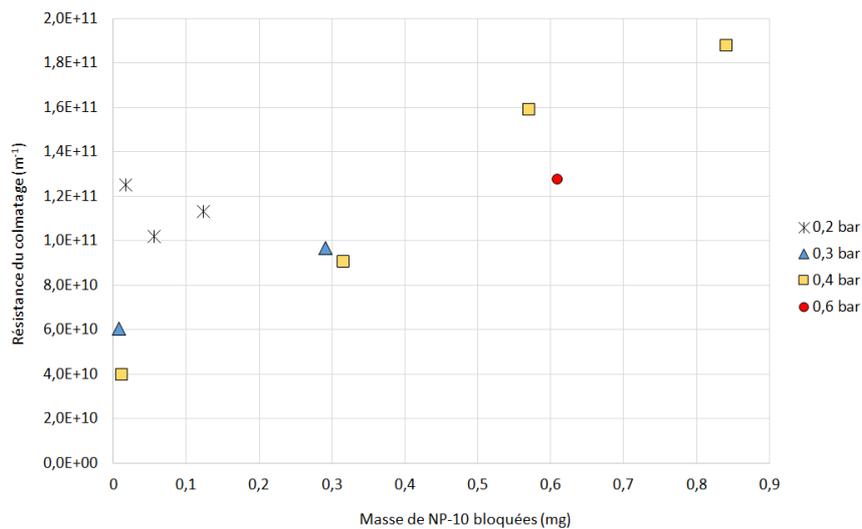
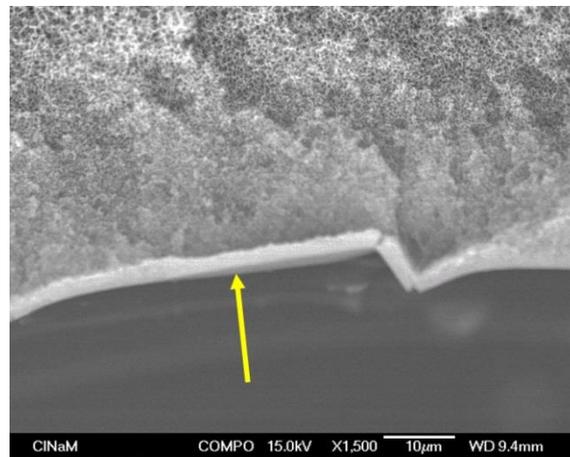


Figure III-47 : Résistance engendrée par le colmatage de la membrane par les NP-10 en fonction de la masse de NP bloquée dans et/ou sur la membrane

Un lien peut être établi entre la variation de la résistance en fonction de la masse déposée et la localisation du colmatage réalisée par MCBL. Sous 0,2 bar, le colmatage se positionne dans la peau de la membrane ainsi qu'à sa surface et la quantité de NP-10 stoppée à la surface de la membrane est légèrement plus importante à celle qui a pénétré dans la peau. Cette interprétation est traduite par un faible écart relatif entre l'intensité normalisée obtenue sur la surface et dans la peau de la membrane sur le profil fluorescent réalisé à partir des images MCBL (Figure III-45). La représentation de la résistance de ce colmatage en fonction de la masse déposée

montre que celle-ci varie peu. En revanche, les profils MCBL obtenus sur les membranes colmatées sous 0,3 et 0,4 bar ont montré un colmatage préférentiel sous forme d'un dépôt à la surface de la membrane (Figure III-45b et c). L'accumulation des NP-10 retenues se fait donc majoritairement à la surface de la membrane dans un gâteau sous ces PTM. La résistance engendrée par ce gâteau augmente de manière proportionnelle avec la masse de NP-10 bloquée sur la membrane (Figure III-47). Ces résultats sont confirmés par les observations réalisées au MEB pour lesquelles l'identification d'un dépôt à la surface de la membrane après filtration de NP-10 sous 0,2 bar est difficile du fait de la petite taille des NP engagées, même pour un FCV de 800 atteint. Un dépôt de NP-10 à la surface de la membrane n'a pu être identifié au MEB qu'après un colmatage sous 0,4 bar pour un FCV de 800 (Figure III-48).



*Figure III-48 : Imagerie MEB d'une membrane colmatée par des NP-10 après leur filtration sous 0,4 bar pendant un FCV de 800*

Ainsi, comme le montrent les profils MCBL (Figure III-45), les observations MEB (Figure III-48) et l'étude de la résistance du colmatage (Figure III-47), un gâteau se forme plus rapidement et avec un meilleur arrangement (dégradation moins importante) à la surface de la membrane lorsque la filtration est conduite à une PTM plus importante. Finalement, bien que d'autres opérations de filtration doivent être menées pour confirmer cette tendance, il semble qu'à masse de NP-10 égale déposée, la résistance engendrée par le colmatage soit plus importante pour des PTM de filtration plus faibles (Figure III-47) quel que soit le FCV atteint. Pour des fortes PTM appliquées, la résistance engendrée par le colmatage sera plus grande pour les FCV importants atteints. Une hypothèse qui peut être avancée est qu'à forte PTM une formation plus rapide d'un gâteau à la surface de la membrane est mise en place. Un phénomène de filtration sur gâteau est donc observé. L'augmentation du FCV est alors à l'origine d'une

augmentation de la quantité de NP participant au gâteau, ainsi, la résistance du colmatage est plus grande avec un FCV croissant. Pour une faible PTM, les NP-10 pénètrent dans la peau de la membrane engendrant immédiatement un colmatage plus important. A cette PTM, l'augmentation du FCV n'a pas pour effet d'augmenter de manière proportionnelle la résistance du colmatage du fait de cette pénétration initiale dans la peau importante. Le traitement des résultats grâce au plan d'expériences montre finalement que la résistance du colmatage varie principalement avec le FCV (Figure III-49). A faible PTM, une très faible variation de la résistance du colmatage est observée, avec une plus forte valeur pour un faible FCV atteint. A forte PTM, la résistance du colmatage varie très fortement avec une valeur minimale pour un faible FCV atteint.

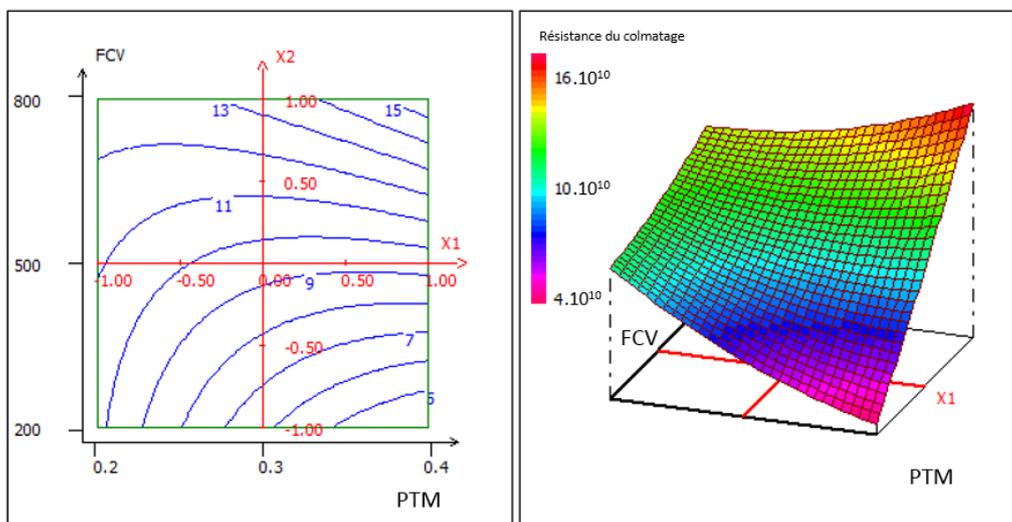


Figure III-49 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur la résistance du colmatage induite par les NP-10 bloquées dans et sur la membrane

La masse de NP-10, directement liée au nombre de NP passant dans le perméat au cours du temps de filtration, a été déterminée (Figure III-50a). Pour un temps de filtration très faible, une forte PTM appliquée engendre immédiatement un plus grand passage de NP à travers la membrane et leur récupération dans le perméat du fait d'un volume recueilli plus important. Cette masse de NP-10 récupérée dans le perméat a également été évaluée en fonction du FCV atteint (Figure III-50b). La masse récupérée dans le perméat est plus importante à faible PTM pour un même FCV considéré. A titre d'exemple, 0,11 mg contre 0,14 mg de NP-10 sont récupérés dans le perméat lors de la filtration de la suspension de NP-10 sous 0,4 bar et 0,2 bar respectivement pour un FCV final proche de 800. Ce résultat est en accord avec les précédents résultats obtenus : à faible PTM, les NP-10 pénètrent dans la membrane et la traversent alors que sous une PTM plus grande, une quantité plus importante de suspension arrive au contact de

la membrane conduisant à un effet de blocage des pores à leur surface plus rapide. La membrane peut être imaginée comme « un péage ». Ce résultat est illustré par l'importante intensité du pic de NP-10 à la surface de la membrane dans les profils de pénétration réalisés au MCBL sous forte PTM (Figure III-45). Par la suite, ce gâteau formé va lui aussi participer à la filtration des NP conduisant à leur diminution coté perméat. Cette interprétation est directement reliée aux résultats concernant les résistances du colmatage observées. A faible PTM, la pénétration immédiate des NP-10 dans le matériau membranaire engendre un colmatage plus important entraînant une forte résistance et donc une plus forte chute initiale de la perméabilité (Figure III-38). Le colmatage initial étant tellement important, il n'évolue que peu avec l'augmentation du FCV, ainsi, la perméabilité chute lentement et la rétention des NP-10 augmente lentement du fait d'une accumulation de NP (Figure III-51). A forte PTM, l'accumulation rapide à la surface de la membrane s'accroît avec le temps de filtration, engendrant une résistance qui augmentera avec le temps de filtration et donc la masse déposée. Une quantité plus faible de NP-10 sera récupérée dans le perméat du fait d'une augmentation rapide du taux de rétention au cours de la filtration. La perte de perméabilité de la membrane sera cependant plus intense du fait d'un colmatage en surface plus qu'en profondeur. Plus la PTM sera forte, plus le gâteau sera compact et plus la diminution du flux sera importante pour un même FCV considéré (Figure III-38).

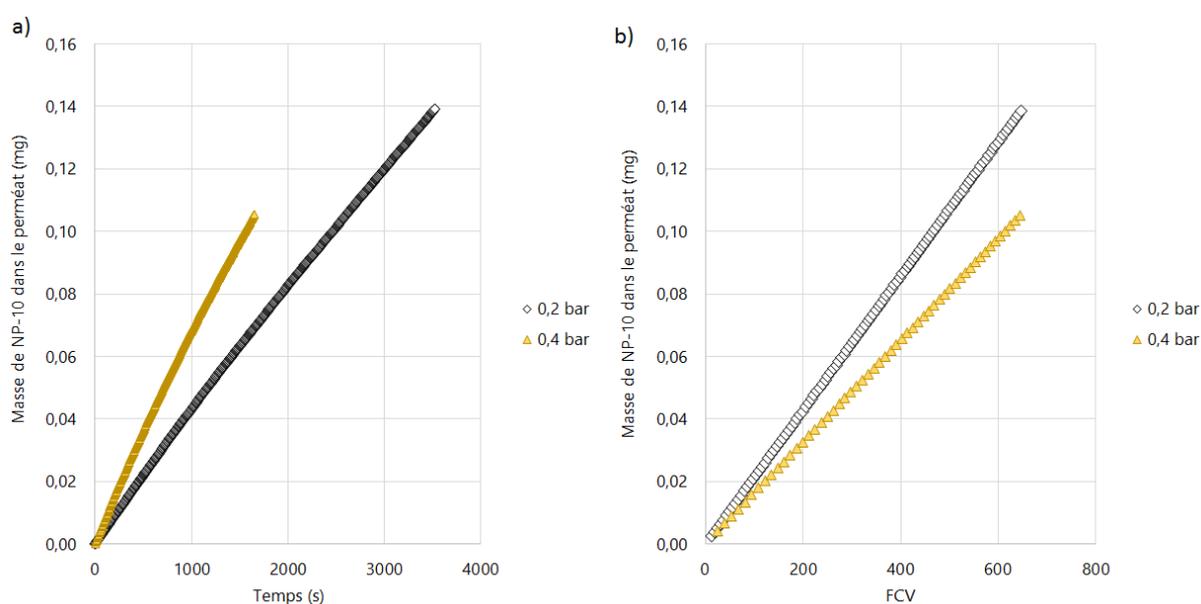


Figure III-50 : Masse de NP-10 récupérée dans le perméat en fonction a) du temps et b) du FCV au cours de la filtration [FCV = 800]

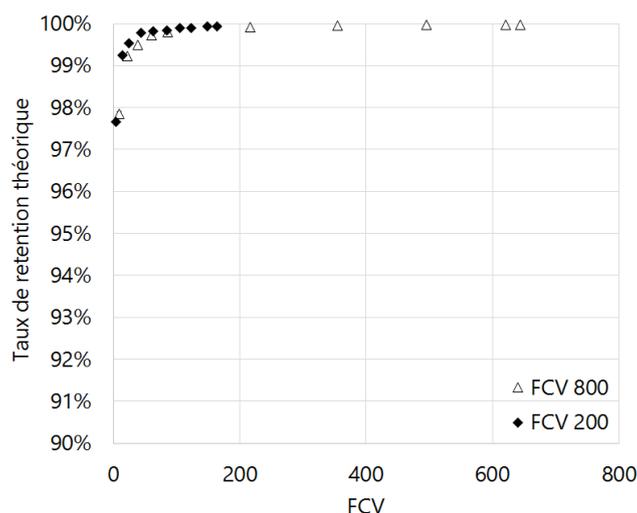


Figure III-51 : Taux de rétention théorique des NP-10 lors de leur filtration en suspension monodisperse sous 0,2 bar

A travers l'étude de la composition du perméat en NP-10 (Figure III-50), il apparaît qu'une quantité plus importante de NP est retrouvée dans le perméat lors de leur filtration sous une PTM moins importante. Sous faible PTM, le taux de rétention théorique des NP-10 augmente jusqu'à un FCV d'environ 150 puis devient quasi-constant (Figure III-51). A ce stade, la concentration du perméat augmente donc proportionnellement à celle du rétentat. Le taux de rétention final varie très peu et reste supérieur à 99,0% (Figure III-41). La masse de NP-10 plus importante récupérée dans le perméat à plus faible PTM traduit donc une plus grande récupération dans le rétentat et ainsi une plus faible quantité de NP-10 restée bloquée sur et dans la membrane. Ce résultat est confirmé par la localisation de la récupération présentée en Figure III-44c.

#### **III.1.3.5.2. Modèles de colmatage**

Les modèles d'Hermia ont été testés sur l'ensemble des données de flux obtenues pour les différentes filtrations réalisées. Il se trouve que la PTM appliquée pendant la filtration présente une influence sur la mise en place de(s) mécanisme(s) de colmatage pendant la filtration. Les résultats obtenus sont reproductibles sur les filtrations conduites jusqu'à différents FCV sous une même PTM. Les modèles de colmatage identifiés lors de chaque filtration sont détaillés dans la Figure III-52. Lors de la filtration sous 0,2 bar, un mécanisme de colmatage standard, logique vis-à-vis de la taille des NP et des pores de la membrane, met environ 1 minute à se mettre en place (soit un FCV de 20). Ce colmatage en profondeur va se produire pendant le passage d'environ 30 mL, avant de laisser place à l'apparition d'un mécanisme de filtration sur

gâteau. Sous 0,3 et 0,4 bar, les mêmes mécanismes de colmatage sont observés. Toutefois, en augmentant la PTM, le blocage standard intervient plus rapidement au début de la filtration mais sur une durée de plus en plus courte. La formation du gâteau à la surface se produit donc plus rapidement. Comme le montre la Figure III-52, sous 0,3 bar, un blocage standard des pores est identifié de 25s à 80s alors que sous 0,4 bar, ce même blocage est observé de 5s à 60s de filtration. Apparaît alors un mécanisme de filtration sur gâteau. Ce résultat est en accord avec les profils MCBL précédemment discutés (Figure III-45). Enfin, sous une PTM supérieure, de 0,6 bar, il est difficile de déterminer le(s) mécanisme(s) de colmatage s’opérant pendant les premières minutes de filtration. Seul un modèle de filtration sur gâteau répond à un critère de  $R^2$  supérieur à 0,99 au bout d’environ 30 mL de perméat passés à travers la membrane. Il est donc difficile de déterminer les mécanismes de colmatage s’établissant avant ce volume passé avec précision lorsqu’une PTM importante est appliquée.

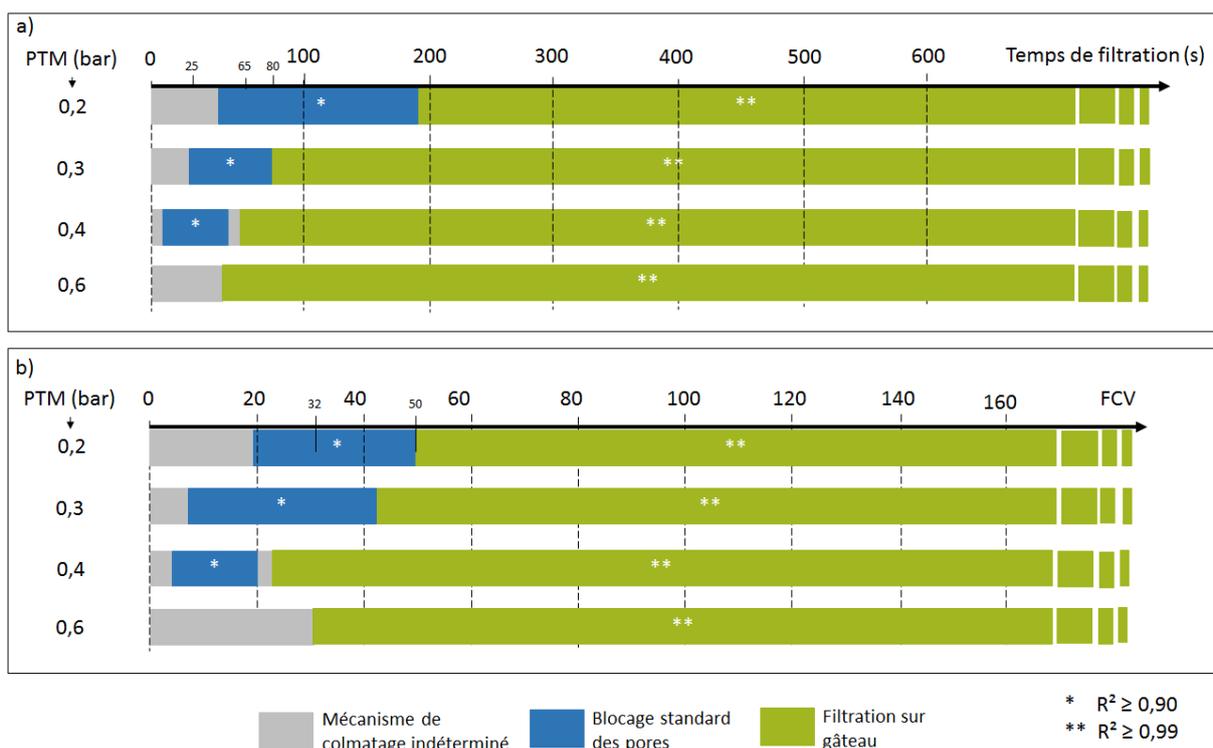


Figure III-52 : Mécanismes de colmatage identifiés au cours de la filtration des NP-10 en fonction a) du temps de filtration et b) du FCV

Les représentations graphiques de l’application des modèles de colmatage aux données expérimentales des filtrations des NP-1,5 menées sous différentes PTM sont présentées en ANNEXE 7.

### III.1.3.6. Bilan sur la filtration des NP-10

La rétention des NP de tailles légèrement inférieure et recouvrant celle des pores de la membrane a été étudiée. L'opération de filtration peut être conduite jusqu'à des FCV important du fait de la perte de perméabilité raisonnable engendrée par la rétention des NP-10. En effet, il a été démontré que la productivité de la fibre n'était pas réduite de plus de 50% dans les conditions étudiées (jusqu'à un FCV de 2000). L'évaluation du taux de rétention théorique au cours de la filtration a montré que la rétention des NP-10 augmente au cours de la filtration pour atteindre une valeur supérieure à 99,9% correspondant à des abattements compris entre 2,7 et 3,8 log. L'influence des conditions opératoires sur cette perte de perméabilité, et donc sur la résistance à l'écoulement, a été déterminée. Il s'avère que la résistance à l'écoulement observée lors de la filtration sous PTM plus faible reste quasi-constante avec la masse de NP bloquées sur et dans la membrane. En revanche pour les fortes PTM, cette résistance ne cesse d'augmenter avec la faible masse de NP-10 bloquées. Le tracé des profils MCBL et l'évaluation des modèles de colmatage grâce à l'étude du flux de perméat ont montré qu'à plus faible PTM, les NP-10 ont tendance à plus pénétrer dans la peau de la membrane. En effet, le colmatage de la membrane par les NP-10 a été identifié dans la peau. A plus forte PTM, l'apparition d'un gâteau à la surface de la membrane est beaucoup plus rapide qu'à faible PTM et ce dernier augmente avec le FCV et la masse de NP-10 le composant. Les profils MCBL ont clairement montré une présence des NP-10 uniquement dans la peau. Un lien peut donc être établi entre la résistance engendrée par le colmatage et sa localisation. Lorsque les NP-10 sont bloquées à la surface de la membrane, la résistance à l'écoulement est plus faible que lorsqu'elles sont bloquées dans la peau de la membrane.

### III.1.4. Discussion en fonction de la taille des NP

Finalement les résultats obtenus pour chaque taille de NP peuvent être comparés. Ainsi, il apparaît que seules les NP-1,5, dont la taille est largement inférieure à celle des pores de la membrane, seront retenues à moins de 99,0%. Il a été démontré, grâce au calcul du taux de rétention théorique, que les NP-100 sont retenues à 99,9% dès le début de l'opération de filtration alors que la rétention des NP-10 et NP-1,5 augmente au cours de la filtration, avec le colmatage de la membrane (Figure III-53a). Cette différence de rétention se fait ressentir dans la perte de perméabilité de la membrane au cours de la filtration. Comme le montre la Figure III-53b, la rétention totale des NP-100 dès le début de la filtration entraîne une chute drastique de la perméabilité alors que les NP-10 et NP-1,5 qui sont retenues progressivement sont à l'origine d'une perte de perméabilité plus faible et moins brutale.

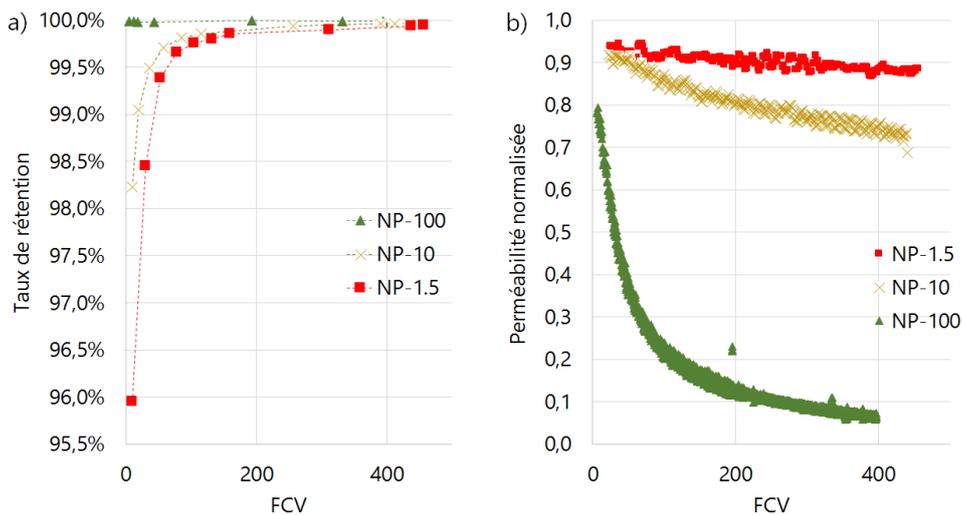


Figure III-53 : Evolution a) du taux de rétention et b) de la perméabilité normalisée au cours de la filtration de différentes tailles de NP sous 0,3 bar jusqu'à un FCV de 500

Cette différence de perte de perméabilité peut également s'expliquer par la différence des modèles de colmatage s'appliquant dans la membrane au cours de la filtration. Il a été démontré que les NP-100 forment un gâteau à la surface de la membrane très rapidement, notamment lorsque la PTM augmente, alors que les deux autres tailles de NP vont avoir tendance à pénétrer dans le matériau. Les NP-10 seront cependant stoppées dans les 50 premiers microns de la membrane, la peau, alors que les NP-1,5 sont retrouvées dans tout le matériau membranaire (Figure III-54).

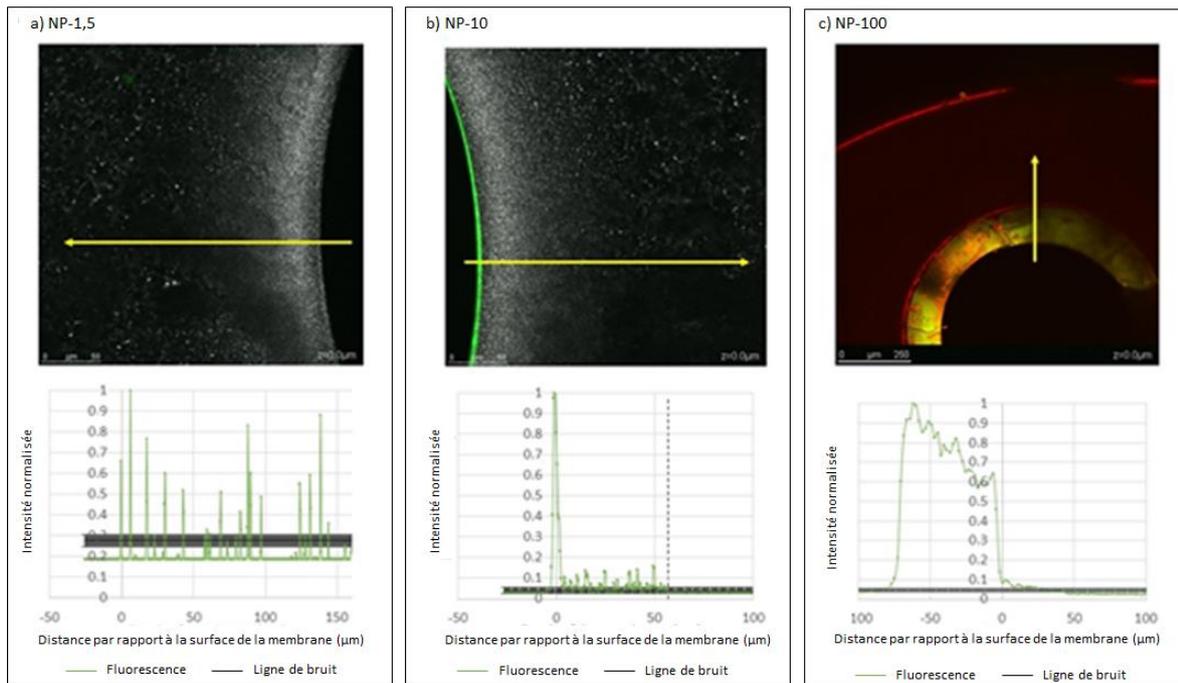


Figure III-54 : Comparaison des profils de pénétration pour les différentes tailles de NP sur les images réalisées à partir de la visualisation au MCBL [FCV = 500]

La localisation des NP dans le matériau membranaire diffère donc d'une taille de NP à l'autre. Cette différence de localisation, couplée à la taille des NP influe grandement sur la résistance à l'écoulement observée au cours de la filtration pour chacune des tailles considérées comme le montre la Figure III-55. La masse de NP-100 bloquée au cours de la filtration est très importante comparée aux faibles masses de NP-10 et NP-1,5 bloquées. Ainsi, à résistance égale considérée, la masse de NP déposée à la surface de la membrane peut varier d'un facteur 1000. Il apparaît que la résistance du colmatage la plus importante est observée pour une taille de NP proche de celle des pores de la membrane.

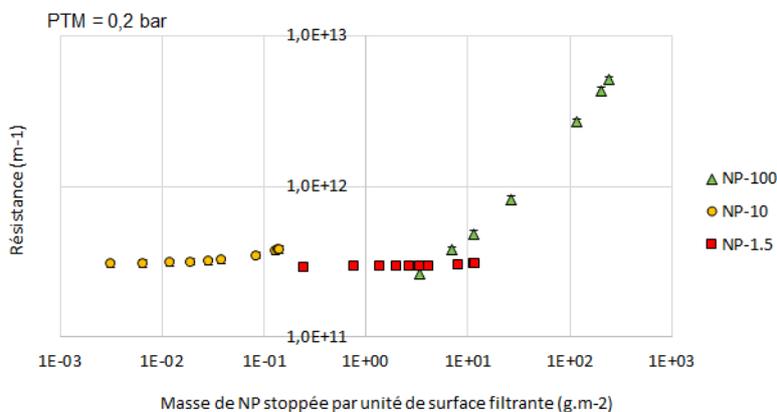


Figure III-55 : Résistances engendrées par l'accumulation des NP de différentes tailles en fonction de la masse de NP retenue par la membrane

Si la résistance observée après la filtration des NP-100 est beaucoup plus importante, elle apparaît aussi pour une masse déposée beaucoup plus grande. La Figure III-55 montre clairement qu'à résistance quasi-identique, la masse engendrant celle-ci sera nettement plus faible pour les NP-10 que pour les NP-1,5. Ce résultat semble logique car la rétention des NP-10 a été localisée dans la peau et à la surface de la membrane (Figure III-54). Cependant, la masse des NP-10 bloquée dans la membrane est faible en comparaison à la masse totale filtrée. En effet, les taux de récupération obtenus pour les NP-10 sont importants comparés aux récupérations observées pour les NP-1,5 et NP-100. Comme le montre la Figure III-56, les NP-1,5 restent majoritairement bloquées à l'intérieur de la membrane (à plus de 60%), de même que les NP-100 restent bloquées à la surface de la membrane à plus de 70%, quelle que soit la PTM appliquée. La récupération des NP-10 est grandement dépendante de la PTM appliquée. Plus la PTM est importante, plus les NP-10 resteront bloquées dans la membrane et comme il a été démontré précédemment, ce blocage se fera essentiellement à la surface de celle-ci.

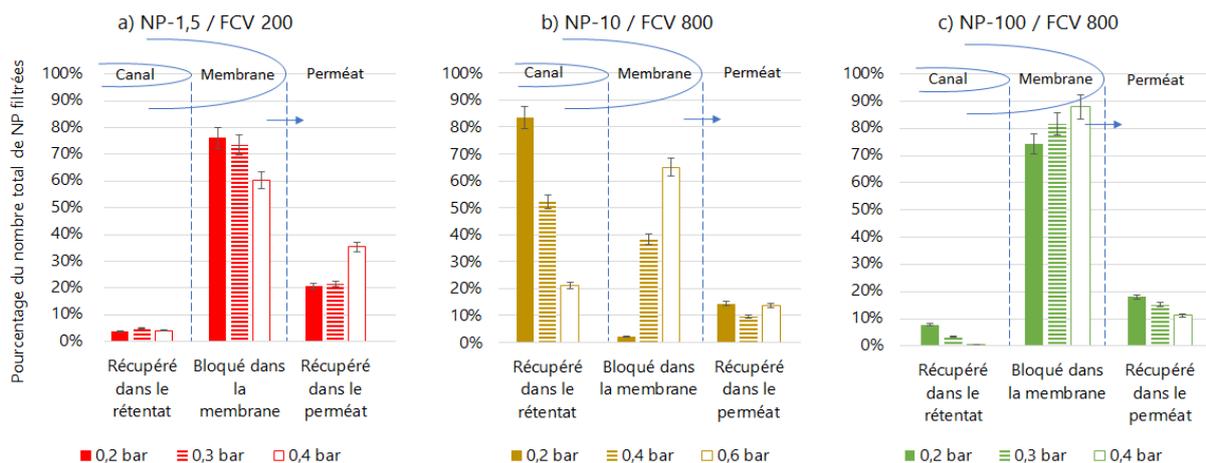


Figure III-56 : Localisation des NP de différentes tailles à la fin des filtrations réalisées sous différentes conditions (PTM et FCV)

Finally, it has been demonstrated that for NPs of sizes smaller or close to the membrane pores, after a certain volume of permeate has passed, a standard fouling phase occurs and this is all the shorter as the NP size increases. Then, in a second step, a fouling due to an accumulation on the surface appears. It has also been shown that an increase in the PTM has the effect of accelerating the implementation of these fouling mechanisms and that a filtration on cake will appear more rapidly at higher PTM. For NP-100, of a size much larger than that of the membrane pores, two fouling mechanisms seem to describe the experimental data at the start of filtration :

un blocage intermédiaire et un blocage complet des pores. Dans les deux cas, ces modèles retranscrivent une rétention essentiellement à la surface de la membrane avec une possible pénétration sur quelques microns dans la peau. Le mécanisme de filtration sur gâteau se met rapidement en place dans une seconde phase. Ces résultats ont été confirmés par les images MCBL. Encore une fois, l'augmentation de la PTM a pour effet d'accélérer la mise en place et la durée de ces mécanismes de colmatage.

### **III.1.5. Homogénéité de filtration dans les canaux d'une fibre**

Les profils de pénétration des NP ont été tracés sur chacune des fibres à trois longueurs différentes ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$ ) et sur trois zones (canal central et canal externe). Une éventuelle variation de la profondeur de pénétration en fonction de la position du canal et de la longueur de la fibre a été investiguée. Il en ressort qu'aucun sens de variation ne peut être avancé et que la filtration semble être homogène sur l'intégralité de la fibre. En effet, les mesures sur une zone identique ont été répétées 6 fois afin d'obtenir une bonne reproductibilité. Il s'avère que l'écart type obtenu sur chacune de ces mesures ne permet pas d'avancer de conclusions pertinentes pour les longueurs de fibres creuses utilisées.

## III.2. Complexification de la suspension de NP

### III.2.1. Influence de la salinité

Une étude de l'influence de la salinité de la suspension d'alimentation sur la rétention des NP-10 a été réalisée. Pour ce faire, la suspension d'alimentation a été préparée avec une concentration molaire en NaCl de  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$ . La conductivité de la suspension d'alimentation est donc passée de  $1,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $4,95 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cette valeur correspond à la conductivité d'une eau potable fortement minéralisée. La filtration a été réalisée sous une PTM de 0,2 bar jusqu'à un FCV d'environ 200. Le choix de la taille des NP s'explique par le fait que les NP-10, présentant une taille proche de celle des pores de la membrane, semblent fortement impacter son colmatage. La PTM de filtration a été fixée à 0,2 bar afin d'étudier l'influence de la présence de sel sur le colmatage en profondeur des pores de la membrane.

#### III.2.1.1. Flux de perméat

La perméabilité de la membrane au cours de la filtration a été suivie lors de la filtration d'une suspension contenant des NP-10 et du NaCl et comparée à l'évolution de la perméabilité lors de la filtration d'une suspension idéale de NP-10 (Figure III-57). Ces premiers résultats montrent que la filtration d'une suspension contenant, à la fois, des NP-10 et du NaCl réduit davantage la perméabilité de la membrane que la filtration d'une suspension idéale.

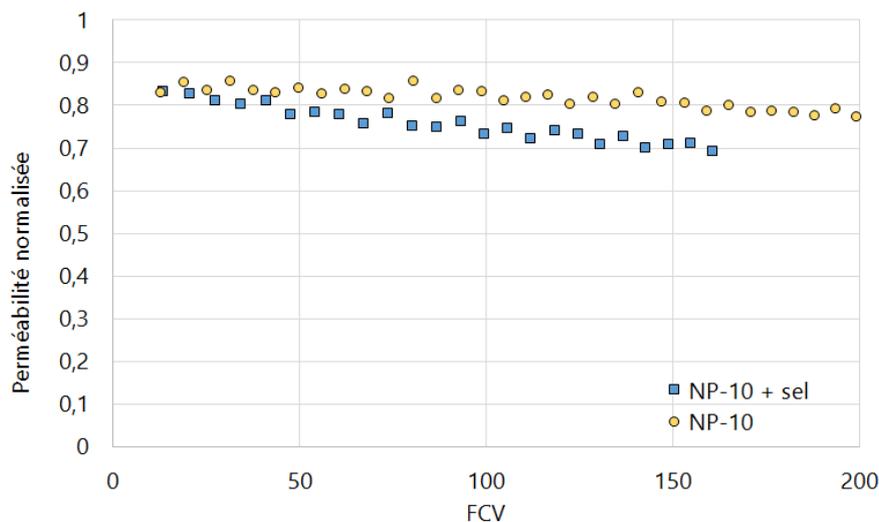


Figure III-57 : Influence de la salinité sur la perméabilité normalisée en fonction du FCV lors de la filtration d'une suspension de NP-10 jusqu'à un FCV de 200

### III.2.1.2. Taux de rétention et abattement

#### III.2.1.2.1. Taux de rétention théorique, $TR_{th}$

La Figure III-58 montre que la présence de sel dans la suspension d'alimentation améliore sensiblement le taux de rétention théorique des NP-10 au cours du temps de filtration. Toutefois, l'évolution de ce dernier suit la même tendance et une augmentation du  $TR_{th}$  au cours de la filtration est observée. Ce résultat peut justifier la perte de perméabilité légèrement plus importante obtenue lors de la filtration de la suspension de NP-10 avec du NaCl. Plus de NP-10 sont retenues au début de la filtration donc la perméabilité est réduite davantage.

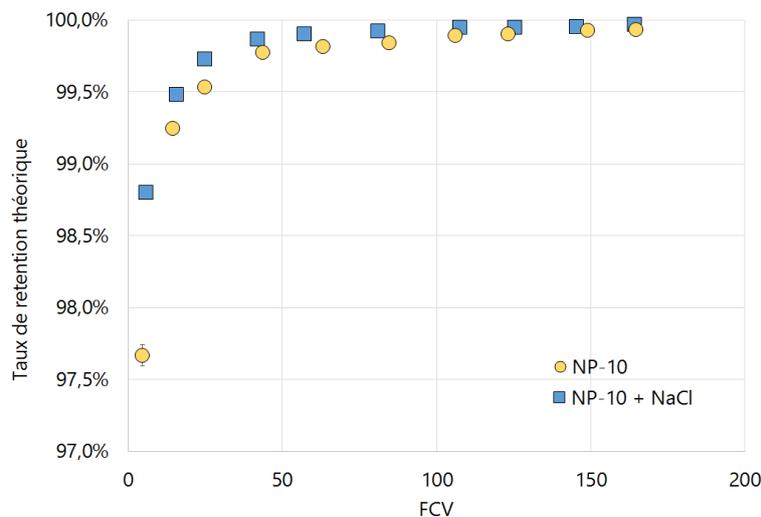


Figure III-58 : Influence de la salinité sur le taux de rétention théorique en fonction du FCV pour une suspension de NP-10

Afin de confirmer cette hypothèse, la masse de NP-10 retenue au cours de la filtration, calculée par bilan, a été mise en relation avec la perméabilité normalisée (Figure III-59). Il s'avère que la perméabilité de la membrane évolue de la même manière en présence de NaCl qu'en l'absence de sel pour une même masse de NP-10 retenue. Il a été démontré qu'un taux de rétention théorique légèrement meilleur est obtenu en présence de sel (Figure III-58), c'est pourquoi la masse finale de NP-10 retenue est plus importante lors de la filtration en présence de sel pour des opérations conduites dans les mêmes conditions opératoires.

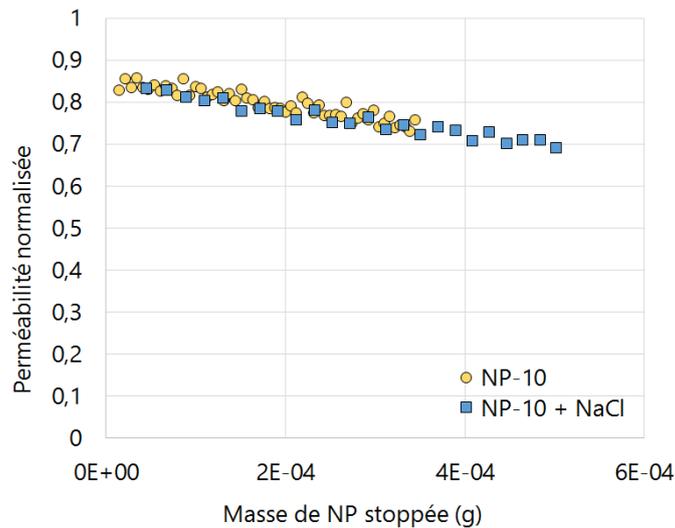


Figure III-59 : Perméabilité normalisée en fonction de la masse de NP-10 retenue au cours de la filtration pour des suspensions contenant ou non du sel

### **III.2.1.2.2. Taux de rétention final, TRf**

Les taux de rétention finaux obtenus pour un FCV de 200 varient peu, ils passent de 99,7% à 99,2% pour des filtrations sans et avec sel respectivement, ce qui correspond à des abattements variant de 2,5 à 2,1. Etant donné que la rétention théorique des NP-10 augmente avec la présence de sel, cette différence de taux de rétention final peut être expliquée par la variation de la concentration du rétentat collecté. L'étude du taux de récupération a donc été réalisée.

### **III.2.1.3. Taux de récupération**

Le taux de récupération global est fortement diminué en présence de sel. En effet, la quantité totale de NP-10 récupérée dans le perméat et le rétentat passe de 82,7% à 26,3% lorsque 50 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl sont ajoutés dans la suspension d'alimentation. La localisation des NP-10 en fin de filtration (Figure III-60) montre effectivement que la proportion de NP-10 bloquée sur et/ou dans la membrane est plus que quadruplée en présence de sel.

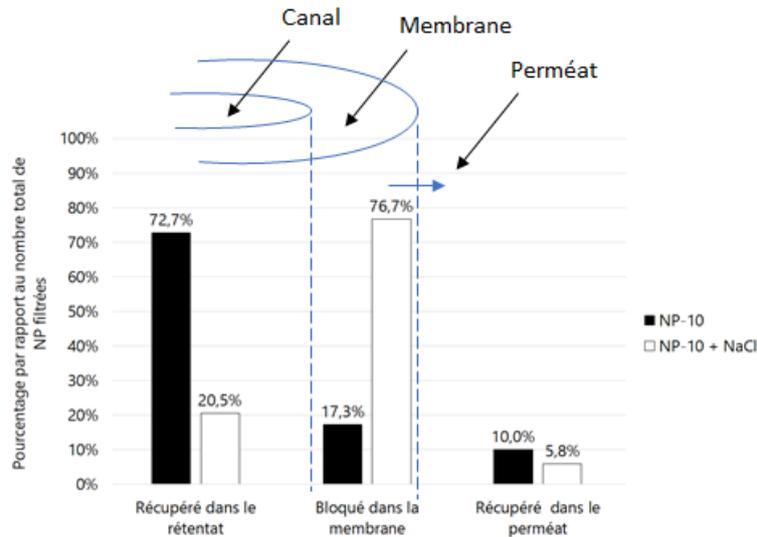


Figure III-60 : Influence de la salinité sur la localisation des NP-10 en fin de filtration

Tarabara et al. [164] ont montré que l'organisation des couches de dépôt de particules à la surface de la membrane dépend des forces agissant sur ces particules. Ce bilan de force dépend donc fortement de la chimie de la suspension et donc de la présence de sel. La force ionique d'une suspension détermine le potentiel de répulsions électrostatiques entre particules. Une augmentation de la force ionique et/ou une diminution du potentiel de surface des particules entraîne une déstabilisation de la suspension particulaire [165] pouvant conduire à l'attraction des particules entre elles. Ainsi, lorsque la force ionique est plus importante, les répulsions entre NP mais également entre NP et membrane diminuent du fait d'une réduction de l'épaisseur de la double couche électrique. La diminution des répulsions NP – membrane peut traduire l'augmentation du nombre de NP bloquées sur et/ou dans le matériau membranaire. Afin de valider ou réfuter ces hypothèses, une visualisation des membranes colmatées au MCBL a été réalisée et les profils de pénétration des NP-10 ont été tracés.

#### III.2.1.4. Autopsie de la membrane

Les profils de pénétration des NP-10 après leur filtration sans et avec NaCl sous 0,2 bar à FCV 200 ont été tracés (Figure III-61). Des NP-10 sont présentes dans la peau de la membrane et à la surface de celle-ci. Les profils obtenus confirment la présence relative plus importante de NP-10 à la surface de la membrane. La différence d'intensité normalisée entre le dépôt à la surface et les NP dans la peau de la membrane est plus importante dans le cas de la filtration avec sel. Cependant, étant donné que la quantité de NP-10 bloquée dans la membrane est fortement augmentée en présence de sel pour les mêmes conditions opératoires appliquées, ces

profils montrent que le blocage des NP-10 est augmenté préférentiellement dans le dépôt à la surface de la membrane en présence de sel. Toutefois, l'épaisseur de dépôt formé par cette quantité plus importante de NP-10 bloquées à la surface de la membrane en présence de sel, reste trop fines dans ces conditions opératoires (PTM = 0,2 bar et FCV 200) pour être observées au MEB. De ce fait, aucune interprétation sur la concentration ou sur la structure du gâteau formé en présence de sel n'a pu être avancée.

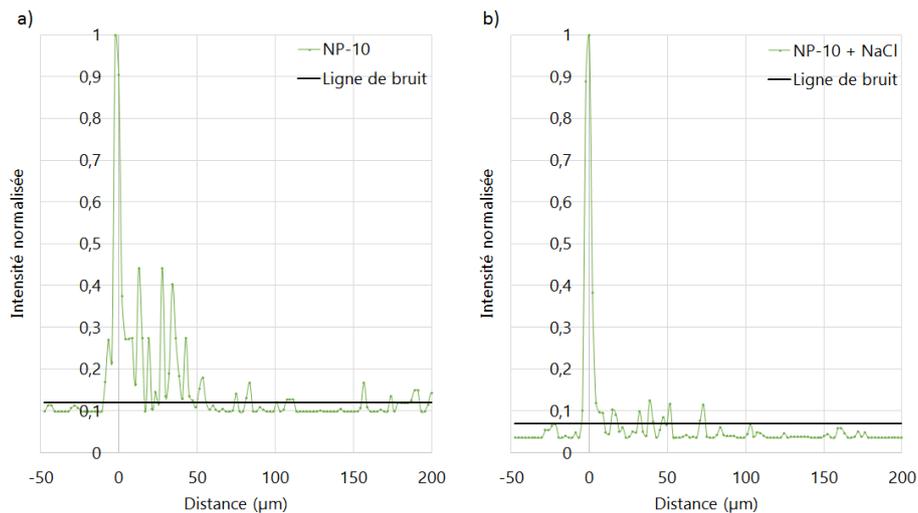


Figure III-61 : Profils de pénétration des NP-10 dans les membranes colmatées après filtrations de suspension a) sans et b) avec  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  de NaCl [PTM = 0,2 bar ; FCV 200]

### III.2.1.5. Modèle de colmatage

Les modèles de colmatage simplifiés d'Hermia ont été testés. Il apparait que la présence de sel influence l'établissement du colmatage. Lors de la filtration d'une suspension idéale de NP-10 sous 0,2 bar, un mécanisme de colmatage standard se produit jusqu'à ce qu'un volume d'environ 50 mL de perméat soit passé avant de laisser place à l'apparition d'un mécanisme de filtration sur gâteau. En présence de sel, les données expérimentales ont tendance à se rapprocher d'un modèle de filtration sur gâteau après un volume plus important de perméat passé, à un FCV d'environ 95 (Figure III-62). La différence due à la présence de sel est observable sur la phase de colmatage initiale pendant laquelle un modèle de blocage intermédiaire ou de blocage complet des pores de la membrane semble le mieux correspondre aux données expérimentales. En effet, au début de la filtration, ces deux modèles présentent un coefficient de corrélation supérieur à 0,8 sur la plage de FCV allant de 5 à 70 (alors que les modèles de blocage standard ou de filtration sur gâteau présentent des coefficients de

corrélation très faibles, inférieurs à 0,4). Ce résultat est en accord avec les observations au MCBL et l'augmentation de la quantité de NP-10 bloquée à la surface de la membrane. En effet, alors qu'un modèle de blocage standard traduisant un blocage des NP-10 en profondeur est identifié en l'absence de sel, un blocage intermédiaire ou complet reflétant un blocage en surface est identifié en présence de sel. Ce blocage en surface est identifié plus rapidement (Figure III-62) ce qui traduit l'apparition plus rapide d'un dépôt à la surface. La taille des NP-10 en présence de 50 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl a été mesurée au Zetasizer. Il apparaît que la taille moyenne des NP-10 mesurée s'élève à 15,99 ± 2,194 nm en présence de NaCl contre 8,325 ± 1,041 nm en suspension idéale. Cette variation de taille, due à une diminution de la répulsion NP – NP en présence de sel, suppose donc une agrégation des NP-10 en présence de 50 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl, les rapprochant de la taille des pores de la membrane et conduisant à une rétention à la surface de la membrane plus rapide, identifiée par la modélisation du colmatage et illustrée par les profils obtenus au MCBL. Le colmatage par blocage standard n'est plus observé. La répulsion NP – membrane est, elle aussi, diminuée par la présence de sel, traduisant une quantité bloquée à la membrane bien plus importante et donc un colmatage plus fort traduit par un taux de récupération plus faible. La différence de taille n'est cependant pas suffisante pour empêcher les NP de pénétrer dans la peau de la membrane.

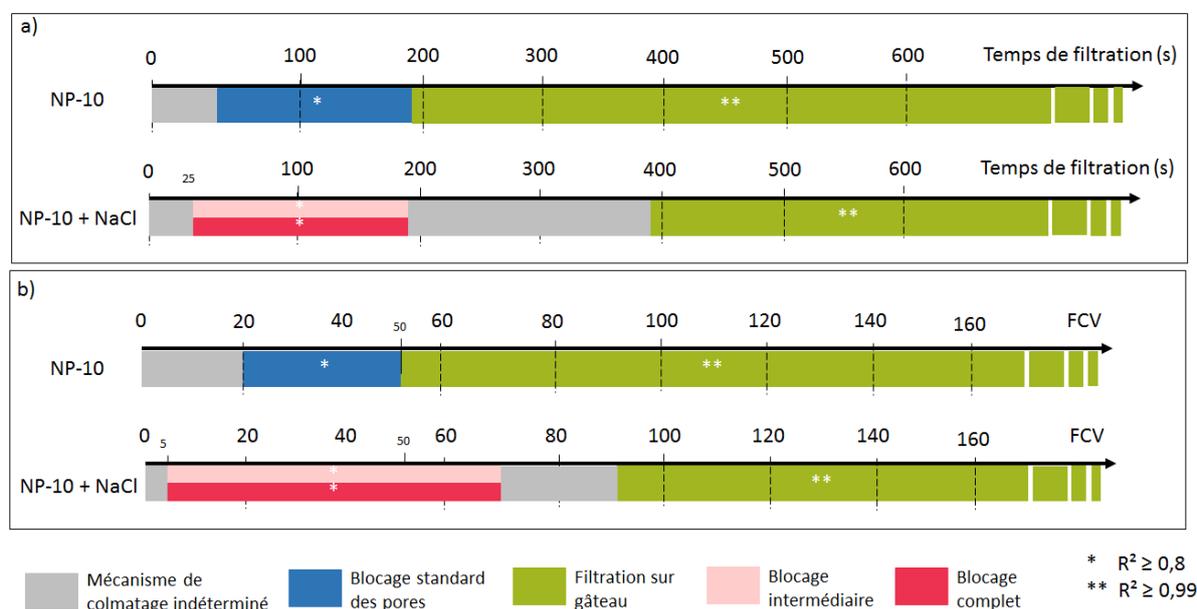


Figure III-62 : Influence de la présence de NaCl sur les mécanismes de colmatage s'établissant pendant la filtration a) en fonction du temps et b) en fonction du FCV

Les représentations graphiques de l'application des modèles de colmatage aux données expérimentales des filtrations des NP-10 avec ajout de NaCl sont présentées en ANNEXE 8.

### III.2.1.6. Bilan sur la présence de NaCl

Pour des NP de taille proche de la taille des pores de la membrane (NP-10), l'ajout d'une salinité diminue les interactions NP – NP et NP – membrane, traduisant une accumulation plus importante des NP-10 au voisinage de la membrane (MCBL), un taux de récupération plus faible et un taux de rétention peu différent ( $TR_{th}$  légèrement amélioré et  $TR_f$  légèrement diminué) en fin d'expérience. Toutefois, la diminution de la perméabilité en présence de sel n'est pas très importante et peut s'expliquer par le fait que la présence de sel diminue les répulsions NP – NP. Ainsi, la quantité de NP-10 bloquée est plus importante mais elle est constituée d'agglomérats de NP, comme le montre les mesures de tailles en fonction de la salinité. Ces derniers restent préférentiellement en surface de la membrane. En comparaison à la filtration d'une suspension idéale, la présence de sel modifie les mécanismes d'établissement du colmatage. L'augmentation de la taille moyenne des NP-10 conduit à un blocage des pores plus rapide et à l'établissement d'un colmatage à la surface de la membrane : le colmatage en profondeur sous la forme d'un colmatage standard des pores n'est plus mis en évidence. En production, ce phénomène de colmatage en surface apparaissant plus rapidement peut être un avantage, améliorant l'efficacité des rétrolavages.

### III.2.2. Filtration de suspensions polydisperses

La filtration de suspensions polydisperses contenant des NP-10 et NP-1,5 a été réalisée afin de déterminer l'influence de la présence de différentes tailles de NP, inférieure et proche de celle des pores, sur leur rétention, leur récupération et leur localisation dans la membrane. Les résultats ont été traités en comparaison avec les résultats obtenus lors de la filtration des suspensions monodisperses pour chaque taille de NP. L'influence de la PTM appliquée pendant la filtration a été évaluée : les opérations de filtration ont été conduites sous 0,2, 0,3 et 0,4 bar jusqu'à des FCV de 200. Dans les conditions de filtration, les suspensions monodisperses de NP-1,5 et NP-10 présentaient des conductivités respectives de 2,7 et 1,5  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Tableau II-2). Pour rappel, les NP-1,5 sont filtrées individuellement à une concentration d'environ  $1\cdot 10^{14}$  part.mL<sup>-1</sup> alors que les NP-10 à une concentration d'environ  $1\cdot 10^{12}$  part.mL<sup>-1</sup>. Les suspensions polydisperses filtrées possèdent les mêmes concentrations en chacune des deux tailles de NP que les suspensions monodisperses. Elles sont donc composées de  $1\cdot 10^{14}$  part.mL<sup>-1</sup> de NP-1,5 et de  $1\cdot 10^{12}$  part.mL<sup>-1</sup> de NP-10, élevant leur concentration totale en NP à  $1,01\cdot 10^{14}$  part.mL<sup>-1</sup>. La conductivité des suspensions polydisperses a été mesurée et correspond à 2,2  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### III.2.2.1. Flux de perméat

Les perméabilités normalisées observées au cours de la filtration de suspensions polydisperses sous différentes PTM ont été comparées aux perméabilités normalisées obtenues lors de la filtration des suspensions monodisperses des deux tailles de NP composant le mélange (Figure III-63). Le suivi de la perméabilité de la membrane au cours de la filtration montre une réduction de flux plus importante lorsqu'une suspension polydisperse est filtrée (Figure III-63). Toutefois, il faut minimiser cette réduction car la concentration d'alimentation n'est pas la même. Le nombre et la masse de NP retenues varient donc entre les filtrations des suspensions monodisperses et polydisperses.

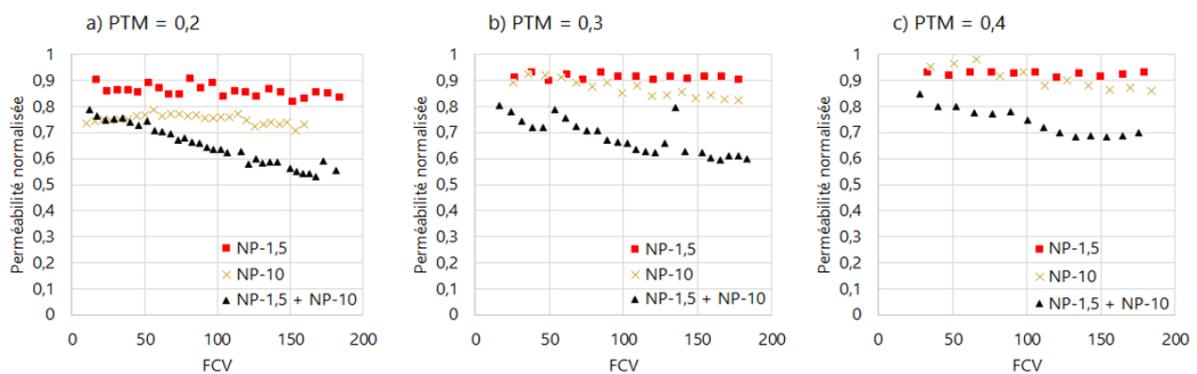


Figure III-63 : Influence de la polydispersité de la suspension sur la perméabilité normalisée au cours de la filtration jusqu'à un FCV de 200 sous a) 0,2 bar ; b) 0,3 bar et c) 0,4 bar

L'influence de la PTM appliquée pendant la filtration de la suspension polydisperse sur le flux de perméat a été analysée (Figure III-64). Les résultats montrent que l'augmentation de la PTM a pour effet de moins réduire la perméabilité de la membrane. Ce résultat peut s'expliquer par une variation de la rétention des NP en fonction de la PTM de filtration. Afin de valider cette hypothèse, le taux de rétention de chacune des deux tailles de NP a été évalué.

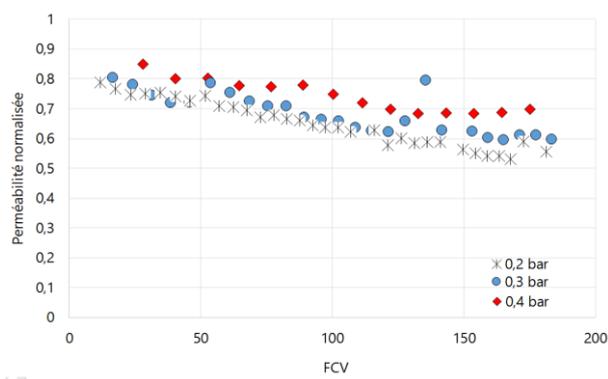


Figure III-64 : Influence de la PTM sur la perméabilité normalisée au cours de la filtration de suspensions polydisperses (NP-10 + NP-1,5)

### III.2.2.2. Taux de rétention et abattement

#### III.2.2.2.1. Taux de rétention théorique, $TR_{th}$

Les concentrations en chacune des deux tailles de NP du perméat collecté au cours du temps ont pu être déterminées par fluorimétrie avec l'application de différents filtres d'absorption et d'émission pendant l'analyse. La Figure III-65 montre que la rétention des NP-10 au cours du temps est influencée par la présence des NP-1,5 de manière identique à l'ajout de sel. Une légère translation des courbes vers la gauche traduit un taux de rétention amélioré. La rétention des NP-1,5 au cours de la filtration est, en revanche, diminuée en présence des NP-10. En effet, en début de filtration, les NP-1,5 ne sont retenues qu'à environ 80% contre environ 90% en suspension monodisperse. De ce fait, l'atteinte d'un  $TR_{th}$  de 99% pour les NP-1,5 en suspension polydisperse est obtenue plus tardivement, pour un FCV d'environ 150 atteint.

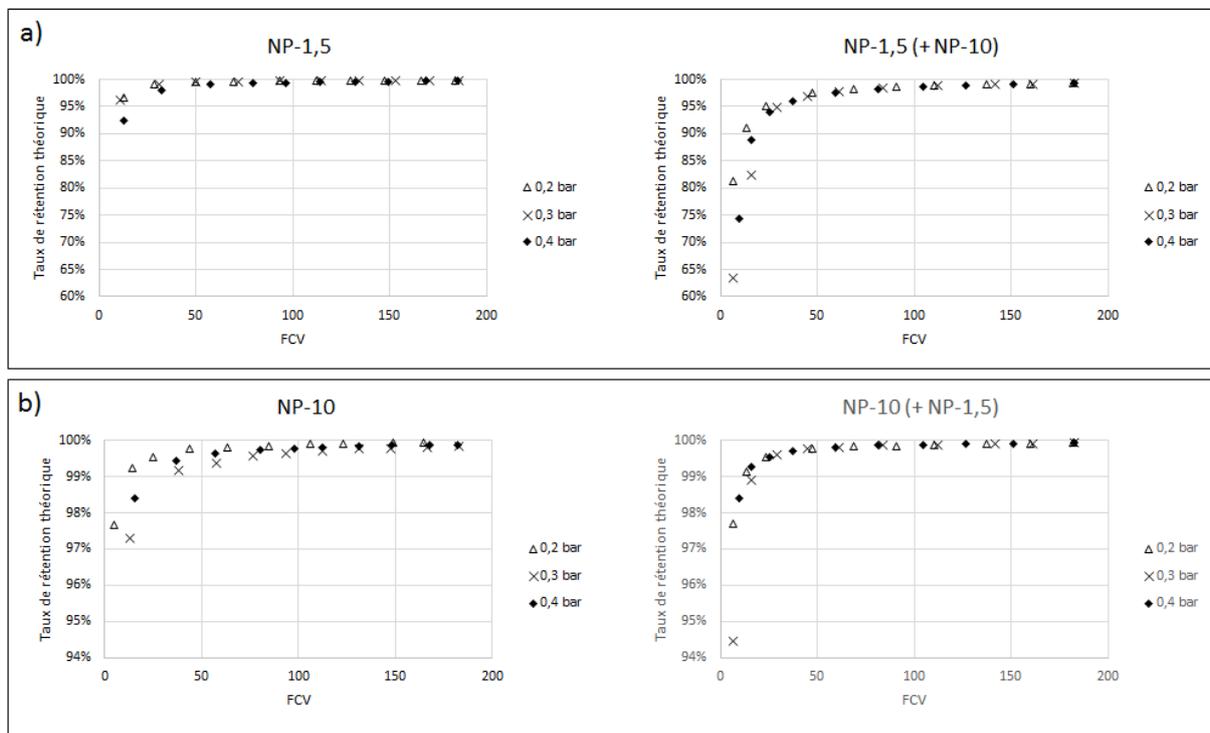


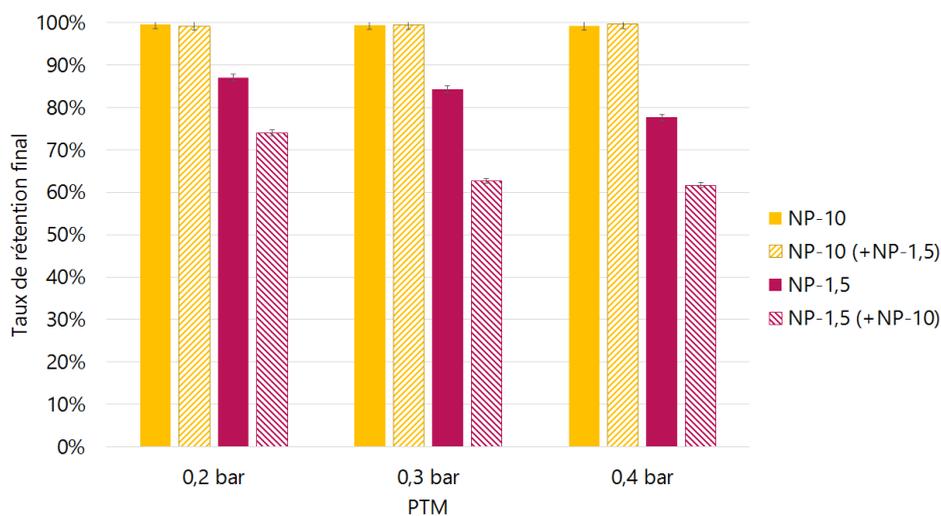
Figure III-65 : Comparaison des taux de rétention théoriques a) des NP-1,5 et b) des NP-10 lors de leur filtration sous différentes PTM en suspension monodisperse et polydisperse

L'abattement théorique des NP-1,5 observé au cours de la filtration augmente de 0,4 à plus de 2,15 log ; cette dernière valeur représente un abattement correct en fin de filtration, pour un FCV de 200. Pendant la même durée de filtration, l'abattement des NP-10 augmente de 1,5 à 3,15 log. Ainsi, au bout d'un FCV de 200 atteint, des abattements théoriques satisfaisants sont obtenus.

Lors de la filtration de suspensions monodisperses, il a été démontré que l'augmentation de la PTM réduisait la rétention des NP-1,5. Les mêmes résultats sont observés lors de leur filtration en présence de NP-10 (Figure III-65a). En revanche, les NP-10 montraient une légère variation de rétention entre une filtration sous 0,2 bar et une filtration sous 0,3 ou 0,4 bar en suspensions monodisperses qui ne semble pas être observée lors de leur filtration en suspensions polydisperses (Figure III-65b).

#### ***III.2.2.2.2. Taux de rétention final, $TR_f$***

Le calcul du taux de rétention final à partir des concentrations des flux collectés illustre les résultats des taux de rétention théoriques obtenus. Comme le montre la Figure III-66, la rétention finale très importante des NP-10 en suspension polydisperse n'est pas impactée par la présence des NP-1,5 et par la PTM appliquée pendant la filtration. En revanche, le taux de rétention final des NP-1,5 est réduit en présence des NP-10 et avec l'augmentation de la PTM pour un FCV de 200 atteint. Les taux de rétention des NP-1,5 lors de leur filtration en suspensions polydisperses varient de 74 à 61% en fonction de la PTM appliquée. Ces taux de rétention finaux sont plus faibles que les valeurs théoriques du fait d'une concentration plus faible que celle estimée dans le rétentat récupéré. Les taux de rétention finaux obtenus traduisent des abattements de NP-1,5 après un FCV de 200 relativement faibles de 0,59, 0,43 et 0,42 log lors de leur filtration sous 0,2, 0,3 et 0,4 bar respectivement.



*Figure III-66 : Influence de la polydispersité de la suspension et de la PTM appliquée sur le taux de rétention final de chaque taille de NP pour des filtrations conduites jusqu'à un FCV de 200*

Lorsque l'opération de filtration est conduite jusqu'à un FCV plus important, le taux de rétention final est amélioré. Ceci est dû, comme lors de la filtration de suspensions monodisperses, à l'augmentation de la sélectivité de la membrane avec l'apparition du colmatage progressif de celle-ci. Afin de confirmer ce comportement, la filtration d'une suspension polydisperse a été menée jusqu'à un FCV de 500 atteint sous 0,2 bar. Le taux de rétention final obtenu à un FCV de 500 vis-à-vis des NP-1,5 en suspension polydisperse est de 80,5% contre 74,0% à FCV 200, augmentant l'abattement final à 0,71.

### III.2.2.3. Taux de récupération

A la vue des résultats obtenus pour les taux de rétention finaux, il est évident que la récupération des NP-1,5 lors de leur filtration en présence de NP-10 sera augmentée de manière globale (Figure III-67). En effet, du fait de leur passage augmenté à travers la membrane, les NP-1,5 seront plus récupérées dans le perméat (Figure III-68a) lors de leur filtration en suspension polydisperse. La quantité de NP-1,5 récupérée dans le rétentat présente une très faible variation en fonction de la présence ou non de NP-10 dans la suspension filtrée. Ainsi, 20% des NP-1,5 qui restaient bloquées dans la membrane lors de la filtration de suspension monodisperse sont récupérées dans le perméat. La PTM appliquée pendant la filtration ne possède pas d'influence sur la localisation des NP-1,5 en fin de filtration et montre que ce phénomène se répète pour les expériences menées à 3 PTM différentes.

Concernant les NP-10, il est intéressant de voir l'importante variation du taux de récupération global (Figure III-67) lors de leur filtration en suspension polydisperse alors que leur rétention, certes très importante, ne varie que très peu. Le taux de récupération global est réduit et passe de plus de 90% à environ 20% sous 0,2 bar. Cette réduction du taux de récupération global diminue avec l'augmentation de la PTM (Figure III-67). Comme le montre la Figure III-68b, la quantité de NP-10 bloquée sur et/ou dans la membrane est grandement augmentée et la concentration du rétentat en fin de filtration est fortement diminuée en présence des NP-1,5. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées : une diminution des forces de répulsion du fait du mélange peut soit (i) engendrer une pénétration dans la membrane plus importante des NP-10, soit (ii) être à l'origine de la formation d'un gâteau à la surface de la membrane composé des NP-10 et de NP-1,5 lors de la filtration de suspensions polydisperses. Ainsi, le gâteau atteint une stabilité améliorée, du fait d'une structuration des NP de différentes tailles. L'augmentation de la PTM lors de la filtration a pour effet de diminuer la fraction de NP bloquée sur et/ou dans la membrane (Figure III-68).

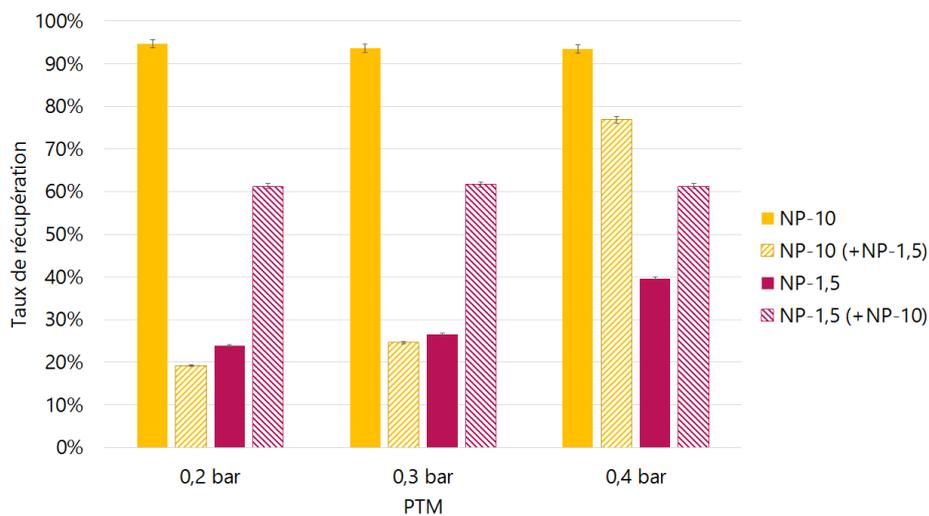


Figure III-67 : Influence de la polydispersité de la suspension et de la PTM appliquée pendant la filtration sur le taux de récupération final de chaque taille de NP

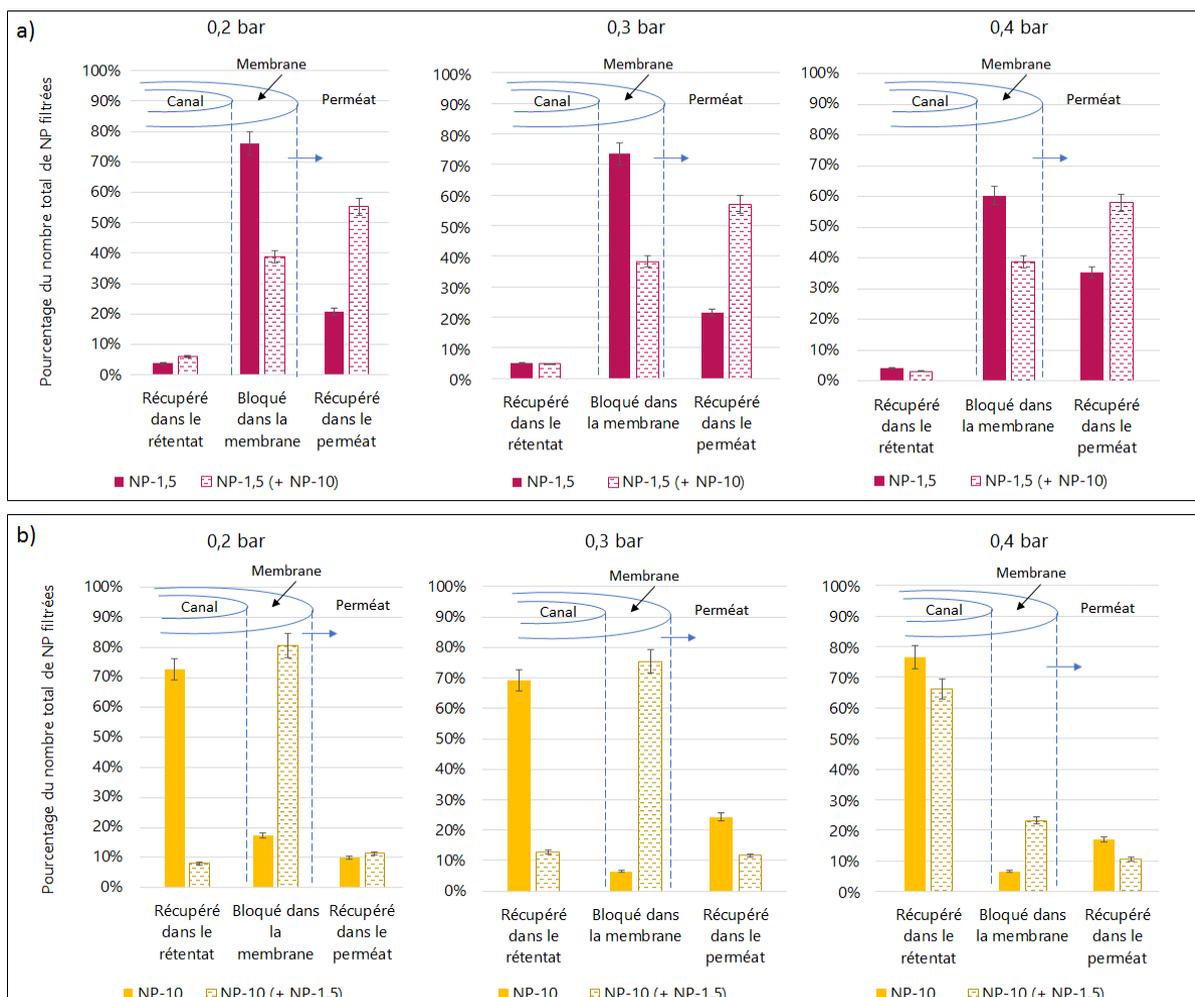


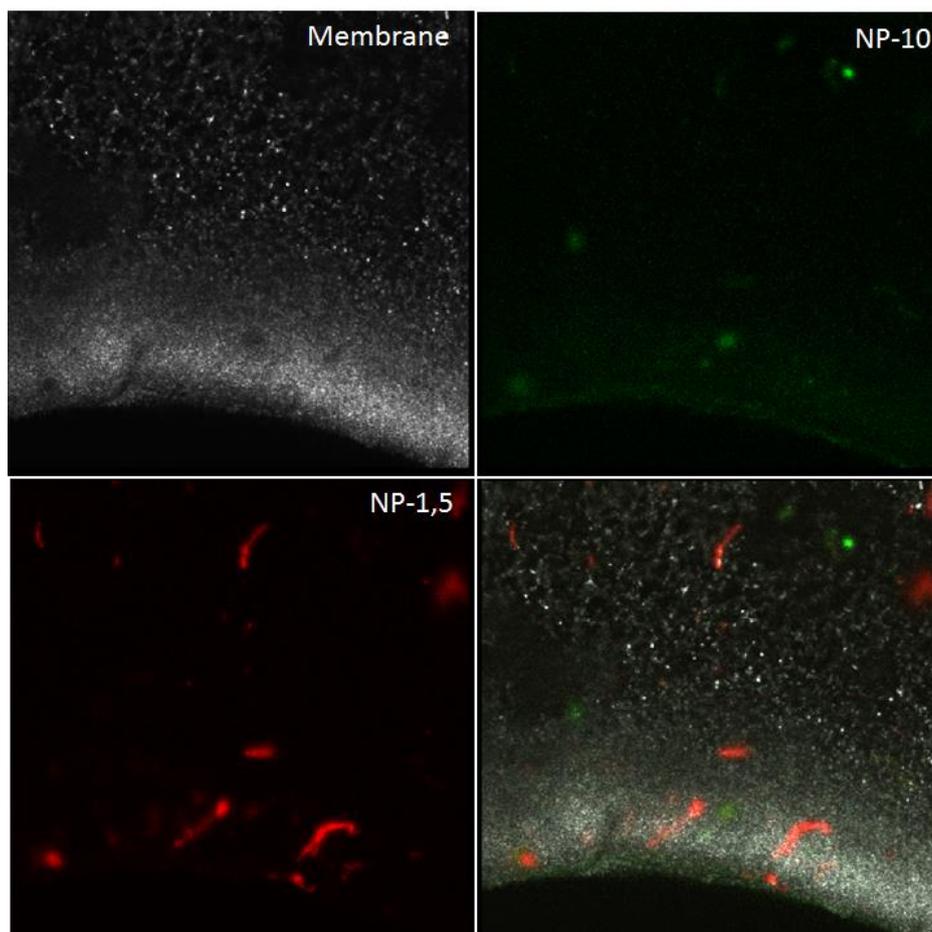
Figure III-68 : Comparaison de la localisation des différentes tailles de NP lors de leur filtration en suspension monodisperse et polydisperse pour différentes PTM appliquée

*Il est important de noter que les valeurs exposées dans cette Figure III-68 représentent le pourcentage de NP d'une taille fixée en nombre par rapport au nombre total de NP de cette taille injectée dans la membrane au cours de la filtration. Les taux de récupération annoncés ne tiennent donc pas compte de la quantité de la seconde taille de NP introduite.*

#### III.2.2.4. Autopsie de la membrane

L'autopsie de la membrane au MCBL a été réalisée afin de localiser le colmatage de la membrane par les deux tailles de NP lors de leur filtration simultanée. L'identification et la différenciation de chacune des deux sortes de NP a été possible car leur longueur d'onde d'émission est différente.

En comparaison aux images des membranes colmatées par des suspensions monodisperses réalisées au MCBL, il apparaît que, sur certaines zones, des amas de NP-1,5 et NP-10 sont identifiables dans le matériau membranaire comme le montre la Figure III-69.



*Figure III-69 : Imagerie au MCBL d'une membrane colmatée par des NP-1,5 (en rouge) et NP-10 (en vert) après leur filtration en suspension polydisperse*

Lors de la réalisation des profils de pénétration des NP dans la membrane, ces zones ont été évitées afin de ne pas fausser les profils. Si l'on évite ces zones, les membranes colmatées par les suspensions polydisperses montrent une localisation du colmatage identique à celle observée après la filtration de suspension monodisperse. Les NP-1,5 pénètrent dans la totalité du matériau membranaire alors que les NP-10 sont stoppées dans la peau de la membrane et à la surface de celle-ci (Figures III-70 et III-71). Dans le signal fluorescent traduisant la présence de NP-1,5, le pic au niveau de la surface de la membrane n'est plus traduit par un unique pixel mais présente une faible épaisseur. Cette épaisseur traduit la présence plus importante des NP-1,5 que si elles étaient filtrées individuellement. L'augmentation de la PTM est à l'origine d'une présence plus importante des NP-1,5 à la surface de la membrane. En effet, comparée à la Figure III-32, la Figure III-70 montre que les intensités normalisées traduisant la présence des NP-1,5 sur et dans la membrane colmatée sous 0,2 bar sont toutes du même ordre de grandeur. Après une filtration sous 0,3 bar, la Figure III-71 montre que l'intensité normalisée traduit la présence des NP-1,5 partout dans la membrane mais avec une présence identifiée à la surface de la membrane où des NP-10 sont également identifiées. Comparées aux NP-10 seules (Figure III-45), les NP filtrées en mélange pénètrent toujours dans la peau mais quelques pics plus en profondeur sont constatés. Un gâteau est détecté en surface et le ratio de NP-10 composant le gâteau à plus forte PTM augmente. Ce résultat est justifié par la variation du rapport intensité en surface / intensité dans la peau des NP dans un profil.

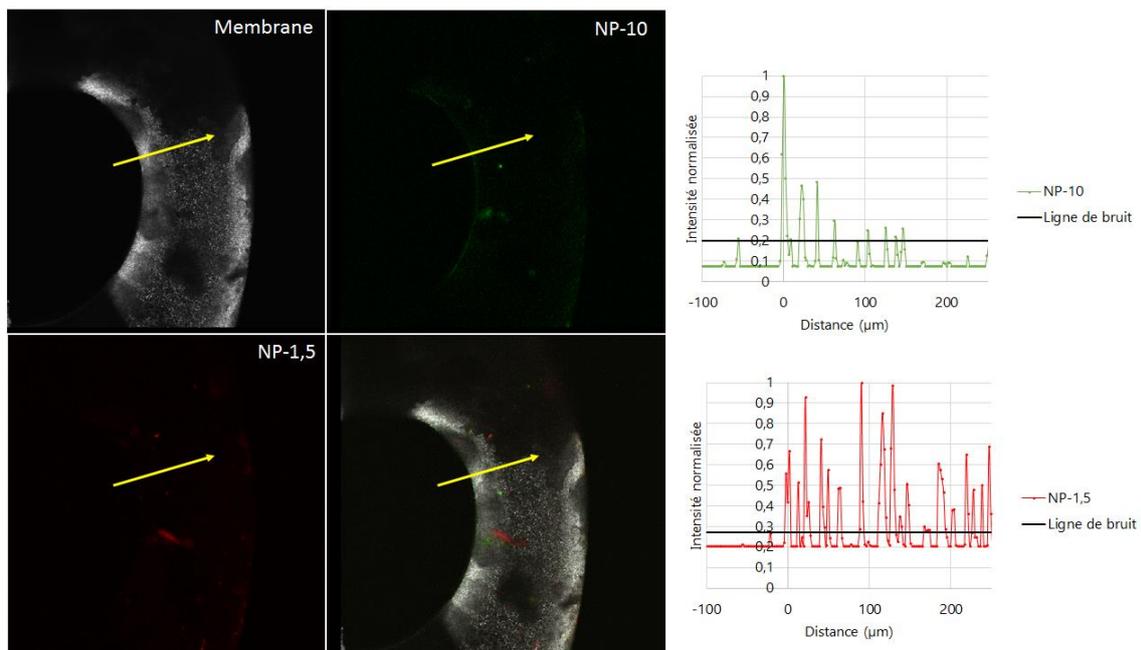


Figure III-70 : Profils de pénétration des NP-10 et NP-1,5 après la filtration d'une suspension polydisperse sous 0,2 bar jusqu'à FCV 200

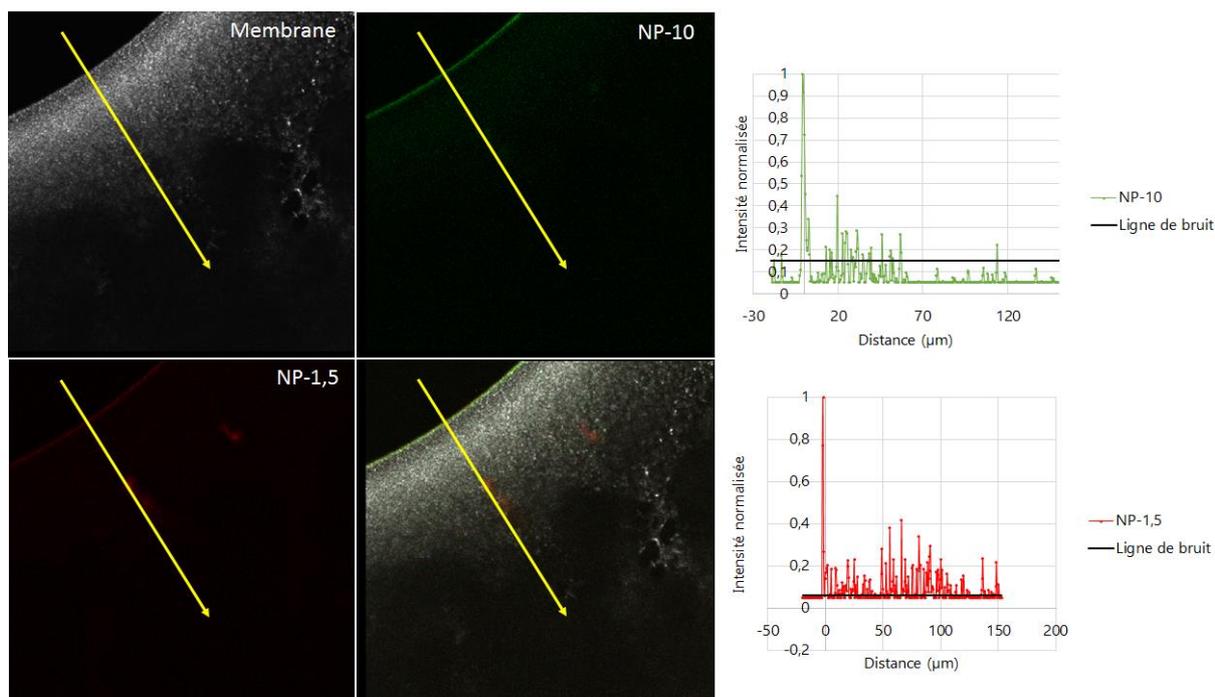


Figure III-71 : Profils de pénétration des NP-10 et NP-1,5 après la filtration d'une suspension polydisperse sous 0,3 bar jusqu'à FCV 200

### III.2.2.5. Analyse des données de la filtration

#### III.2.2.5.1. Résistance du colmatage

Il est important de considérer la masse totale de NP retenue lors de l'étude de l'augmentation de la résistance au cours de la filtration. Bien que la rétention des NP-1,5 soit minimisée par la présence des NP-10, elles sont tout de même partiellement retenues et participent au colmatage de la membrane. La masse de NP retenues en fonction de l'avancement de la filtration est présentée en Figure III-72. Au vu de la quantité de NP retenue, largement supérieure lors de la filtration de mélange, il est logique que le flux de perméat soit réduit davantage (Figure III-63). Si l'on fait la somme théorique des deux expériences en suspension monodisperse on constate peu de différence avec l'expérience de filtration d'une suspension polydisperse. Pour un même FCV, la même masse de NP sera arrêtée.

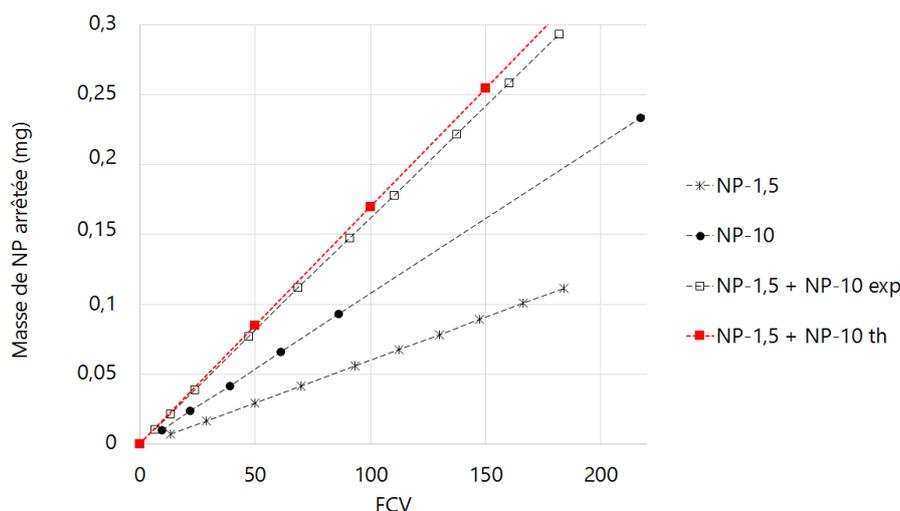


Figure III-72 : Masse de NP retenues en fonction de l'avancement de la filtration lors de la filtration de suspension mono et polydisperse

Les résistances du colmatage en fonction de la masse retenue lors de la filtration de suspensions mono ou polydisperses ont été évaluées (Figure III-73). La masse totale de NP engagée par le mélange est proche de la masse de NP-10. En effet, la fraction massique des NP-10 par rapport à celle des NP-1,5 est très importante du fait de la différence de volume des NP filtrées. La rétention des NP en mélange engendre un colmatage plus important, en effet, la pente de la droite représentant la résistance du colmatage en fonction de la masse de NP retenue lors de la filtration du mélange est plus importante. Ce résultat illustre donc la grande influence de la faible masse de NP-1,5 retenue sur la résistance du colmatage. Grâce aux profils obtenus au MCBL, il a été démontré qu'un gâteau se forme à la surface de la membrane, composé des NP-1,5 et NP-10. Une des hypothèses qui peut être faite est que l'augmentation du nombre de NP en mélange diminue les effets des interactions NP – NP et NP – membrane. De ce fait les NP-1,5, plus petite que les pores passent plus facilement à travers la membrane et se retrouvent dans le perméat engendrant une récupération plus importante et un taux de rétention plus faible. Les NP-10 de taille similaire aux pores restent bloquées à la surface de la membrane en quantité plus importante engendrant un colmatage plus important, une récupération moindre et un taux de rétention quasi constant du fait de la très faible quantité récupérée dans le perméat. L'effet de l'ajout des NP-1,5 est identique à l'ajout du sel mais à un degré moindre en termes de répulsion. Au fur et à mesure de la filtration, le transfert des NP-1,5 en est limité et le taux de rétention augmente. Les NP-1,5 sont retenues par la couche de NP-10 déposée à la surface de la membrane et participent alors au gâteau en surface. Le gâteau créé est alors peu poreux et sa résistance est plus importante.

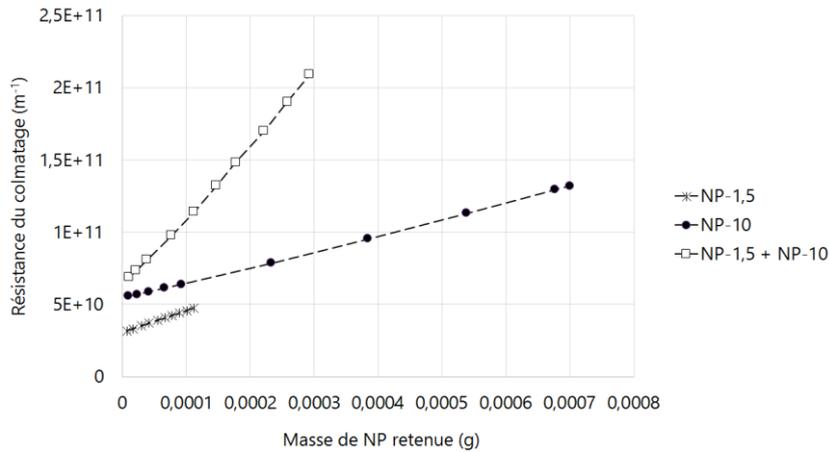


Figure III-73 : Résistance du colmatage en fonction de la masse de NP retenue lors de la filtration de suspensions mono et polydisperse

#### III.2.2.5.2. Modèles de colmatage

Les modèles d'Hermia ont été appliqués aux données expérimentales de flux obtenues durant la filtration de suspensions polydisperses. Comme le montre la Figure III-74, lors de la filtration d'une suspension de NP-10 + NP-1,5 sous 0,2 bar, un modèle de blocage standard des pores est observé pour un volume de perméat passé compris entre 15 mL et 45 mL avant une courte transition et l'apparition d'une filtration sur gâteau à partir de 49,5 mL de perméat passé. Cette valeur est très inférieure à la limite (FCV=100) obtenue lors de la filtration des NP-1,5 seules. Ce résultat semble logique du fait de la rétention des NP-10 et de leur accumulation à la surface de la membrane conduisant à la rétention des NP-1,5. La présence des NP-1,5 ne semble pas être à l'origine de grandes différences par rapport au colmatage observé lors de la filtration des NP-10 seules. Pour une faible PTM de 0,2 bar, le phénomène de pénétration dans les pores est plus rapidement observé en mélange, traduisant un passage plus rapide des NP à travers la membrane. La Figure III-74 montre ainsi que quelle que soit la PTM appliquée, les mécanismes de colmatage observés lors de la filtration de suspensions polydisperses aura tendance à suivre ceux observés lors de la filtration des NP-10. Lorsqu'une PTM plus importante est appliquée, les mécanismes de colmatage sont identifiés plus rapidement (Figure III-75).

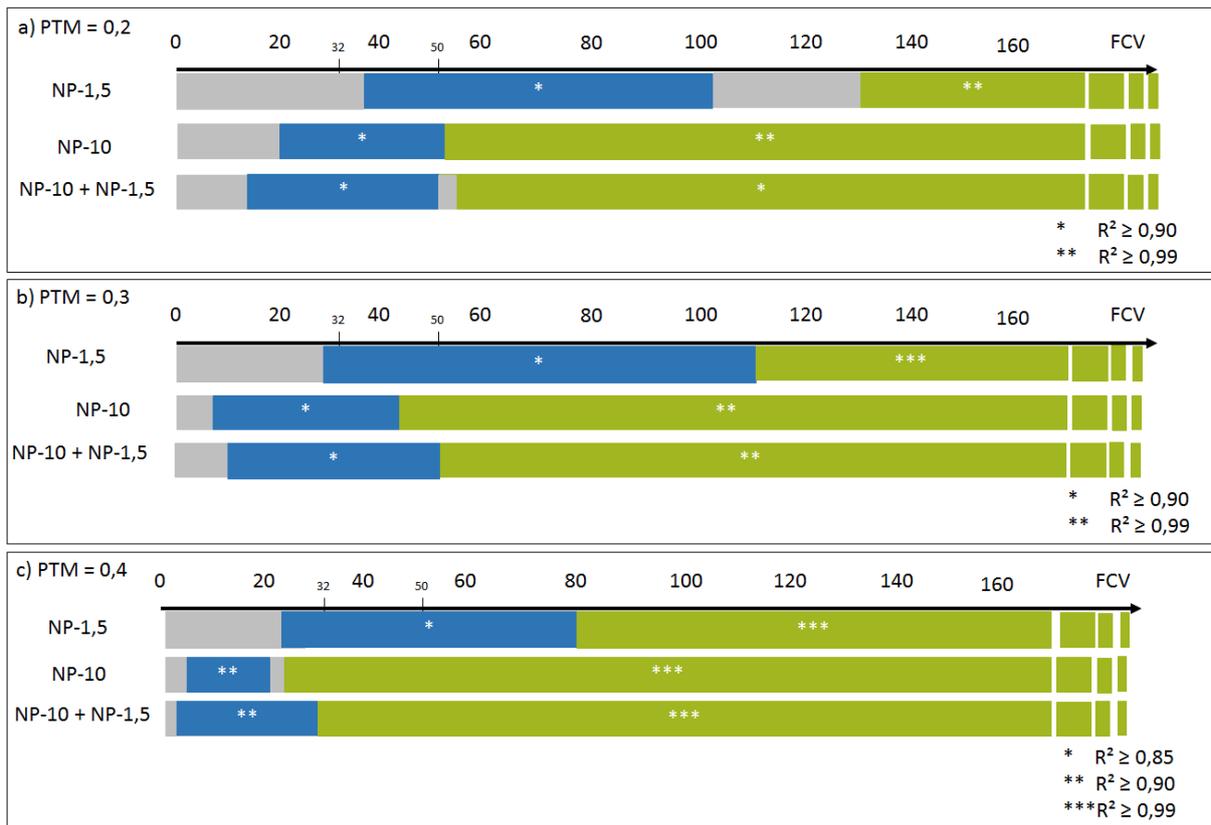


Figure III-74 : Comparaison des mécanismes de colmatage identifiés en fonction du FCV lors des filtrations de suspensions monodisperses et polydisperses sous a) 0,2 bar, b) 0,3 bar et c) 0,4 bar

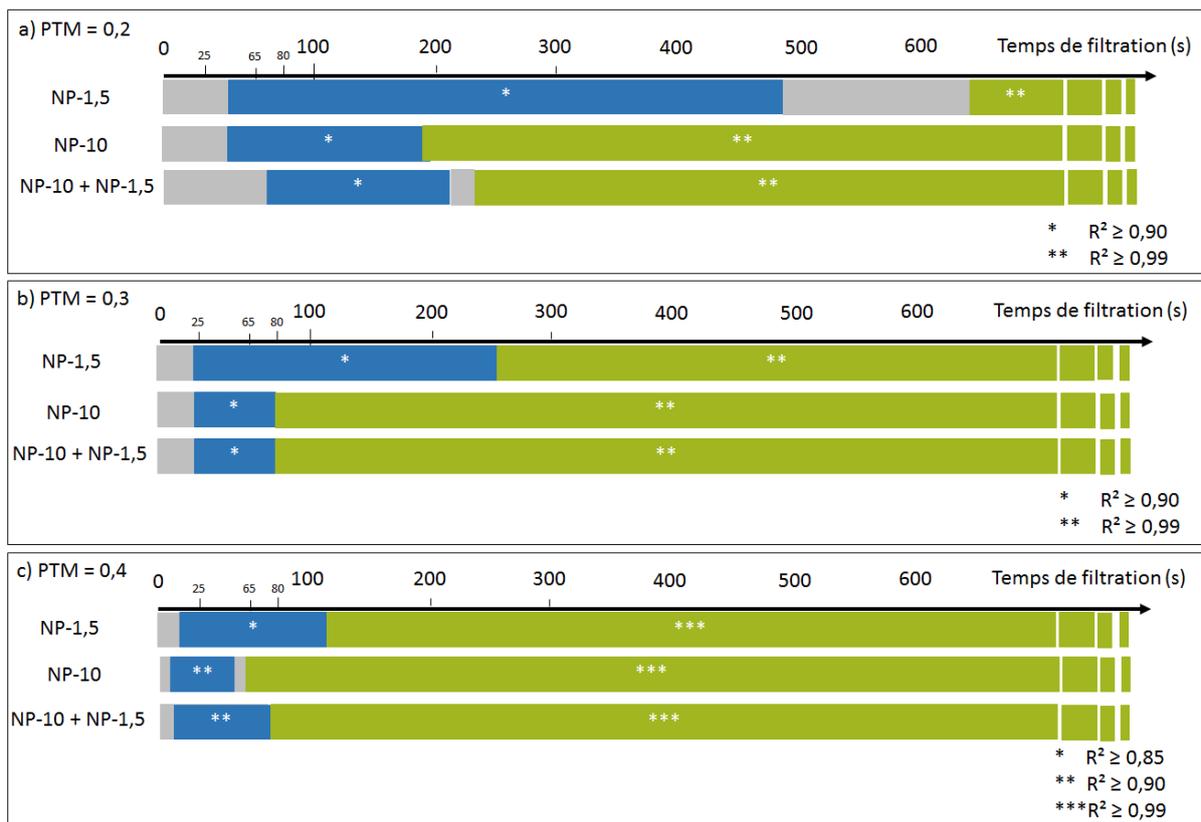


Figure III-75 : Comparaison des mécanismes de colmatage identifiés en fonction du temps lors des filtrations de suspensions monodisperses et polydisperses sous a) 0,2 bar, b) 0,3 bar et c) 0,4 bar

Les représentations graphiques de l'application des modèles de colmatage aux données expérimentales des filtrations des NP-10 + NP-1,5 sont présentées en ANNEXE 9.

### III.2.2.6. Bilan

L'effet de la présence d'une autre taille de NP n'est pas le même en fonction de la taille de NP considérée. Pour les NP-10, la présence des NP-1,5 dans la quantité étudiée joue un rôle moindre sur leur filtration avec un arrêt quasi-total de ces NP par la membrane. La rétention ne varie pas mais la diminution de la répulsion membrane – NP due à la présence de NP-1,5 contribue à une accumulation plus importante à la surface de la membrane et engendre donc un colmatage plus important à l'origine d'une chute plus importante de la perméabilité de la membrane. L'effet de la modification de la stabilité de la suspension de NP-1,5 par ajout de NP-10 est beaucoup plus impactant pour les NP-1,5. La diminution de la répulsion des NP-1,5 avec la membrane se traduit par un passage préférentiel plus important, une chute du taux de rétention et une augmentation du taux de récupération traduisant une présence importante dans

le perméat. Les modèles de colmatage montrent un modèle standard intervenant beaucoup plus rapidement. Au fur et à mesure que l'expérience est conduite, les NP-1,5 s'agglomèrent au gâteau formé par les NP-10 contribuant au colmatage et à une diminution du flux plus importante. Une filtration sur gâteau est prédominante sur la majorité de l'expérience. Ces résultats sont confirmés par les observations MCBL où l'on distingue nettement la présence d'un gâteau et la présence des NP-1,5 à l'intérieur de celui-ci. Il faut aussi retenir que la quantité initiale de NP injectée est plus importante engendrant une accentuation du phénomène.

### III.2.3. Influence de la salinité dans une suspension polydispense

Des filtrations de suspensions polydispenses contenant des NP-1,5 et NP-10 avec ajout de 50 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl ont été étudiées. La conductivité de la suspension polydisperse filtrée est donc passée de 2,2  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  à 5,6 mS.cm<sup>-2</sup>.

#### III.2.3.1. Flux de perméat

Les opérations de filtration en présence de sel ont été conduites sous différentes PTM et comparées aux filtrations de suspensions polydispenses sans ajout de sel (Figure III-76). Les résultats montrent que l'ajout de sel dans une suspension polydisperse conduit à une perte de perméabilité beaucoup moins importante que celle observée lors de la filtration d'une suspension sans NaCl.

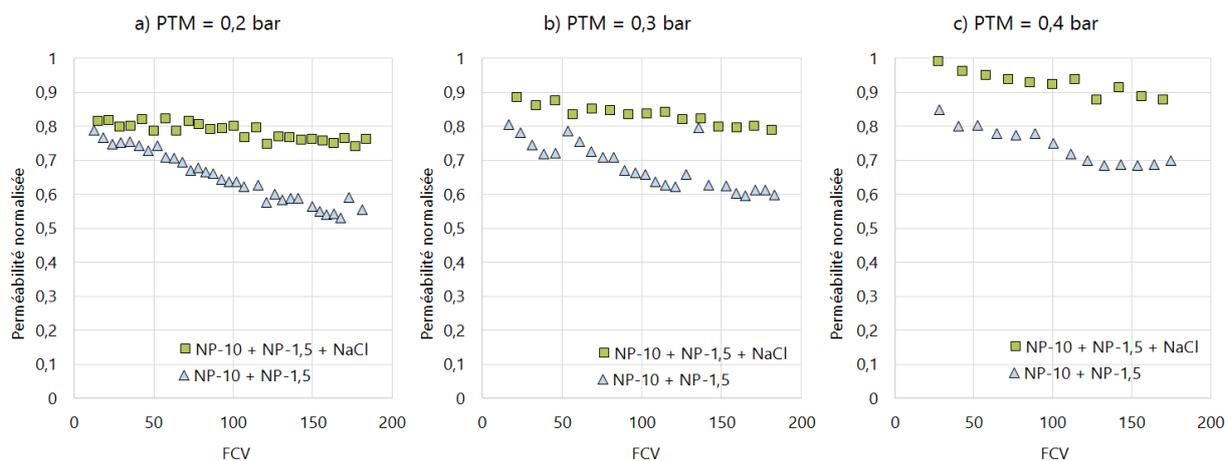


Figure III-76 : Influence de la salinité sur la filtration de suspensions polydispenses de NP-10 et NP-1,5 jusqu'à un FCV de 200 sous a) 0,2 bar ; b) 0,3 bar et c) 0,4 bar

### III.2.3.2. Taux de rétention et abattement

#### III.2.3.2.1. Taux de rétention théorique, $TR_{th}$

Le taux de rétention théorique des NP-1,5 est grandement modifié par la présence de NaCl lors de leur filtration en suspension polydisperse (Figure III-77a). Au début de l'opération de filtration en présence de sel, un  $TR_{th}$  de seulement 20% est observé sous 0,2 bar. Ce  $TR_{th}$  augmente avec l'avancement de la filtration et atteint une valeur d'environ 99% au bout d'un FCV d'environ 160. Pour les NP-10, lors de leur filtration en suspension polydisperse sous 0,2 bar, une légère modification est observée en présence de sel. Leur rétention théorique est légèrement diminuée en présence de NaCl mais celui-ci est déjà très important et atteint rapidement plus de 99% (Figure III-77b). La Figure III-77 montre que la PTM a une influence sur le passage des NP à travers la membrane. En effet, lorsque la PTM appliquée est plus importante, l'écart entre les taux de rétention théoriques obtenus lors de la filtration de suspensions polydisperses avec et sans sel se réduit. Un décalage vers la gauche des courbes de rétention est observé, traduisant une rétention des NP améliorée.

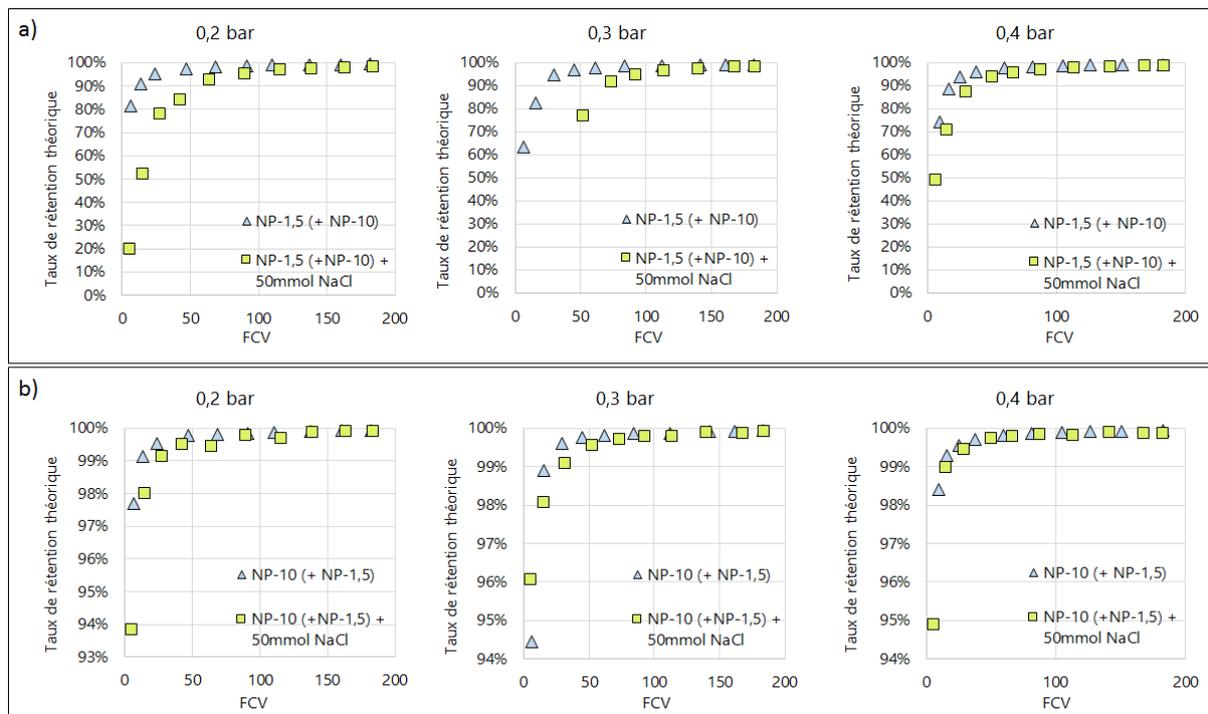


Figure III-77 : Influence de la salinité sur les taux de rétention théoriques des a) NP-1,5 et b) NP-10 lors de leur filtration en suspension polydisperse sous différente PTM

### III.2.3.2.2. Taux de rétention final, $TR_f$

Les taux de rétention finaux calculés à partir des flux récupérés sont toujours plus faibles que les taux de rétention théoriques. Ils montrent une légère diminution d'un taux de rétention très élevé pour les NP-10 en présence de NaCl (Figure III-78). Pour un FCV de 200 atteint, la rétention finale des NP-10 passe de 99,68 à 99,21% en présence de NP-1,5, de 99,68% à 99,15% en présence de sel et 99,68 à 98,04% en ajoutant sels et NP-1,5. Les effets du sel et des NP-1,5 se combinent et diminuent la rétention. Au final, lors de la filtration d'une suspension polydisperse avec NaCl, le taux de rétention correspond à un abattement relativement faible (compte tenu de la taille des NP-10 proche de celle des pores) de 1,7 log, quelle que soit la PTM appliquée. L'effet est accentué pour les NP de petites tailles. La rétention des NP-1,5 est dégradée par la présence des NP-10, elle passe de 87,08% à 74,03%. Elle le sera d'autant plus en présence de sel dans la suspension polydisperse à filtrer (Figure III-78). Ainsi, un taux de rétention proche de 50% est atteint pour les NP-1,5 soit un abattement très faible d'environ 0,3 log. L'étude du taux de rétention théorique a montré que pour un FCV de 200 atteint lors de ces expériences de filtration, un  $TR_{th}$  supérieur à 99% est obtenu, traduisant le fait que la filtration est suffisamment longue pour qu'un gâteau de filtration se forme. Ainsi, l'augmentation de la PTM ne montre pas d'impact sur la rétention des NP-10 et des NP-1,5 (Figure III-78).

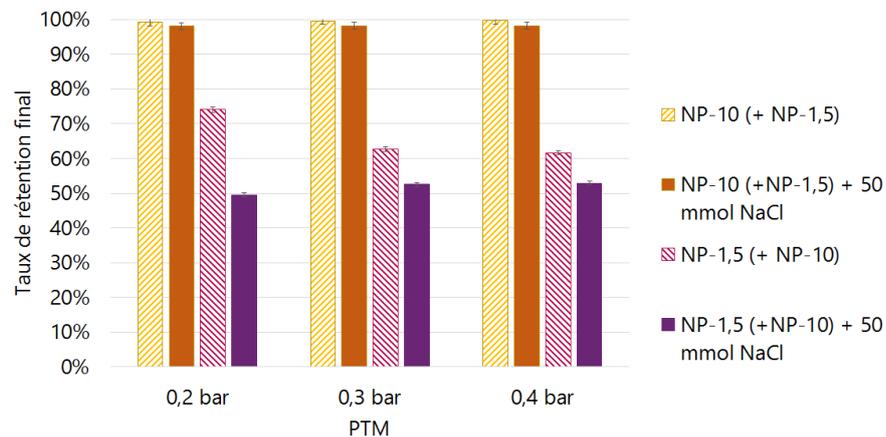


Figure III-78 : Influence de la salinité sur les taux de rétention finaux obtenus pour les NP-10 et NP-1,5 lors de leur filtration en suspension polydisperse sous différentes PTM jusqu'à un FCV de 200

### III.2.3.3. Taux de récupération

Comme attendu, la récupération des NP se trouve modifiée par la présence de NaCl dans la suspension polydisperse (Figure III-79). L'augmentation de la récupération des NP-1,5 est due à l'augmentation du passage des NP dans le perméat (Figure III-80) traduisant une forte diminution des effets de répulsions entre les NP-1,5 et la membrane. En effet, les effets de charges restent prononcés à l'intérieur de la membrane et se traduisent par un passage plus important dans le perméat. Il en est de même pour les NP-10 mais à un degré moindre. En ce qui concerne les NP-10, alors que la quasi-totalité des expériences menées en suspensions monodisperses montraient une récupération dans le rétentat (à hauteur de 80%), la présence de NP-1,5 et/ou de sel a montré que la majorité des NP-10 se retrouve fixée à la membrane. Environ 80% et 76,7% des NP-10 engagées dans la filtration sont bloquées dans la membrane après leur filtration en présence respectivement de NP-1,5 et de NaCl. Cette variation peut être expliquée par une diminution des forces de répulsion entre NP et entre NP et membrane. L'ajout combiné des NP-1,5 et du NaCl conforte cet effet et ainsi la faible récupération dans le perméat et le rétentat (Figure III-80). La formation d'un gâteau plus compact à PTM de 0,4 bar est visible.

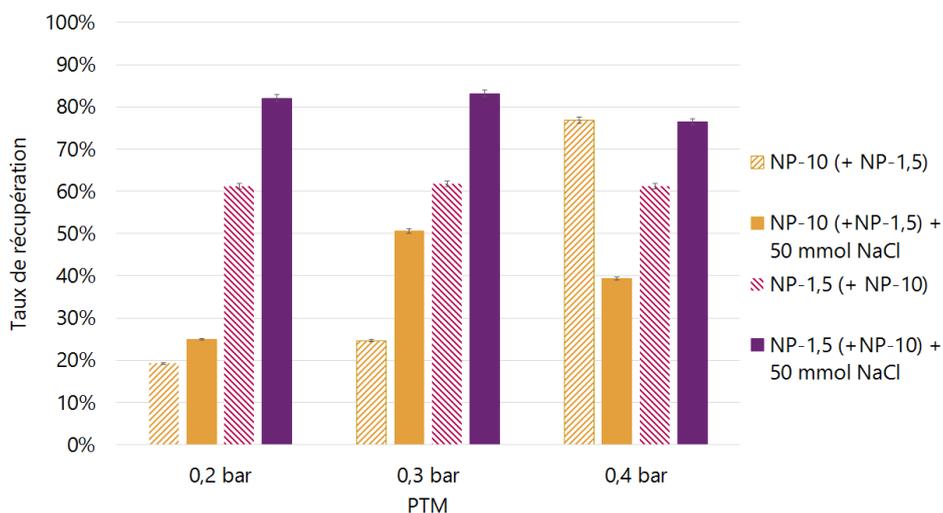


Figure III-79 : Influence de la salinité sur les taux de récupération des NP-10 et NP-1,5 lors de leur filtration en suspension polydisperse sous différentes PTM jusqu'à un FCV de 200

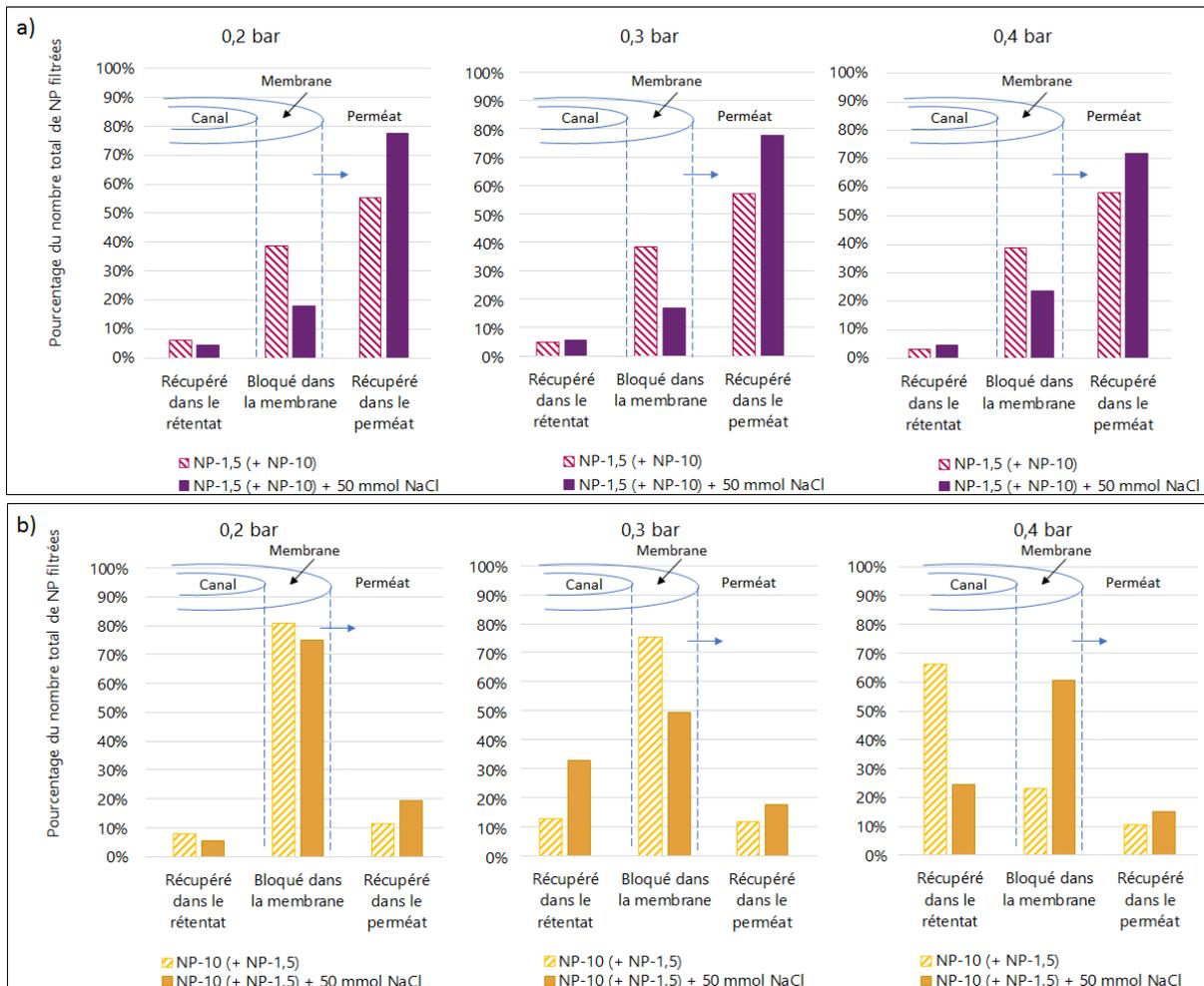


Figure III-80 : Influence de la salinité sur la localisation des NP-10 et NP-1,5 lors de leur filtration en suspension polydispense sous différentes PTM

### III.2.3.4. Autopsie de la membrane

Comme le montre la Figure III-80, la quantité de NP-1,5 filtrées qui reste bloquée dans la membrane lors de la filtration de suspensions polydispenses avec sel est relativement faible. Les faibles forces de répulsion liées à la faible taille des NP-1,5 font qu'elles passent fortement dans le perméat. L'imagerie des membranes colmatées au MCBL montre du signal traduisant la présence de NP-1,5 sur la totalité de la membrane après les filtrations réalisées en présence de NP-10 et de NaCl. On remarque toutefois la présence de ces NP-1,5 dans le gâteau final constituant une faible épaisseur en surface (Figure III-81) et le passage des NP-1,5 étant fortement augmenté. Ce passage augmenté se traduit par l'absence de nombreux amas de NP-1,5 dans le matériau membranaire comme c'est le cas lors de leur filtration sans NaCl (Figure III-69). Pendant ces filtrations sans NaCl, les répulsions membrane – NP-1,5 sont plus faibles en surface du fait de la présence de NP-10 mais plus fortes dans la structure de la membrane.

Avec du sel, ces amas ne sont plus observables, seul un défaut de la membrane se devine par une accumulation d'une forte quantité de NP-1,5 (Figure III-82). Ce phénomène n'est pas observé pour les NP-10 qui ne rentrent pas dans le matériau membranaire et sont essentiellement stoppées à la surface et dans la peau de la membrane (Figure III-81).

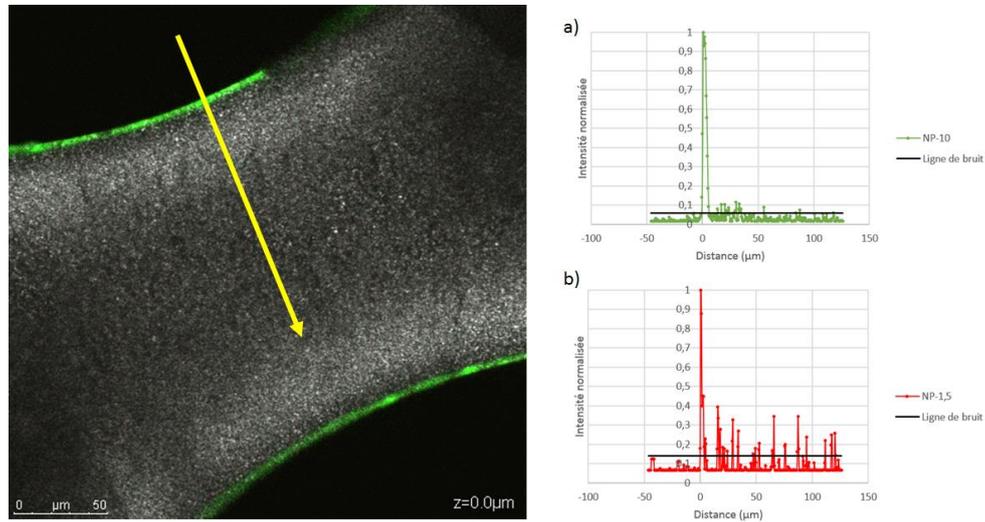


Figure III-81 : Profils de pénétration a) des NP-10 et b) NP-1,5 dans la membrane après leur filtration en suspension polydisperse en présence de sel sous 0,3 bar

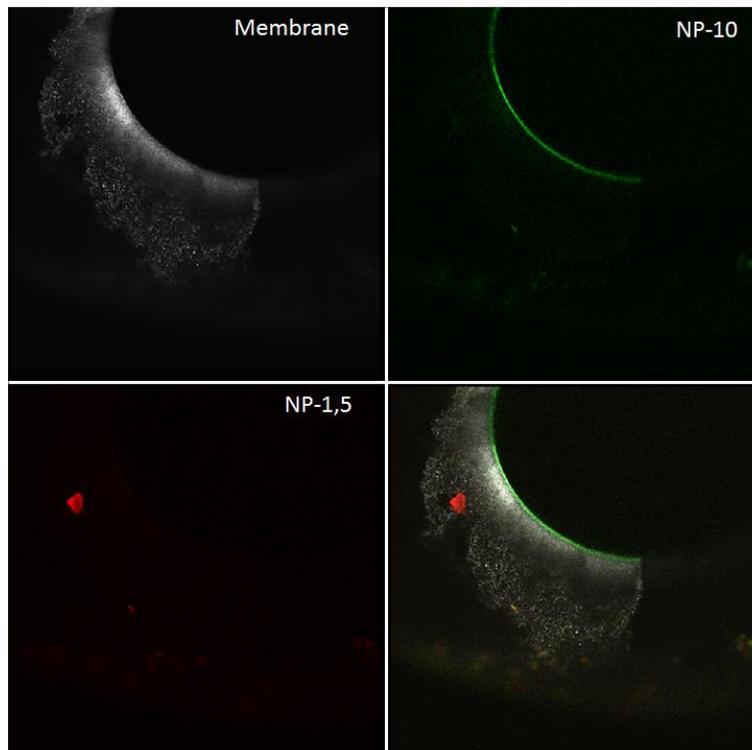


Figure III-82 : Imagerie au MCBL d'une membrane colmatée par des NP-1,5 et NP-10 après leur filtration en suspension polydisperse contenant du NaCl

### III.2.3.5. Modèles de colmatage

L'étude des modèles de colmatage est rendue plus difficile par la complexification de la suspension. En effet, la segmentation des portions suivant différents modèles devient plus difficile et les coefficients de corrélation obtenus sont rarement supérieurs à 0,99. Comme le montre la Figure III-83, il y a de longues périodes de filtration pendant lesquelles l'application des modèles ne reflète pas l'expérience. Plusieurs remarques peuvent être faites au regard des modèles de colmatage identifiés lors de la filtration des suspensions polydisperses sans sel (Figure III-52) : (i) des mécanismes de blocage complet peuvent être identifiés avant la mise en place d'une filtration sur gâteau, (ii) l'application d'une PTM plus importante conduit à l'apparition plus rapide des différents modèles de colmatage, (iii) les mécanismes de blocage standard ou de blocage complet des pores identifiés en première partie de filtration s'établissent pendant une durée plus courte. Il a été démontré que l'ajout de NaCl avait pour effet d'augmenter la taille moyenne des NP-10 en suspension monodisperse et d'être à l'origine de l'apparition d'un mécanisme de blocage complet des pores de la membrane ( $d_{NP-10}$  se rapproche de  $d_{pores}$  en présence de NaCl) (Figure III-62). Il semble donc que l'ajout de NaCl dans la suspension polydisperse conduise au même phénomène d'agrégation des NP et à un blocage plus rapide des pores en surface de la membrane. Ce blocage des pores est suivi d'une filtration sur gâteau. L'établissement de la filtration sur gâteau se fait plus tardivement que lorsque la suspension ne contient pas de sel (Figure III-52). Ce résultat justifie le passage plus important des NP à travers la membrane et la diminution du taux de rétention théorique observée en présence de sel. Plus la PTM appliquée est importante, plus l'identification des modèles de blocage standard ou complet des pores est rapide et l'apparition d'un mécanisme de filtration sur gâteau est rapide. Ces résultats sont finalement en accord avec les profils MCBL identifiés pour chacune des deux tailles de NP.

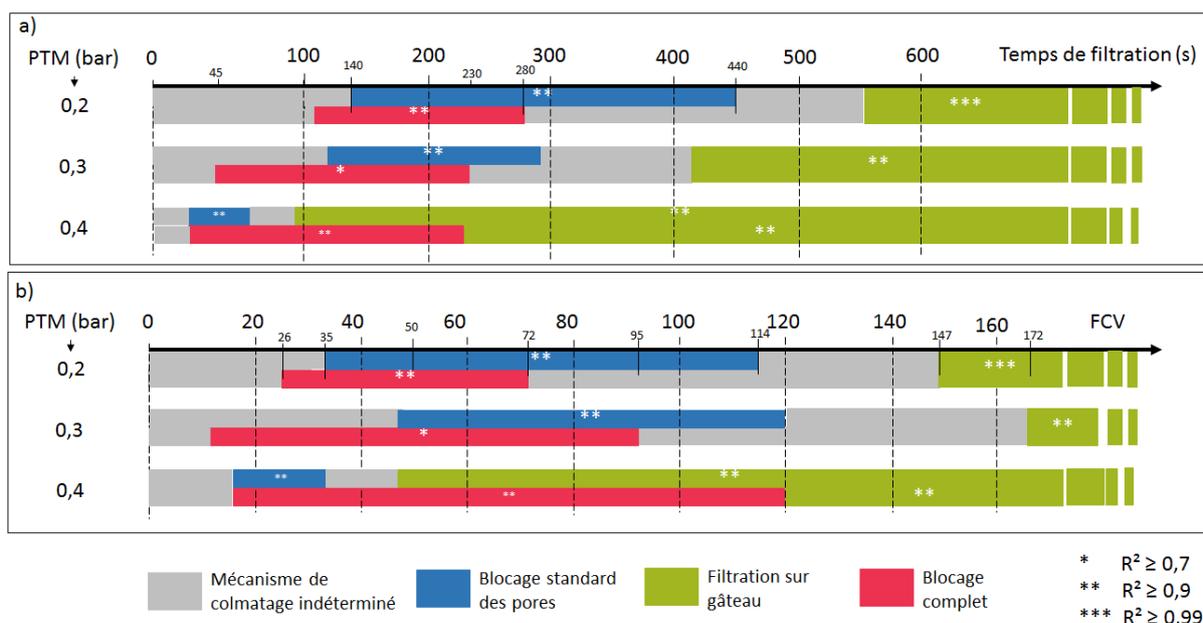


Figure III-83 : Mécanismes de colmatage s'établissant pendant la filtration de suspensions polydisperses en présence de  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  de NaCl a) en fonction du temps et b) en fonction du FCV

Les représentations graphiques de l'application des modèles de colmatage aux données expérimentales des filtrations des suspensions polydisperses avec ajout de NaCl sont présentées en ANNEXE 10.

### III.2.3.6. Bilan

La présence d'une salinité dans une suspension polydispense de NP n'a pas engendré les mêmes effets sur les deux tailles de NP. Alors que la rétention des NP-10 n'a que peu variée avec l'ajout de sel, les NP-1,5, elles, ont été amenée à traverser davantage la membrane, réduisant grandement leur rétention au début de la filtration. Toutefois, la rétention a augmenté au cours de la filtration grâce à l'établissement du colmatage – par blocage des pores standard et complet suivi d'une filtration sur gâteau – permettant d'atteindre des rétentions finales supérieures à 99% pour les deux tailles de NP. La caractérisation du colmatage au MCBL a montré une présence des NP-10 dans la peau de la membrane et un dépôt à la surface, ainsi, aucun effet de la présence des NP-1,5 combinée à celle de NaCl n'a été mis en évidence. La visualisation des NP-1,5 au MCBL a révélé la participation de ces NP au gâteau formé à la surface de la membrane. La présence de NP-10 et de NaCl a donc eu pour effet de diminuer les effets de répulsions entre les NP-1,5 et la membrane, favorisant leur passage à travers la membrane et leur récupération dans le perméat.

La perte de flux de perméat s'est révélée relativement faible lors de la filtration des suspensions polydisperses avec ajout de NaCl. Cette faible perte de perméabilité au début de la filtration a été associée au passage amplifié des NP, réduisant leur participation au colmatage et la résistance à l'écoulement. Les profils MCBL obtenus après la filtration des NP en suspension polydisperses et en présence de sel semblent montrer très peu de zones colmatées dans le matériau membranaire mais un dépôt formé la surface de la membrane et composé des NP-10 et NP-1,5. Sans sel mais en présence de NP-10, des agglomérats de NP-1,5 ont été observés à l'intérieur des membranes. La présence de NP-10 réduisant les forces de répulsions, les NP-1,5 passent plus facilement mais une fois dans la membrane, la répulsion NP-1,5 – membrane n'est pas modifiée. Ces amas disparaissent avec la présence de sels du fait des répulsions réduites dans la membrane. Les NP-1,5 se retrouvent en plus grande quantité dans le perméat.

## **Conclusion**

La production et l'utilisation croissante des nanoparticules dans de nombreux secteurs d'activités conduit à une nouvelle pollution des eaux destinées à la production d'eau potable. Cette problématique doit être prise en compte dans la façon de traiter les eaux. Les membranes d'ultrafiltration utilisées pour la production d'eau potable présentent une taille de pores d'environ 20 nm et permettent un abattement annoncé de 6 log des virus ( taille comprise entre 100 et 300 nm) et des bactéries (taille de l'ordre du micron). De ce fait, ces membranes semblent présenter un réel potentiel de rétention vis-à-vis des particules nanométriques. Ainsi, une question sociétale à travers la rétention des NP par les membranes de production d'eau potable se pose. Derrière celle-ci en découlent deux autres sur le procédé à court et moyen termes : savoir comment rétrolaver les membranes contenant ces NP en fonction de l'endroit où elles sont stoppées et prévoir ou non un procédé de remplacement comme l'osmose inverse par exemple si la rétention n'est pas suffisante. Un des objectifs de cette thèse était donc de déterminer avec précision le potentiel de rétention des membranes d'UF utilisées pour la production d'eau potable en se basant sur trois tailles de NP : supérieure, proche et inférieure à celle des pores de la membrane. Un second aspect a été abordé : le colmatage des membranes par les NP. Les membranes basse pression répondent à de nombreuses exigences de production et de rentabilité, cependant, leur utilisation reste limitée par le colmatage. Ce dernier entraîne une baisse de productivité du procédé et une augmentation des coûts de fonctionnement (pression, utilisation de réactif, lavages...). L'étude du colmatage des membranes d'UF par les nanoparticules fluorescentes faisant l'objet de ce travail, a permis de mieux appréhender ces questionnements. Pour ce faire, des techniques de caractérisation et des méthodes d'analyses complémentaires et multi-échelles ont été utilisées. Les résultats ont été mis en relation afin de dégager des évolutions précises et fiables.

L'étude bibliographique réalisée dans le cadre de ces travaux a permis de faire un inventaire des différentes techniques de traitement des NP utilisées dans une ligne de traitement de l'eau. Il est cependant difficile de tirer des conclusions précises sur l'efficacité des différents procédés étudiés. En effet, l'efficacité dépend de nombreux facteurs tels que la concentration en NP à traiter, le matériau des particules, la taille des NP, les caractéristiques de la suspension dans laquelle elles sont en suspension (pH, salinité, composition en matière organique et minérale...) qui pourront être à l'origine de différents comportements des NP (agrégation, dispersion,

## *Conclusion et perspectives*

dégradation...). Dans cette étude, des suspensions de NP fluorescentes de silice et de CdTe ont été filtrées dans des concentrations fixées à partir des gammes de mesure des appareils de caractérisation utilisés. Il est à noter que dans un premier temps, des suspensions monodisperses « idéales » ont été utilisées pour mieux appréhender les phénomènes de rétention observés. De plus, les concentrations fixées durant cette étude sont de  $10^6$  à  $10^9$  fois plus importantes que les concentrations détectées ou estimées dans les eaux naturelles.

Les recherches bibliographiques ont également permis de cibler des points clés permettant de ne pas impacter la filtration par des phénomènes d'agrégation ou de limiter les erreurs pouvant résulter de la fluorescence des NP. Les filtrations ont donc été réalisées à pH neutre, les potentiels zêta des suspensions ont été définis et la distribution de taille des NP a été vérifiée afin de contrôler la non agrégation des NP. Pour ce qui est de la fluorescence, les échantillons collectés ont été analysés rapidement et à température constante. Il a été montré que la fluorescence n'était pas affectée par la durée d'analyse utilisée. A la fin des filtrations, les membranes colmatées ont été sectionnées après trempage dans de l'azote liquide et analysées au MCBL sur leur section afin de localiser avec précision le colmatage sur et dans la membrane. Cette méthodologie précise et fiable de localisation du colmatage permet de proposer des profils de pénétration par rapport à la surface de la membrane. Ces profils couplés aux analyses « procédé » (flux, compositions du perméat et du rétentat, etc..) et à des visualisations microscopiques (MEB et MCBL) permettent une réelle avancée au niveau de la compréhension des phénomènes mis en jeu. L'analyse de la membrane sur sa section a permis d'atteindre une résolution beaucoup plus importante et de s'affranchir de la perte de signal en profondeur. Ainsi, un profil détaillé et dépendant de la résolution latérale du microscope a pu être obtenu. Les bilans de matière pour ce type d'étude sont très importants pour mieux comprendre où les NP sont arrêtées. L'utilisation du Nanosight permet de compter certaines NP et cette notion de comptage a permis de mieux appréhender la construction des gâteaux de filtration et de définir le nombre de NP le constituant. Dans la littérature, le taux de rétention est généralement basé sur la mesure de concentrations. Le comptage de particules, obtenu par l'utilisation du Nanosight et la détermination des concentrations en nombre a permis d'approcher de manière plus précise la notion d'abattement.

L'échelle nanométrique des NP fait d'elles, de manière générale, des composés difficilement identifiables et quantifiables. C'est pourquoi des NP fluorescentes ont été utilisées dans cette étude. Ces dernières ont été utilisées comme traceurs afin d'estimer les concentrations de chacun des flux récupérés mais également comme sondes à l'intérieur du matériau membranaire pour l'identification et la localisation du colmatage au MCBL. Des observations aux MEB ont

## *Conclusion et perspectives*

également été réalisées, lorsque sa résolution le permettait, pour visualiser un dépôt de NP à la surface de la membrane.

Concernant les conditions opératoires des essais, de nombreuses possibilités pouvaient être envisagées. Souhaitant répondre à une question sociétale au sujet de la rétention des NP lors de la production d'eau potable, les conditions ont été fixées par le procédé utilisé en France : membranes organiques multicanaux limitant la casse des fibres en production, filtration en mode frontal, faible pression transmembranaire, facteur de concentration volumique autour de 400 et température ambiante. Un plan d'expériences a été construit en considérant comme facteurs : le diamètre des particules, la PTM et le FCV. Comme le diamètre des particules n'est pas un facteur continu (3 valeurs non équidistantes), ce facteur a été considéré comme un facteur qualitatif avec 3 modalités et les 2 autres facteurs, comme des facteurs quantitatifs et continus. Un modèle multiplicatif a été considéré, c'est à dire qu'il a été considéré les effets d'interaction entre le diamètre des NP et les 2 autres facteurs (PTM et FCV). Ainsi, l'influence éventuellement différente de la PTM et du FCV sur les différents diamètres de NP a été prise en compte. Ce modèle complet comporte 18 coefficients et un plan d'expériences particulier pour tenir compte de toutes ces spécificités a été construit. Au niveau de l'interprétation, une première approche a été de traiter le modèle complet, c'est à dire en considérant les 3 facteurs comme avait été construit le plan d'expériences. Mais les résultats montrent que pour certaines réponses, le comportement d'une taille de NP à l'autre est complètement différent avec un phénomène presque discontinu. En effet, certaines réponses ne varient pas pour certains diamètres de NP en fonction des conditions opératoires alors que l'influence de ces dernières sera notable pour une autre taille. Comme le plan d'expériences était suffisant, du fait de l'utilisation d'un modèle complet, les résultats ont été traités en fixant le diamètre et en ne conservant qu'un sous-ensemble d'expériences pour étudier les 2 facteurs continus avec un modèle plus simple.

L'efficacité de rétention des membranes d'UF considérées vis-à-vis des nanoparticules de tailles supérieures à celle des pores de la membrane a été démontrée. En effet, des taux de rétention supérieurs à 99,9% des NP-100 traduisant des abattements supérieurs à 3 log ont été obtenus et ce dès les premières secondes de filtration. Cet abattement augmente ensuite très rapidement pour atteindre des valeurs pouvant être supérieures à 5,8 log. Le colmatage de la membrane par les NP-100 a été identifié à la surface de la membrane grâce aux visualisations MCBL. Le tracé des profils de pénétration a illustré la formation d'un important dépôt accompagné d'une faible pénétration sur les 20 premiers microns de la membrane pendant la filtration de NP-100. Ces profils de pénétration ainsi obtenus démontrent que la structure porale

## *Conclusion et perspectives*

de la membrane ne permet pas une pénétration en profondeur de NP de cette taille. Cela est confirmé par la modélisation qui met en avant une filtration sur gâteau. La variation de la PTM n'a montré aucun effet sur la rétention des NP-100. En revanche, ce paramètre a montré une influence sur les caractéristiques du gâteau de NP-100 déposé à la surface de la membrane. L'augmentation de la PTM a pour effet d'augmenter la résistance spécifique du gâteau formé et implique donc une résistance à l'écoulement plus importante traduite par une diminution de la productivité du procédé. L'épaisseur du gâteau a pu être estimée par MEB, par comptage de NP et par MCBL. Ces trois méthodologies, donnant des résultats comparables, ont permis une visualisation directe du gâteau, une estimation de son épaisseur et une estimation du nombre de NP le constituant. L'accroche du gâteau à la membrane a été mise en avant par la faible pénétration identifiée à l'intérieur de la membrane sur une profondeur inférieure à l'épaisseur de la peau.

Les NP de taille proche de celle des pores de la membrane ont été retenues à plus de 99% dans les conditions étudiées lors de leur filtration en suspension monodisperse. A travers la définition d'un taux de rétention théorique, il a été possible d'évaluer le taux de rétention au court de la filtration. Il s'avère que celui-ci augmente avec le colmatage de la membrane et donc avec l'avancement de la filtration et reste supérieur à 97,5% quelles que soient les conditions opératoires appliquées. L'abattement des NP-10 (couvrant la taille des pores de la membrane) augmente d'environ 1,5 à 3 log au cours de la filtration. La mesure de la rétention en fin d'expérience a permis de valider ces valeurs mais également d'estimer une valeur d'abattement des NP-10 « amont-aval » de la membrane proche de 4 log, traduisant finalement un pouvoir d'abattement plus important. Les visualisations au MCBL ont montré que les NP-10, sont stoppées sur toute l'épaisseur de la peau ainsi qu'à la surface de la membrane, dans un dépôt fin et peu stable. Une fois que ces NP ont réussies à passer la peau, elles ne restent pas dans la structure porale de la membrane. En effet, aucune accumulation notable des NP-10 dans le support n'a été identifiée par MCBL et les NP ont donc été récupérées dans le perméat. Ces observations ont été confirmées par les modèles simplifiés de colmatage d'Hermia appliqués aux données expérimentales de flux suivies au cours de la filtration. Un modèle de colmatage standard, traduisant une invasion des pores, est détecté en début d'expérience. Progressivement, une filtration sur gâteau se met en place. Les modèles de colmatage observés restent inchangés avec la variation de la PTM mais cette dernière modifie leur délai de mise en place et leur durée. Les fortes PTM engendrent un dépôt en surface très rapidement. L'observation microscopique des membranes colmatées n'est pas loin d'atteindre ici ses limites. En effet, malgré l'utilisation de très fortes concentrations en NP utilisées, les épaisseurs de gâteaux formés restent

## *Conclusion et perspectives*

relativement faibles et seules les expériences présentant les meilleures conditions opératoires pour l'obtention d'un dépôt en surface ont permis son observation au MEB alors que celui-ci est illustré par les images de MCBL.

Enfin, il a été démontré que des NP environ dix fois plus petites que la taille des pores de la membrane peuvent être retenues à plus de 90% lors de la filtration de suspensions monodisperses en fonction des conditions opératoires appliquées. Comme lors de la filtration de NP-10, la rétention des NP-1,5 augmente avec le colmatage de la membrane. Il apparaît que la rétention des NP-1,5 dépend grandement des conditions opératoires. Pour de faibles FCV atteints, l'augmentation de la PTM réduit le taux de rétention des NP-1,5. Les NP sont poussées à travers la membrane, récupérées dans le perméat et de plus faibles taux de rétention sont donc obtenus, proches de 75%. Lors des premiers instants de la filtration, la membrane va se colmater progressivement et la rétention va s'améliorer. Le colmatage agit comme une seconde membrane plus sélective que la membrane elle-même. Les NP qui étaient bloquées dans la membrane sont alors lessivées du matériau membranaire par l'eau ultrafiltrée qui traverse la membrane. Lorsque l'opération de filtration est conduite jusqu'à des FCV plus importants, de l'ordre de 500 à 800, la rétention globale des NP-1,5 s'améliore. Dans ces conditions, la rétention finale mesurée est toujours supérieure à 90% mais reste bien inférieure à la rétention théorique estimée à partir de la concentration du perméat, toujours supérieure à 99,5%. Cet écart entre taux de rétention final et théorique traduit l'importante quantité de NP-1,5 bloquée dans la membrane. Les profils obtenus sur les images MCBL montrent que la rétention des NP-1,5 se fait dans la totalité du matériau membranaire : surface, peau et support. Cette technique permet de mettre en avant une augmentation relative de l'accumulation des NP-1,5 à la surface de la membrane par rapport à la quantité totale bloquée avec l'avancement de la filtration. Ce résultat traduit ainsi un changement de modèle de colmatage et recoupe les informations obtenues par modélisation. Finalement, les profils MCBL et l'utilisation des modèles de colmatage permettent d'obtenir des résultats qui ne peuvent plus être obtenus par visualisation microscopique à cette échelle, sauf zones de dépôt hétérogènes dans des conditions spécifiques de PTM et de FCV. Même si la résolution de la technique MCBL et la taille des NP utilisée sont très éloignées, l'utilisation de grandes concentrations permet d'obtenir des profils de pénétration conformes aux concentrations mesurées.

Sans parler de filtration, une étude préliminaire sur la complexification des suspensions, non présentée dans ce manuscrit, a été réalisée pour mieux appréhender l'évolution de la taille des

## *Conclusion et perspectives*

NP à travers des mélanges de NP et/ ou l'ajout de sels et autres composés organiques. Faute de temps vis-à-vis de protocoles expérimentaux et méthodes d'analyses longs à développer, la filtration de ces suspensions n'a pu être réalisée que partiellement avec seulement l'effet d'une salinité fixée, d'un mélange de NP et de la combinaison de ces deux conditions. La filtration de mélange de NP a été étudiée en priorité car l'utilisation de la fluorescence couplée aux analyses MCBL amène, vis-à-vis de la littérature, une réelle avancée sur les mécanismes de colmatage de chacune des classes de taille. L'ajout de sel à ces suspensions a permis de mieux appréhender les forces de répulsions NP – NP et NP – membrane vis-à-vis des modèles de colmatage mis en place.

La salinité ajoutée dans une suspension monodisperse de NP-10 ne semble pas avoir d'influence très marquée sur la rétention des NP. En effet, l'abattement final des NP-10 en l'absence et en présence de sel diminue légèrement de 2,5 à 2,1. La fraction de NP-10 récupérée dans le perméat varie peu et la différence de taux de rétention trouvée est essentiellement due à la différence de concentration du rétentat collecté. Il s'avère en effet que la présence de 50 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl, dans la suspension d'alimentation est à l'origine d'une augmentation importante de la quantité de NP-10 bloquée sur la membrane réduisant la concentration du rétentat. Les profils MCBL obtenus traduisent en effet l'importante augmentation du ratio quantité de NP-10 à la surface de la membrane par rapport à la quantité dans la peau lors de leur filtration en présence de sel. Ainsi, la diminution de la perméabilité est mesurable mais reste raisonnable et son élimination devrait être simplifiée du fait d'un dépôt majoritaire à la surface de la membrane. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que la présence de sel diminue les répulsions NP – membrane et NP – NP. Ainsi, la quantité déposée est plus importante mais constituée d'agglomérats de NP donc plus poreux et perméable (à épaisseur de dépôt identique). En effet, l'étude de la distribution de taille des NP-10 en présence de sel a montré une légère augmentation de leur taille (d'environ 8 nm à 16 nm). Finalement, une étude plus poussée avec une variation de la concentration et de la composition en sel devra être menée afin de confirmer ces premiers résultats.

La filtration de suspensions polydisperses contenant des NP-10 et NP-1,5 a été réalisée sous différentes PTM. Les premiers résultats obtenus montrent que la rétention des NP-10 reste quasi-inchangée en présence de NP-1,5. Comme pour l'ajout de sel mais à un degré moindre, l'ajout de NP-1,5 fait que les NP-10 participent plus au colmatage en surface de la membrane et seront à l'origine d'une perte de perméabilité plus importante. Cette perte plus importante s'explique aussi par la présence de NP-1,5 dans ce gâteau de filtration, présence détectée par MCBL. A contrario, l'augmentation de la charge des suspensions entraînée par la présence des

## *Conclusion et perspectives*

NP-10 dans une suspension de NP-1,5 est notable à travers les taux de rétention grandement dégradés des NP-1,5 lors de leur filtration en suspension polydisperse. Ainsi, la diminution de la répulsion NP-1,5 – membrane se traduit par un passage plus important des NP-1,5 et leur récupération dans le perméat. L'observation d'amas de NP-1,5 par MCBL rend compte de ce passage important dans la membrane. L'identification des modèles de colmatage montre un modèle de blocage standard des pores atteint beaucoup plus rapidement que pour le transport des NP-10 seules. Comme lors de la filtration de suspensions monodisperses, l'augmentation de la PTM conduit à un passage plus important des NP-1,5 à travers la membrane pendant les premiers instants de la filtration. Toutefois, la rétention des NP (NP-10 et NP-1,5) augmente avec l'avancement de la filtration. Ainsi, pour des opérations conduites pendant des durées suffisamment longues, un taux de rétention satisfaisant pourra être atteint ( $TR > 99\%$  au bout d'un FCV de 150 pour les deux tailles de NP). La présence des petites NP-1,5 a pour effet d'augmenter la quantité de NP-10 bloquée sur la membrane. Le gâteau formé par les NP contient les deux tailles comme le montrent les images MCBL.

Finalement, une salinité a été introduite dans les suspensions polydisperses filtrées. Cette salinité facilite le passage des NP-1,5 à travers la membrane alors que les NP-10 sont toujours globalement retenues sans variation notable de rétention. L'ensemble des résultats obtenus semble pouvoir être expliqué par les effets de charges entre NP et membrane. La présence de NP-1,5 et/ou de sel, augmentant la conductivité de la suspension, fait que la majorité des NP-10 se retrouve fixée à la membrane, ce qui peut être expliqué par une diminution des forces de répulsion entre NP et avec la membrane. L'ajout des NP-1,5 et du NaCl de manière combinée conforte ces résultats et justifie la faible récupération des NP-10 dans le perméat et le rétentat. Concernant les NP-1,5, l'ajout de sel se traduit par leur passage préférentiel à travers la membrane. Les répulsions NP-1,5 – membrane diminuent à l'intérieur du matériau membranaire et pas seulement en surface comme avec un mélange de NP-10 sans sel : cela se traduit par la disparition des amas dans la membrane. Pour la filtration de mélanges de NP, la méthodologie développée dans cette thèse apporte un réel plus concernant la mise en avant des phénomènes de colmatage en dissociant le passage et la rétention de chaque taille de NP au travers de la membrane.

Finalement, il apparaît que les membranes de production d'eau potable permettent d'arrêter les NP de taille inférieure à celle de leurs pores avec des taux de rétentions pouvant atteindre plus de 90%. Les NP de taille proche de celle des pores voire supérieure seront, elles, retenues à plus de 99% quelles que soient les conditions de filtration appliquées. Cela est d'autant plus vrai que

le nombre de NP engagées est très supérieur à celui retrouvé dans les eaux naturelles alimentant les usines de production d'eau potable. Le seuil de coupure annoncé des membranes est cohérent vis-à-vis des résultats obtenus pour les différentes tailles de NP. Cette étude permet de coupler des informations procédés, des observations microscopiques, de la modélisation mathématique, des profils de pénétration et du comptage de NP. Ce dernier point constitue sans aucun doute l'aspect le plus innovant de cette étude. Il a été ainsi possible de quantifier parfaitement le transfert des NP dans la membrane et de localiser avec précision la position à laquelle les NP sont arrêtées dans le matériau membranaire. Le comptage des NP permet non seulement de calculer les taux de rétention mais également de mieux définir l'abattement des NP par la membrane.

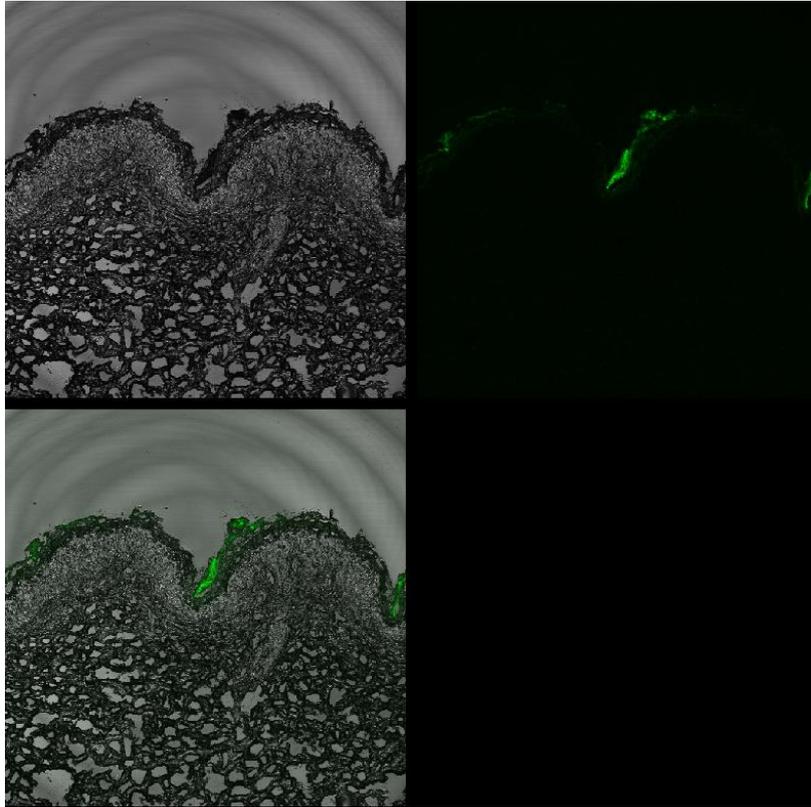
## **Perspectives**

Afin de compléter les premiers résultats présentés ici, une complexification progressive et plus poussée de la suspension doit être réalisée afin d'identifier clairement les paramètres influençant le comportement des NP en milieu aqueux, leur rétention par les membranes et le colmatage engendré. En particulier, l'ajout de MES et de composés organiques dans la suspension d'alimentation constitue la première perspective de ce travail. Le profil de pénétration des NP a permis une étude approfondie du colmatage de la membrane, le rétrolavage serait maintenant à étudier afin d'évaluer les possibilités de régénération des membranes colmatées par les NP, notamment en fonction du ratio taille de NP / taille des pores. Les autres perspectives sont nombreuses et sont ou seront enclenchées dans un délai très courts. En lien direct avec ce sujet, une étude similaire devrait être lancée avec « Eaux de Paris » afin de mieux anticiper le vieillissement des membranes. Ainsi, la récupération de membranes ayant fonctionnées sur des usines permettra, par comparaison avec les résultats de cette thèse sur membrane neuve, de mieux quantifier le passage des NP au travers de membranes vieilles. Cette étude pourra être étendue à d'autres géométries ou d'autres types de membrane.

Dans le cadre de suspensions industrielles, les nanoparticules sont très utilisées dans l'imprégnation (encre), que cela soit en milieu aqueux ou organique. Cette étude doit pouvoir servir de base au développement d'un procédé de concentration / purification de NP par membranes après synthèse et en particulier en limitant la perte de NP dans la matrice poreuse. Enfin, il existe des membranes naturelles pour lesquelles le passage des NP n'est pas encore bien connu. La peau en est le meilleur exemple et la pénétration des NP contenues dans une crème lors de son application est un axe de recherche qui doit être étudié. Une étude préliminaire réalisée en marge de cette thèse a été menée avec un laboratoire parisien et demande encore des

### *Conclusion et perspectives*

optimisations mais les premiers résultats sont plus que prometteurs. Bien que les conditions d'analyses soient à optimiser, les premiers résultats permettent de visualiser les NP à la surface de la peau et d'établir des profils de pénétration des NP dans les différentes couches de différentes porosités composant la peau.



*Figure 84 : Imagerie MCBL sur un échantillon de peau ayant subi un dépôt goutte de NP fluorescentes*



## Liste des figures

Figure I-1 : Positionnement des procédés baro-membranaires [1].....	15
Figure I-2 : Fonctionnement de la filtration frontale [3] .....	17
Figure I-3 : Exemple de filière de production d'eau potable [8].....	20
Figure I-4 : Filières de traitement possibles pour la production d'eau potable à partir d'eaux souterraines en fonction des caractéristiques initiales de l'eau (adapté de [12]).....	21
Figure I-5 : Filières de traitement possibles pour la production d'eau potable à partir d'eaux superficielles en fonction des caractéristiques initiales de l'eau (adapté de [12]).....	22
Figure I-6 : Comportements possibles des solutés par rapport à la membrane a) dépôt en surface (filtration sur gâteau), b) blocage intermédiaire des pores, c) blocage standard des pores en profondeur, d) blocage complet des pores .....	23
Figure I-7 : Classement des nanomatériaux selon la norme ISO TS/27687 .....	28
Figure I-8 : Applications et prévisions de production de nanoparticules pour 2020 [48] .....	31
Figure I-9 : Emissions des NP pendant leur cycle de vie [50] .....	32
Figure I-10 : Exposition de l'environnement aux NP [55].....	33
Figure I-11 : Quantité journalière de NMM rejetée dans les eaux lors de la consommation de produit contenant des NMM [61] .....	36
Figure I-12 : Organes potentiellement exposés aux nanoparticules [65] .....	37
Figure I-13 : Comportement possible des NP dans les milieux aquatiques naturels [69] .....	40
Figure I-14 : (a) Adsorption de particules sur le matériau membranaire à l'origine de sa saturation conduisant à une baisse de rétention (b) [102] .....	51
Figure I-15 : Imagerie en microscopie à balayage à émission de champ (a,d,g), au microscope fluorescent après filtration d'une solution à 50 ppm de BSA marquée par FITC pendant 2h (b,e,h) et profil de répartition des composés fluorescents retenus (c,f,i) pour des membranes fibres creuses de seuils de coupure 30kDa (a,b,c), 150kDa (d,e,f) et 300kDa (g,h,i) [138] .....	64
Figure II-1 : Principe de fonctionnement du MCBL .....	77
Figure II-2 : Courbes d'étalonnage de fluorimétrie pour les différentes NP considérées (Gain = 100%) .....	79
Figure II-3 : Structure chimique de la rhodamine B.....	81
Figure II-4 : Imageries a) MEB et b) MET des nanoparticules de silice utilisées.....	82
Figure II-5 : Distribution de taille des NP-100 mesurée au Nanosight .....	82
Figure II-6 : Distribution de taille des NP-10 mesurée au Zetasizer Nano S .....	83
Figure II-7 : Spectres d'absorbance a) des NP-10 et b) des NP-100 de silice utilisées .....	84
Figure II-8 : Distribution de taille des NP-1,5 mesurée au Zetasizer Nano S .....	84
Figure II-9 : Spectre d'absorbance des NP-1,5 utilisées .....	85
Figure II-10 : Spectres d'émission de fluorescence des NP-1,5 utilisées [13] .....	85
Figure II-11 : Membrane Altéon I utilisées .....	87
Figure II-12 : Différentes zones d'une membrane imagées par MEB.....	88
Figure II-13 : Imagerie a) MEB et b) MCBL d'un canal de la membrane.....	89
Figure II-14 : Schéma de l'installation d'ultrafiltration .....	90
Figure II-15 : Métallisation des échantillons de membranes analysés au MEB.....	96
Figure II-16 : Réduction de la résolution grâce à l'analyse de la membrane sur sa section .....	97
Figure II-17 : Intensité relative au bruit mesurée lors des balayages fluorescents en fonction du gain appliqué pendant l'analyse sur a) une ligne de mesure, b) une mesure sur une surface .....	100
Figure III-1 : Exemple de résultat d'analyse au Nanosight.....	107

## Liste des figures

Figure III-2 : Perméabilité normalisée en fonction du facteur de concentration volumique lors de la filtration de suspensions de NP-100 sous a) 0,2 bar ; b) 0,3 bar et c) 0,4 bar .....	108
Figure III-3 : Influence de la PTM appliquée lors de la filtration des suspensions de NP-100 sur la perte de perméabilité .....	109
Figure III-4 : Taux de rétention théoriques des NP-100 au cours de leur filtration sous différentes PTM .....	110
Figure III-5 : LRV finaux obtenus après la filtration de NP-100 sous différentes conditions opératoires .....	111
Figure III-6 : Epaisseurs de gâteau mesurées après la filtration de suspensions de NP-100 sous 0,2 bar en fonction du FCV atteint .....	112
Figure III-7 : Taux de récupération globaux obtenus après la filtration de suspensions de NP-100 sous différentes conditions opératoires (PTM, FCV) .....	114
Figure III-8 : Localisation des NP en fin de filtration d'une suspension de NP-100 pour l'ensemble des conditions opératoires testées .....	114
Figure III-9 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur le taux de récupération global des NP-100 .....	115
Figure III-10 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur le taux de récupération des NP-100 dans le perméat .....	115
Figure III-11 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur le taux de récupération des NP-100 dans le rétentat .....	116
Figure III-12 : Profils de pénétration des NP-100 par rapport à la surface de la membrane après une filtration sous a) 0,2 bar, b) 0,3 bar et c) 0,4 bar [FCV 800] .....	117
Figure III-13 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur la profondeur de pénétration des NP-100 dans le matériau membranaire .....	118
Figure III-14 : Répartition en nombre de la taille de NP-100 mesurée au Nanosight dans l'alimentation, le rétentat et le perméat en fin de filtration .....	119
Figure III-15 : Comparaison des épaisseurs de dépôt de NP-100 déterminées par MCBL et MEB ...	119
Figure III-16 : Epaisseurs et imagerie MEB des gâteaux obtenus lors de la filtration de NP-100 sous différentes PTM jusqu'à FCV 800 .....	120
Figure III-17 : Comparaison des données de flux pendant la filtration des NP-100 au modèle de filtration sur gâteau sur l'intégralité de la filtration [PTM = 0,2 bar ; FCV 800] .....	122
Figure III-18 : Application des modèles de colmatage sur les 300 premières secondes de la filtration d'une suspension de NP-100 [PTM = 0,2 bar ; FCV 800] .....	122
Figure III-19 : Mécanismes de colmatage identifiés au cours de la filtration des NP-100 en fonction a) du temps de filtration et b) du FCV .....	123
Figure III-20 : Résistance induite par le colmatage de la membrane par les NP-100 au cours de leur filtration sous différentes PTM [FCV = 800] .....	124
Figure III-21 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur la résistance du colmatage de la membrane par les NP-100 au cours de leur filtration .....	124
Figure III-22 : Résistance spécifique du gâteau en fonction de la PTM appliquée pendant la filtration [FCV = 800] .....	125
Figure III-23 : Résistances du colmatage expérimentales et théoriques calculées à partir de l'expression de la résistance spécifique du gâteau pour des filtrations réalisées sous 0,2 bar .....	126
Figure III-24 : Perméabilité normalisée en fonction du facteur de concentration volumique lors de la filtration de suspensions de NP-1,5 sous a) 0,2 bar ; b) 0,3 bar et c) 0,4 bar .....	128
Figure III-25 : Influence de la PTM appliquée lors de la filtration des suspensions de NP-1,5 sur la perte de perméabilité .....	129

## Liste des figures

Figure III-26 : Taux de rétention théoriques des NP-1,5 en fonction du FCV pour la filtration de NP-1,5 réalisée sous différentes PTM [FCV = 200].....	130
Figure III-27 : Taux de rétention finaux obtenus pour la filtration de suspension de NP-1,5 sous différentes conditions opératoires (PTM et FCV) .....	131
Figure III-28 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur le taux de rétention final des NP-1,5 .....	131
Figure III-29 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur les LRV finaux obtenus après la filtration de NP-1,5.....	132
Figure III-30 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur le taux de récupération global des NP-1,5 .....	133
Figure III-31 : Localisation des NP en fin de filtration d'une suspension de NP-1,5 pour l'ensemble des conditions opératoires testées.....	134
Figure III-32 : Profils de pénétration des NP-1,5 par rapport à la surface de la membrane après une filtration sous a) 0,2 bar, b) 0,3 bar et c) 0,4 bar [FCV 200].....	135
Figure III-33 : Profils de pénétration des NP-1,5 dans la membrane après une filtration jusqu'à un FCV de a) 200 et b) 800 [PTM = 0,2] .....	137
Figure III-34 : Imagerie par MEB en rétrodiffusion d'un dépôt de NP-1,5 à la surface de la membrane après une filtration sous 0,2 bar jusqu'à un FCV 800. ....	138
Figure III-35 : Résistance du colmatage observée en fin de filtration sous différentes PTM en fonction de la masse de NP-1,5 bloquée dans et sur la membrane .....	139
Figure III-36 : Mécanismes de colmatage identifiés au cours de la filtration des NP-1,5 en fonction a) du temps de filtration et b) du FCV .....	141
Figure III-37 : Perméabilité normalisée en fonction du facteur de concentration volumique lors de la filtration de suspensions de NP-10 sous a) 0,2 bar ; b) 0,3 bar ; c) 0,4 bar et d) 0,6 bar.....	143
Figure III-38 : Influence de la PTM appliquée lors de la filtration des suspensions de NP-10 sur la perte de perméabilité .....	144
Figure III-39 : Taux de rétention théoriques des NP-10 en fonction du FCV pour des filtrations réalisées sous différentes PTM.....	145
Figure III-40 : Abattement des NP-10 en fonction du FCV pour des filtrations réalisées sous différentes PTM.....	145
Figure III-41 : Taux de rétention finaux des NP-10 en fonction du FCV pour la filtration de NP-1,5 réalisée sous différentes PTM .....	146
Figure III-42 : Taux de récupération global des NP-10 après leur filtration sous différentes conditions opératoires .....	147
Figure III-43 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur le taux de récupération global des NP-10 .....	148
Figure III-44 : Localisation des NP en fin de filtration d'une suspension de NP-10 pour l'ensemble des conditions opératoires testées .....	149
Figure III-45 : Profils de pénétration des NP-10 par rapport à la surface de la membrane après une filtration sous a) 0,2 bar, b) 0,3 bar et c) 0,4 bar [FCV 200].....	150
Figure III-46 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur la profondeur de pénétration des NP-10 (en $\mu\text{m}$ ) .....	151
Figure III-47 : Résistance engendrée par le colmatage de la membrane par les NP-10 en fonction de la masse de NP bloquée dans et/ou sur la membrane.....	152
Figure III-48 : Imagerie MEB d'une membrane colmatée par des NP-10 après leur filtration sous 0,4 bar pendant un FCV de 800.....	153
Figure III-49 : Influence des conditions opératoires (PTM et FCV) sur la résistance du colmatage induite par les NP-10 bloquées dans et sur la membrane .....	154

## Liste des figures

Figure III-50 : Masse de NP-10 récupérée dans le perméat en fonction a) du temps et b) du FCV au cours de la filtration [FCV = 800] .....	155
Figure III-51 : Taux de rétention théorique des NP-10 lors de leur filtration en suspension monodisperse sous 0,2 bar.....	156
Figure III-52 : Mécanismes de colmatage identifiés au cours de la filtration des NP-10 en fonction a) du temps de filtration et b) du FCV.....	157
Figure III-53 : Evolution a) du taux de rétention et b) de la perméabilité normalisée au cours de la filtration de différentes tailles de NP sous 0,3 bar jusqu'à un FCV de 500 .....	159
Figure III-54 : Comparaison des profils de pénétration pour les différentes tailles de NP sur les images réalisées à partir de la visualisation au MCBL [FCV = 500] .....	160
Figure III-55 : Résistances engendrées par l'accumulation des NP de différentes tailles en fonction de la masse de NP retenue par la membrane .....	160
Figure III-56 : Localisation des NP de différentes tailles à la fin des filtrations réalisées sous différentes conditions (PTM et FCV).....	161
Figure III-57 : Influence de la salinité sur la perméabilité normalisée en fonction du FCV lors de la filtration d'une suspension de NP-10 jusqu'à un FCV de 200.....	163
Figure III-58 : Influence de la salinité sur le taux de rétention théorique en fonction du FCV pour une suspension de NP-10 .....	164
Figure III-59 : Perméabilité normalisée en fonction de la masse de NP-10 retenue au cours de la filtration pour des suspensions contenant ou non du sel .....	165
Figure III-60 : Influence de la salinité sur la localisation des NP-10 en fin de filtration .....	166
Figure III-61 : Profils de pénétration des NP-10 dans les membranes colmatées après filtrations de suspension a) sans et b) avec 50 mmol.L <sup>-1</sup> de NaCl [PTM = 0,2 bar ; FCV 200].....	167
Figure III-62 : Influence de la présence de NaCl sur les mécanismes de colmatage s'établissant pendant la filtration a) en fonction du temps et b) en fonction du FCV .....	168
Figure III-63 : Influence de la polydispersité de la suspension sur la perméabilité normalisée au cours de la filtration jusqu'à un FCV de 200 sous a) 0,2 bar ; b) 0,3 bar et c) 0,4 bar .....	170
Figure III-64 : Influence de la PTM sur la perméabilité normalisée au cours de la filtration de suspensions polydisperses (NP-10 + NP-1,5) .....	170
Figure III-65 : Comparaison des taux de rétention théoriques a) des NP-1,5 et b) des NP-10 lors de leur filtration sous différentes PTM en suspension monodisperse et polydisperse .....	171
Figure III-66 : Influence de la polydispersité de la suspension et de la PTM appliquée sur le taux de rétention final de chaque taille de NP pour des filtrations conduites jusqu'à un FCV de 200 .....	172
Figure III-67 : Influence de la polydispersité de la suspension et de la PTM appliquée pendant la filtration sur le taux de récupération final de chaque taille de NP .....	174
Figure III-68 : Comparaison de la localisation des différentes tailles de NP lors de leur filtration en suspension monodisperse et polydisperse pour différentes PTM appliquée .....	174
Figure III-69 : Imagerie au MCBL d'une membrane colmatée par des NP-1,5 (en rouge) et NP-10 (en vert) après leur filtration en suspension polydisperse .....	175
Figure III-70 : Profils de pénétration des NP-10 et NP-1,5 après la filtration d'une suspension polydisperse sous 0,2 bar jusqu'à FCV 200 .....	176
Figure III-71 : Profils de pénétration des NP-10 et NP-1,5 après la filtration d'une suspension polydisperse sous 0,3 bar jusqu'à FCV 200 .....	177
Figure III-72 : Masse de NP retenues en fonction de l'avancement de la filtration lors de la filtration de suspension mono et polydisperse .....	178
Figure III-73 : Résistance du colmatage en fonction de la masse de NP retenue lors de la filtration de suspensions mono et polydisperse.....	179

## Liste des figures

Figure III-74 : Comparaison des mécanismes de colmatage identifiés en fonction du FCV lors des filtrations de suspensions monodisperses et polydisperses sous a) 0,2 bar, b) 0,3 bar et c) 0,4 bar....	180
Figure III-75 : Comparaison des mécanismes de colmatage identifiés en fonction du temps lors des filtrations de suspensions monodisperses et polydisperses sous a) 0,2 bar, b) 0,3 bar et c) 0,4 bar....	181
Figure III-76 : Influence de la salinité sur la filtration de suspensions polydisperses de NP-10 et NP-1,5 jusqu'à un FCV de 200 sous a) 0,2 bar ; b) 0,3 bar et c) 0,4 bar.....	182
Figure III-77 : Influence de la salinité sur les taux de rétention théoriques des a) NP-1,5 et b) NP-10 lors de leur filtration en suspension polydisperse sous différente PTM.....	183
Figure III-78 : Influence de la salinité sur les taux de rétention finaux obtenus pour les NP-10 et NP-1,5 lors de leur filtration en suspension polydisperse sous différentes PTM jusqu'à un FCV de 200	184
Figure III-79 : Influence de la salinité sur les taux de récupération des NP-10 et NP-1,5 lors de leur filtration en suspension polydisperse sous différentes PTM jusqu'à un FCV de 200 .....	185
Figure III-80 : Influence de la salinité sur la localisation des NP-10 et NP-1,5 lors de leur filtration en suspension polydisperse sous différentes PTM.....	186
Figure III-81 : Profils de pénétration a) des NP-10 et b) NP-1,5 dans la membrane après leur filtration en suspension polydisperse en présence de sel sous 0,3 bar .....	187
Figure III-82 : Imagerie au MCBL d'une membrane colmatée par des NP-1,5 et NP-10 après leur filtration en suspension polydisperse contenant du NaCl.....	187
Figure III-83 : Mécanismes de colmatage s'établissant pendant la filtration de suspensions polydisperses en présence de 50 mmol.L <sup>-1</sup> de NaCl a) en fonction du temps et b) en fonction du FCV .....	189
Figure 84 : Imagerie MCBL sur un échantillon de peau ayant subi un dépôt goutte de NP fluorescentes .....	199



# Liste des tableaux

Tableau I-1 : Composés présents dans les eaux et leurs origines .....	19
Tableau I-2 : Équations et concepts physiques régissant les lois de colmatage en filtration frontale selon les modèles d’Hermia .....	25
Tableau I-3 : Marchés et applications de nanotechnologies actuels et en prévision [47].....	30
Tableau I-4 : Sources possibles d’émissions de NP et environnement affecté (adapté de [49]) .....	33
Tableau I-5 : Espèces de NP et concentrations estimées dans les eaux de surface .....	34
Tableau I-6 : Procédés d’élimination ou de rétention des NP [77].....	54
Tableau I-7 : Utilisation de la MCBL pour la caractérisation structurale des membranes.....	61
Tableau I-8 : Utilisation de la MCBL dans la caractérisation du colmatage des membranes organique de microfiltration et d’ultrafiltration .....	66
Tableau II-1 : Conditions d’analyse des flux au fluorimètre.....	79
Tableau II-2 : Caractéristiques des NP utilisées .....	86
Tableau II-3 : Concentrations des suspensions d'alimentation étudiées.....	93
Tableau II-4 : Paramètres d'analyse au MCBL.....	98
Tableau II-5 : Facteurs et domaine expérimental du plan d'expériences.....	102
Tableau II-6 : Plan d'expériences mené.....	103



## Liste des abréviations

A	Surface membranaire filtrante (m <sup>2</sup> )
C <sub>0</sub>	Concentration de l'alimentation en NP (part.mL <sup>-1</sup> )
C <sub>p</sub>	Concentration du perméat en NP (part.mL <sup>-1</sup> )
C <sub>r</sub>	Concentration du rétentat en NP (part.mL <sup>-1</sup> )
C <sub>r(th)</sub>	Concentration théorique du rétentat en NP calculée par bilan à partir de la concentration du perméat collecté (part.mL <sup>-1</sup> )
d <sub>NP</sub>	Diamètre des NP (m)
DVLO	Derjaguin-Landau-Verweey-Overbeek
e	Épaisseur du dépôt de NP à la surface de la membrane (m)
Eau UF	Eau Ultrafiltrée
Eau UP	Eau Ultrapure (MilliQ)
FCV	Facteur de concentration volumique
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Chromatographie Liquide Haute Performance - CLHP)
J	Flux de perméat (m.s <sup>-1</sup> ou L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
J <sub>20</sub>	Flux de perméat normalisé à 20°C (m.s <sup>-1</sup> ou L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
J <sub>T</sub>	Flux de perméat à la température expérimentale T (m.s <sup>-1</sup> ou L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
k	Coefficient de colmatage
L	Longueur utile de la membrane (m)
Lp <sub>0</sub>	Perméabilité initiale de la membrane (m.s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> ou L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )
LRV	Log reduction value, traduit l'abattement d'une espèce considérée
LRV <sub>f</sub>	Log reduction value final
LRV <sub>m</sub>	Log reduction value aux bornes de la membrane
LRV <sub>th</sub>	Log reduction value théorique
MCBL	Microscopie Confocale à Balayage Laser
m <sub>d</sub>	Masse de NP déposée à la surface de la membrane (kg)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MEBHR	Microscopie Electronique à Balayage Haute Résolution
MES	Matières En Suspension
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MF	Microfiltration

*Liste des abréviations*

MON	Matières Organiques Naturelles
n	Nombre de couches de NP déposées à la surface de la membrane
NF	Nanofiltration
NMM	NanoMatériaux Manufacturés
Nn	Nombre de NP participant au gâteau déposé à la surface de la membrane (part)
NP	Nanoparticules
NTA	Nanoparticles Tracking Analysis (Suivi de NP individuel effectué par le NanoSight NS300)
OI	Osmose Inverse
PCZ	Point de Charge Zéro
PTM	Pression transmembranaire (Pa)
QD	Quantum Dots
Qp	Débit de perméat ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ )
$R_c$	Résistance du colmatage ( $\text{m}^{-1}$ )
$R_{c(t)}$	Résistance du colmatage au cours du temps de filtration ( $\text{m}^{-1}$ )
$R_{\text{canal}}$	Rayon d'un canal de la membrane filtrante (m)
RCP	Taux de récupération
$R_m$	Résistance de la membrane ( $\text{m}^{-1}$ )
$R_{NP}$	Rayon des NP considérées (m)
t	Temps (s)
T	Température (K)
TR	Taux de rétention
$TR_m$	Taux de rétention aux bornes de la membrane
$TR_{th}$	Taux de rétention théorique, calculé à partir de la concentration estimée dans le rétentat par bilan à partir de la concentration du perméat collecté
UF	Ultrafiltration
V	Volume (L)
$V_0$	Volume d'alimentation (L)
$V_{of}$	Volume d'alimentation engagé dans la filtration au temps final (L)
$V_{pf}$	Volume de perméat passé au temps final de la filtration (L)
$V_{p(t)}$	Volume de perméat passé au temps t considéré (L)
$V_{r0}$	Volume de rétentat initial, volume de l'ensemble des canaux de la fibre filtrante (L)

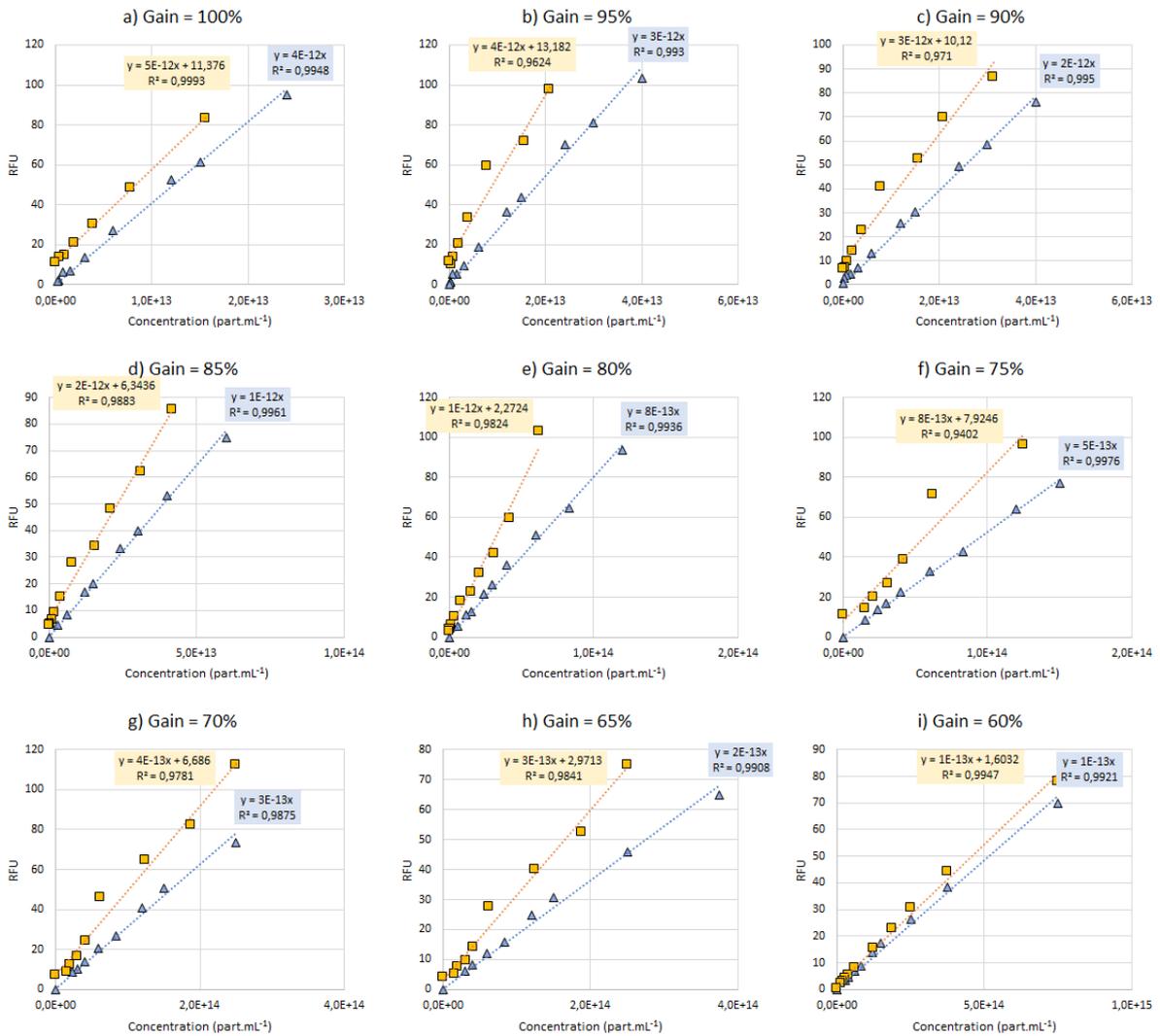
### *Liste des abréviations*

$V_{rf}$	Volume de rétentat final collecté (le dépôt de NP à la surface de la membrane peut réduire le volume des canaux de la membrane) (L)
$\alpha$	Résistance spécifique du dépôt à la surface de la membrane ( $m.kg^{-1}$ )
$\mu$	Viscosité (Pa.s)
$\mu_{20}$	Viscosité à 20°C (Pa.s)
$\mu_T$	Viscosité à la température considérée T (Pa.s)



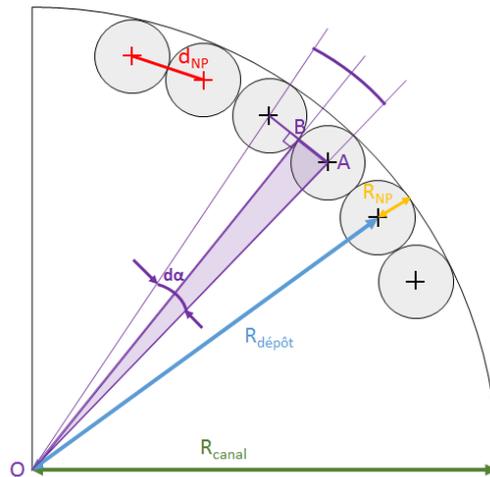
# Annexes

**ANNEXE 1** – Courbes d'étalonnage du fluorimètre réalisées avec de l'eau ultrapure (Eau MilliQ) et de l'eau ultrafiltrée. Ces courbes justifient l'utilisation de l'eau ultrafiltrée lors des expériences de filtration afin de limiter le signal émis par l'eau MilliQ dans les conditions d'analyses fixées.



**ANNEXE 2** – Estimation théorique du nombre de couches de NP déposées à la surface de la membrane – méthode mathématique

En faisant l’hypothèse que les NP sont toutes retenues à la surface de la membrane de manière homogène et régulière sur toute la longueur de la fibre, et en supposant que la distance entre deux centres de particules est linéaire et égale à un diamètre de NP, il est possible d’estimer le nombre de particules déposées sur toute la surface de la membrane par couche de dépôt sur chaque canal.



En considérant le triangle rectangle AOB liant le centre d’un canal de la membrane au centre d’une particule déposée à la surface et à l’extrémité de cette particule en contact avec une autre particule, il est possible de trouver l’expression du sinus de l’angle  $\widehat{AOB}$  correspondant à la moitié de l’angle  $d\alpha$  séparant deux centres de particules sur la même couche de dépôt.

$$\sin \widehat{AOB} = \sin \frac{d\alpha}{2} = \frac{AB}{AO} = \frac{R_{NP}}{R_{canal} - R_{NP}}$$

Avec  $R_{NP}$  le rayon d’une NP déposée (m) et  $R_{canal}$  le rayon d’un canal de la membrane (m).

Un cercle complet représente angle plein soit un angle de  $2\pi$  radians. Il est donc possible de dire que :

$$\sum d\alpha \leq 2\pi$$

D’où,

$$\sum \frac{d\alpha}{2} = \pi$$

Or, nous avons vu que

$$\sin \frac{d\alpha}{2} = \frac{R_{NP}}{R_{canal} - R_{NP}}$$

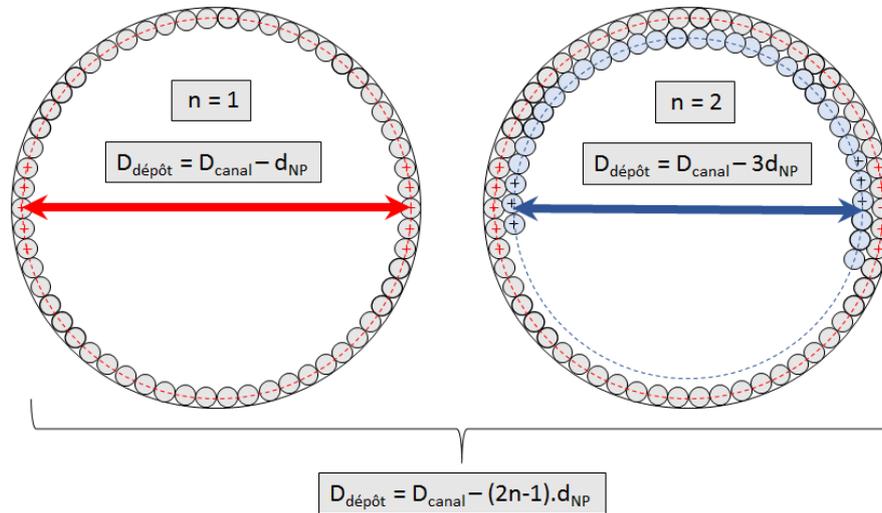
Donc

$$\sum \frac{d\alpha}{2} = \arcsin\left(\frac{R_{NP}}{R_{canal} - R_{NP}}\right) \leq \pi$$

Le nombre de NP déposée sur la surface des 7 canaux de la membrane (sur la 1<sup>ère</sup> couche) sur la longueur entière de la fibre peut donc être déterminé grâce à la relation suivante :

$$N_1 = \frac{\pi}{\arcsin\left(\frac{R_{NP}}{R_{canal} - R_{NP}}\right)} * L * 7$$

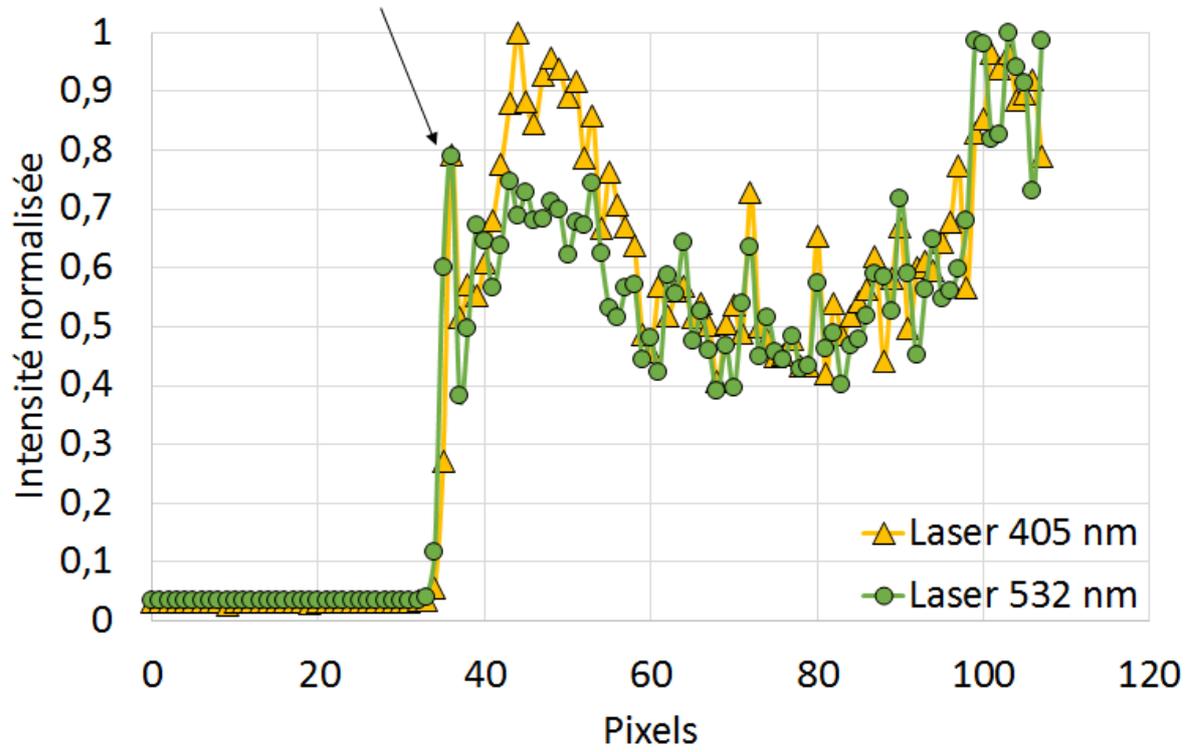
Il est possible de définir  $R_{dépôt}$ , rayon à considéré, tenant compte de l'amointrissement du rayon du canal dû à l'accumulation de plusieurs couches de NP à la surface de la membrane.



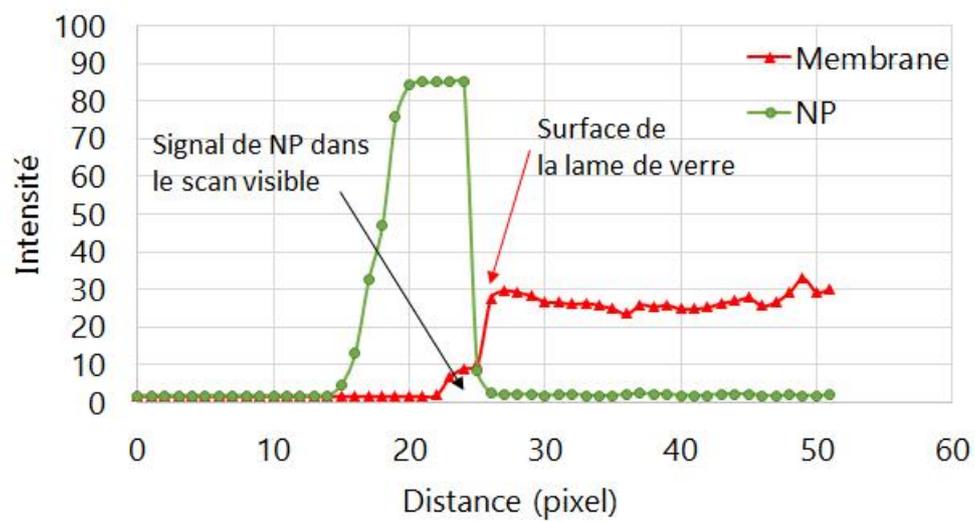
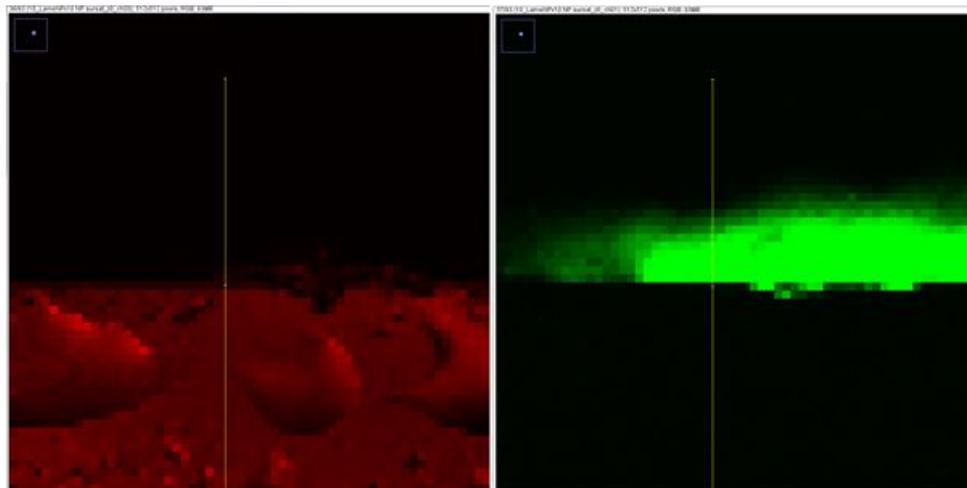
Ainsi, le nombre de NP déposées par couche dépend du nombre de couches déposées n et s'écrit :

$$N_n = \frac{\pi}{\arcsin\left(\frac{R_{NP}}{R_{canal} - (2n - 1).R_{NP}}\right)} * L * 7$$

**ANNEXE 3** – Détermination de la surface de la membrane sur un profil tracé sur des images réalisées avec différents lasers d'excitation (405 nm et 532 nm)

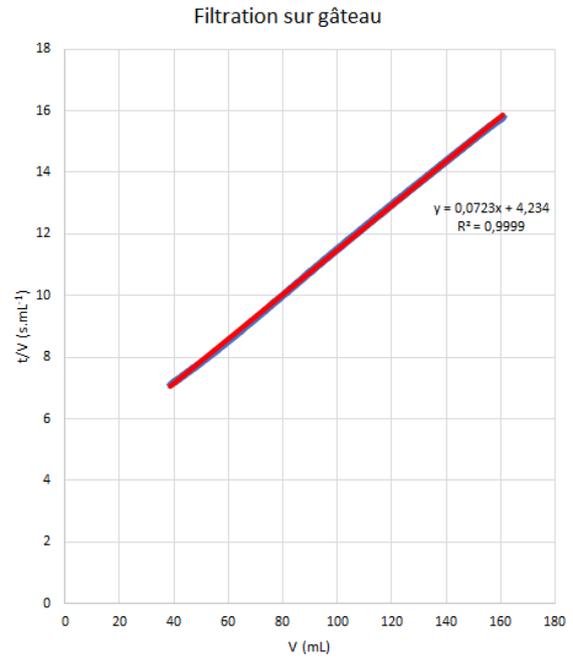
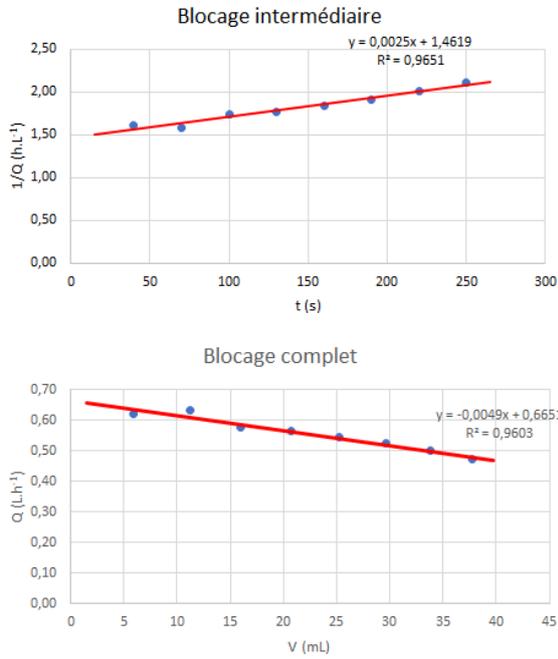


ANNEXE 4 – Imagerie au MCBL d'un dépôt goutte de NP sur une lame de verre

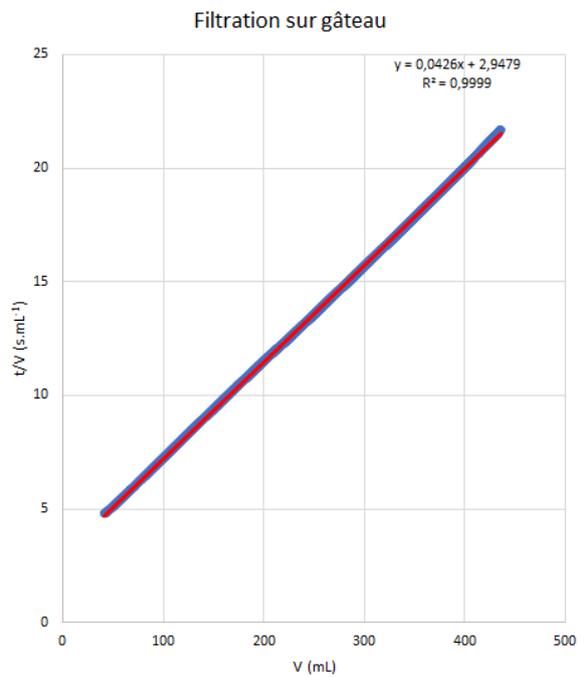
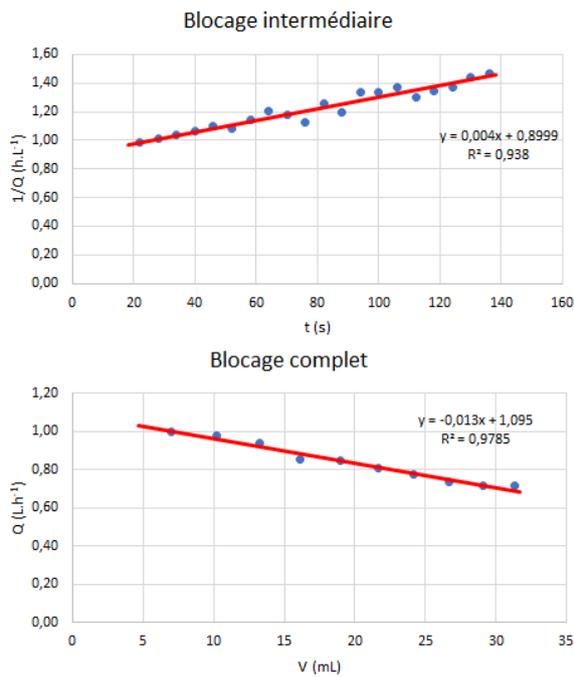


**ANNEXE 5 – Application des modèles de colmatage aux données expérimentales obtenues lors de la filtration de suspensions de NP-100 sous différentes PTM**

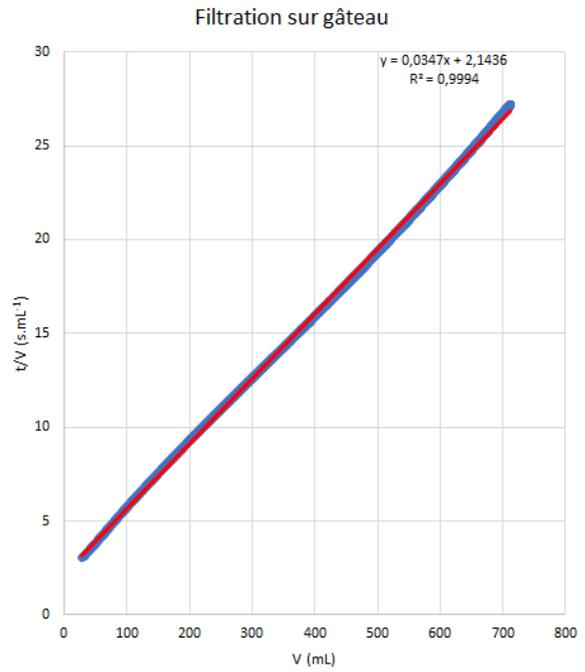
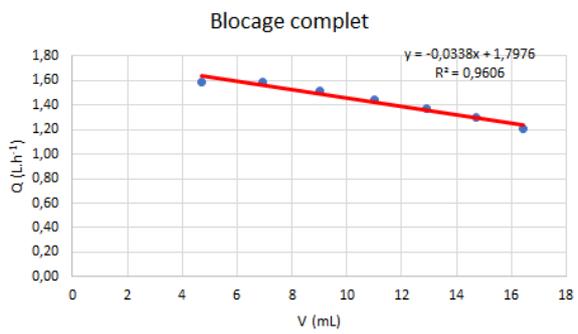
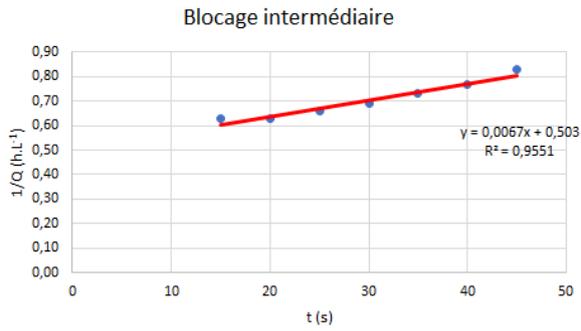
**PTM = 0,2 bar**



**PTM = 0,3 bar**

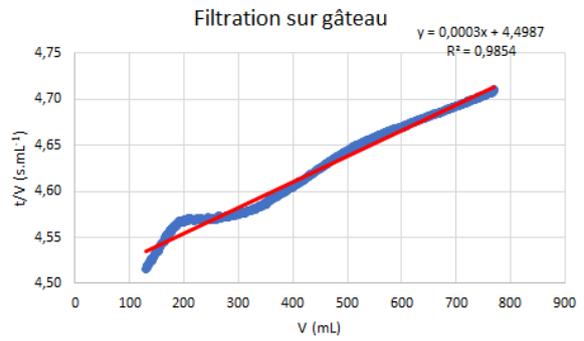
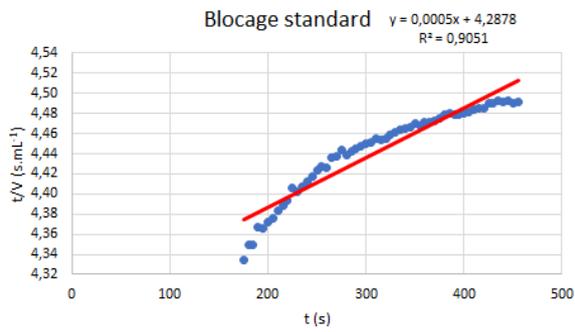


**PTM = 0,4 bar**

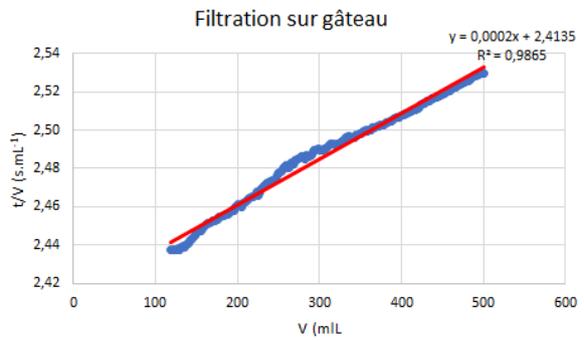
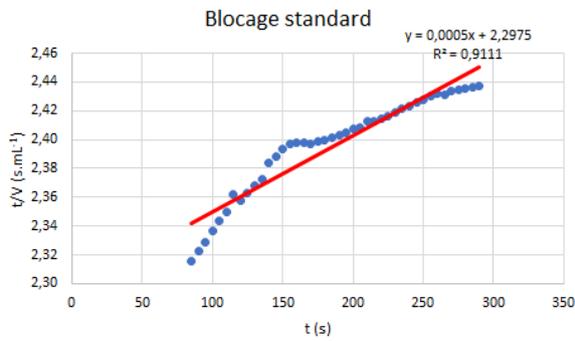


**ANNEXE 6 – Application des modèles de colmatage aux données expérimentales obtenues lors de la filtration de suspensions de NP-1,5 sous différentes PTM**

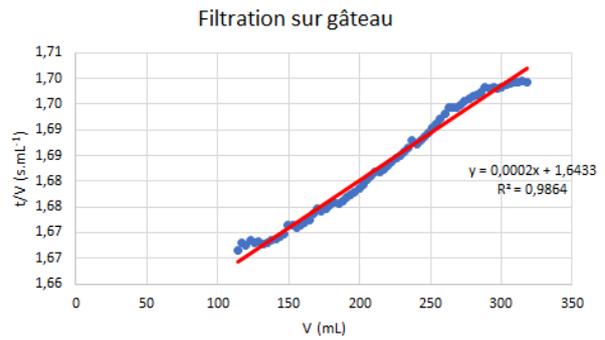
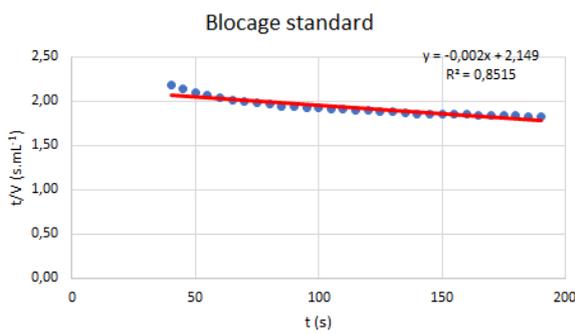
**PTM = 0,2 bar**



**PTM = 0,3 bar**

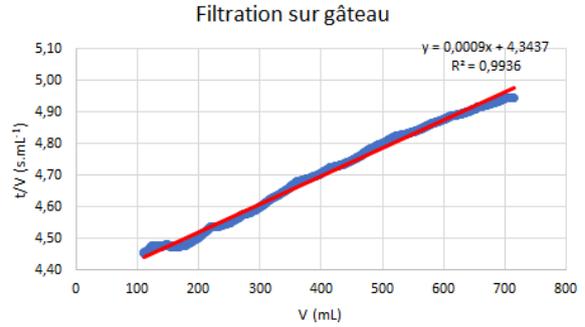
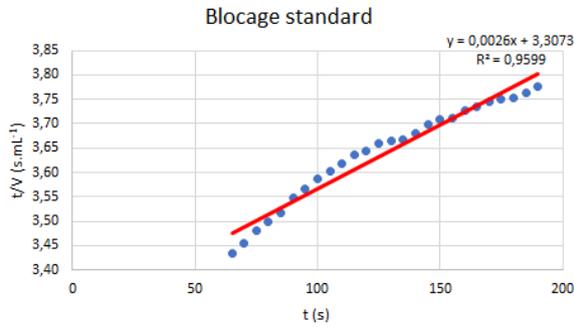


**PTM = 0,4 bar**

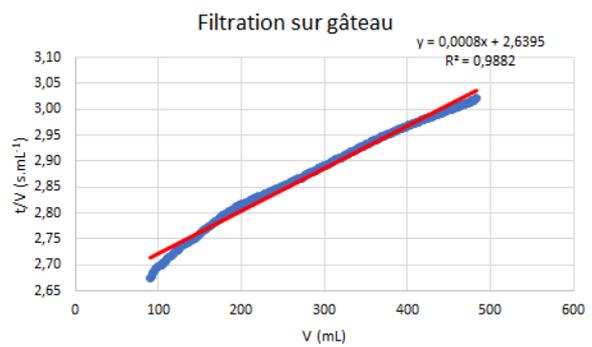
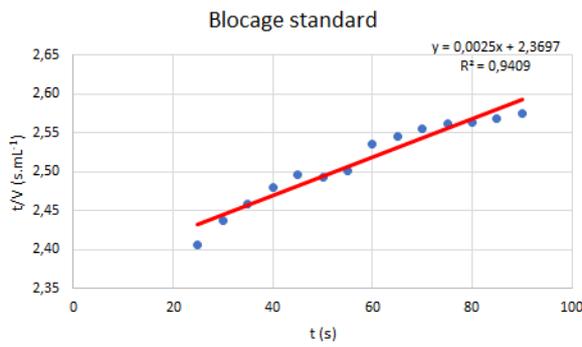


**ANNEXE 7 - Application des modèles de colmatage aux données expérimentales obtenues lors de la filtration de suspensions de NP-10 sous différentes PTM**

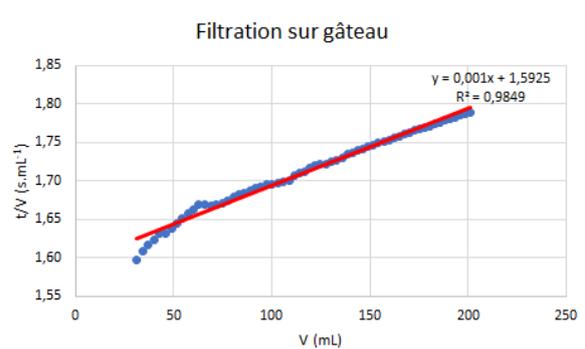
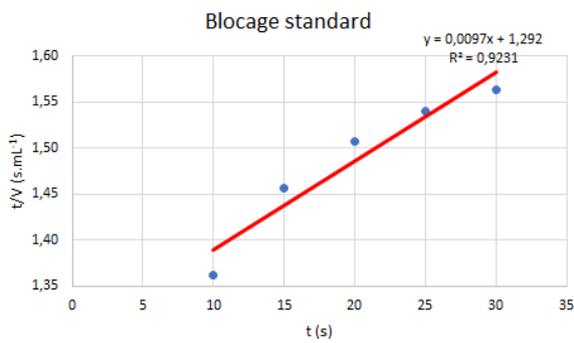
**PTM = 0,2 bar**



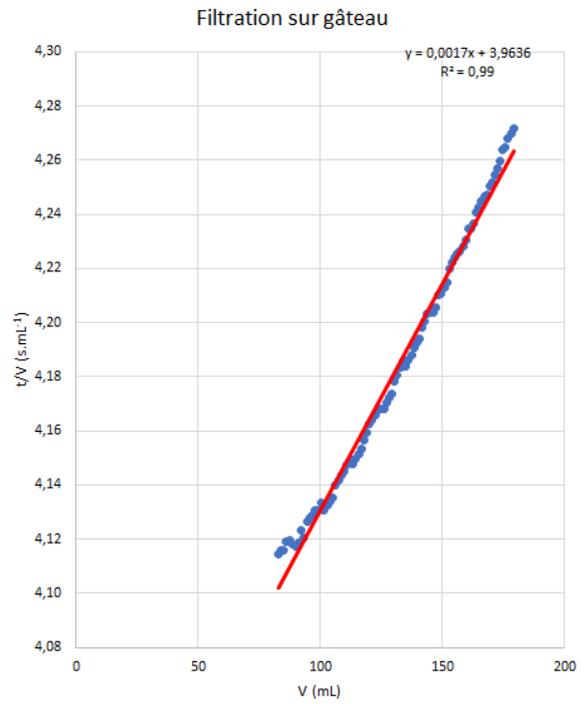
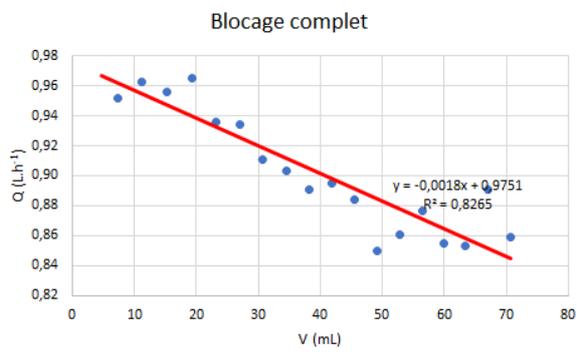
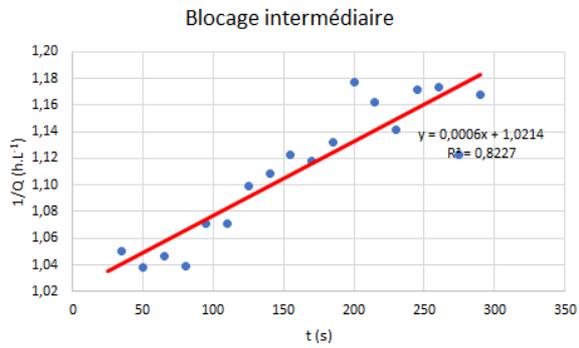
**PTM = 0,3 bar**



**PTM = 0,4 bar**

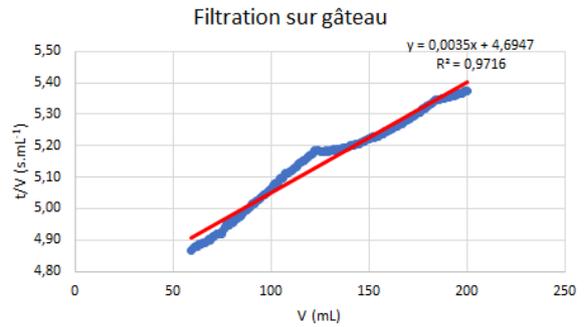
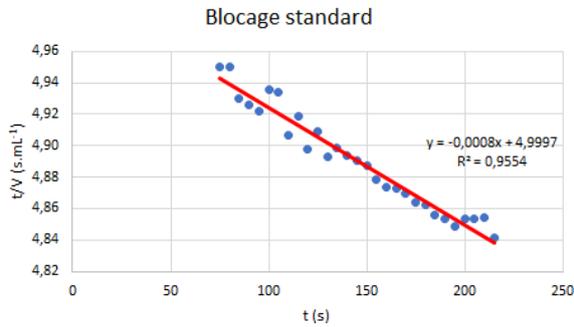


**ANNEXE 8** - Application des modèles de colmatage aux données expérimentales obtenues lors de la filtration d'une suspension de NP-10 en présence de  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  de NaCl sous 0,2 bar

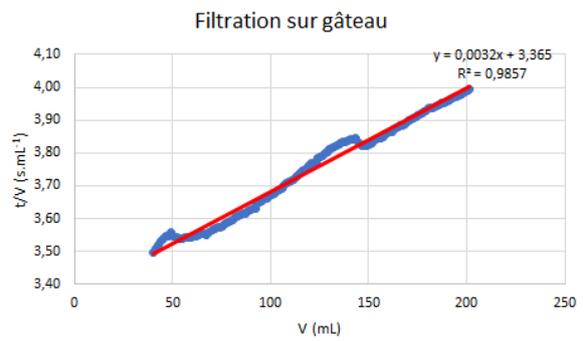
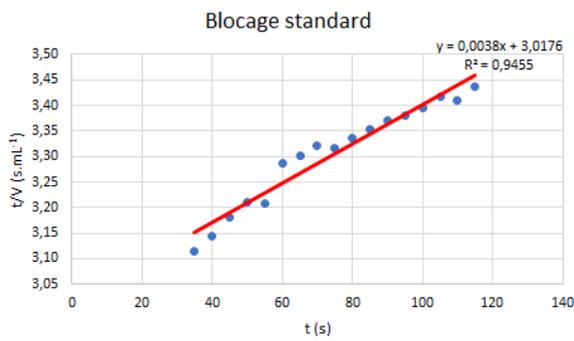


**ANNEXE 9 - Application des modèles de colmatage aux données expérimentales obtenues lors de la filtration de suspensions polydispersées de NP-1,5 et NP-10 sous différentes PTM**

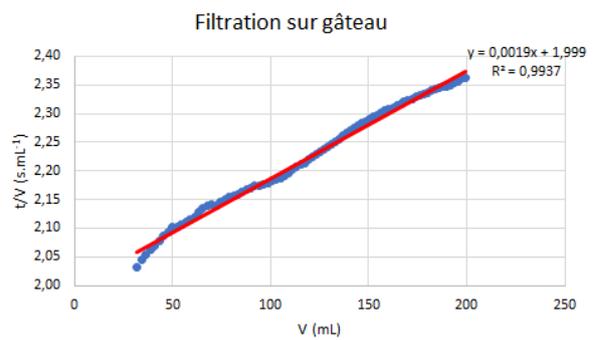
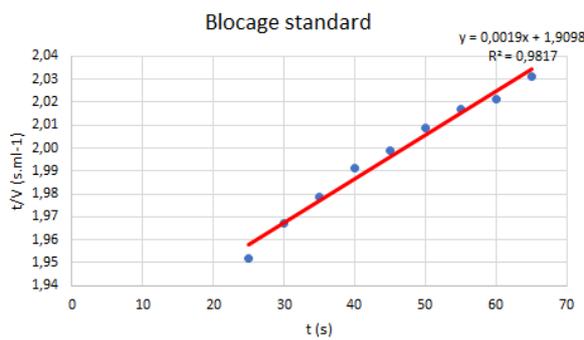
**PTM = 0,2 bar**



**PTM = 0,3 bar**

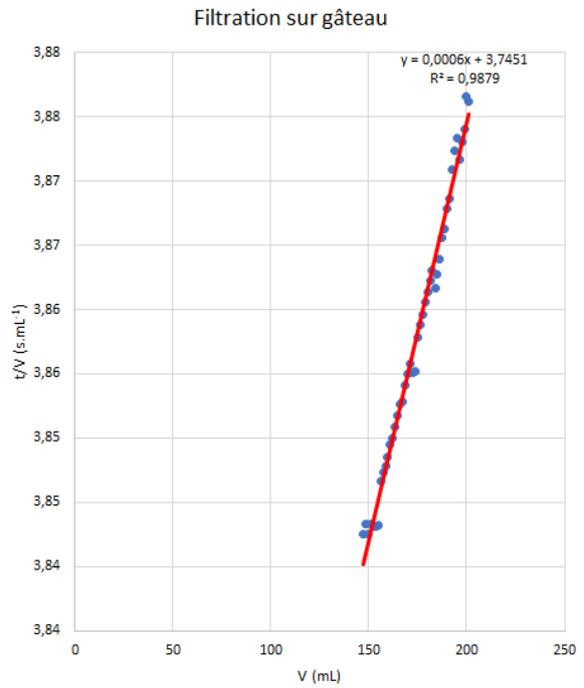
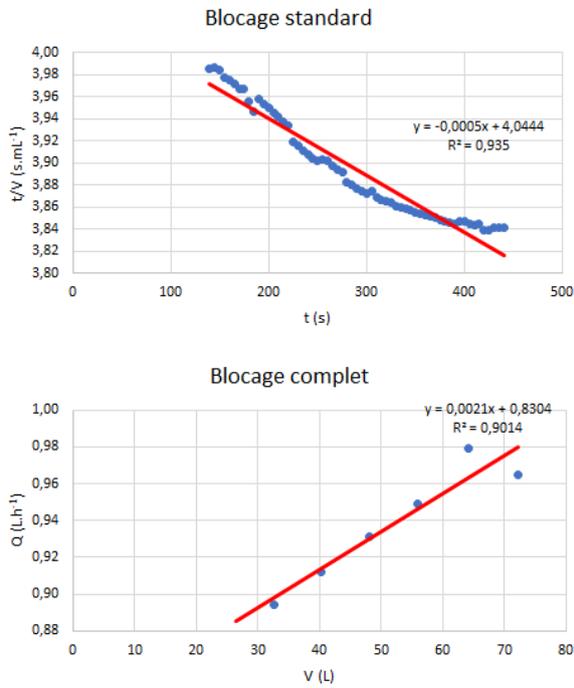


**PTM = 0,4 bar**

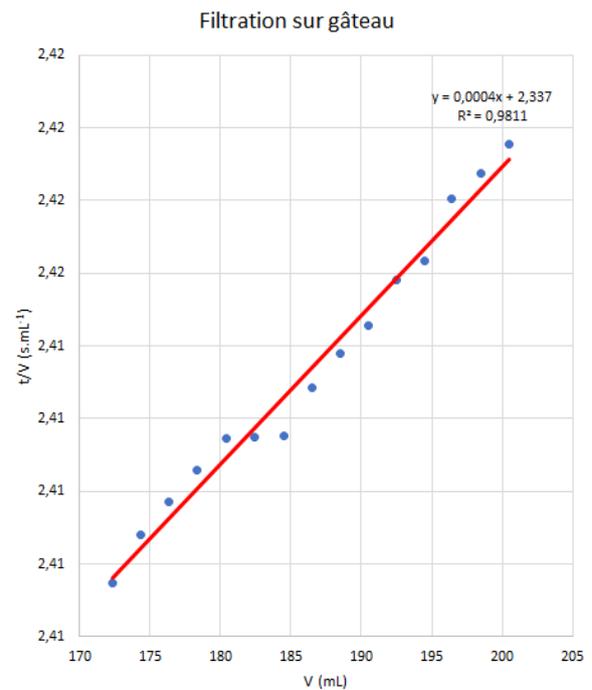
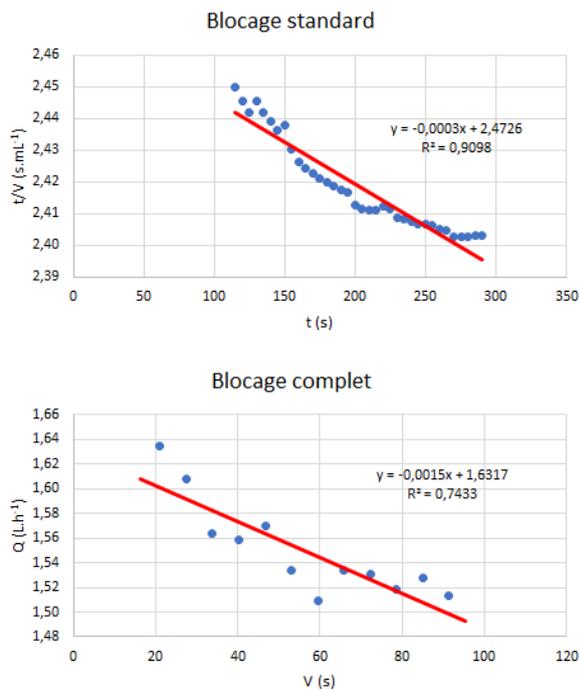


**ANNEXE 10** - Application des modèles de colmatage aux données expérimentales obtenues lors de la filtration de suspensions polydispersées de NP-1,5 et NP-10 en présence de sel sous différentes PTM

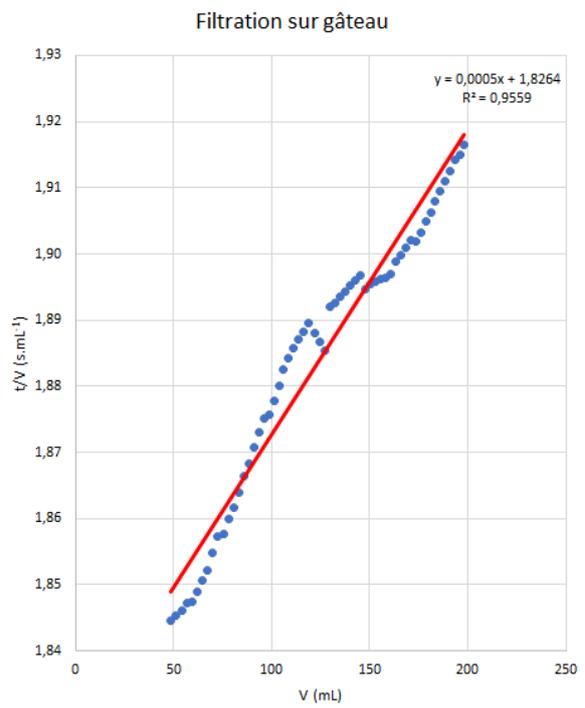
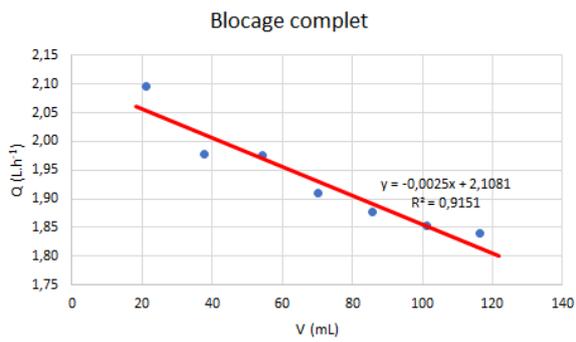
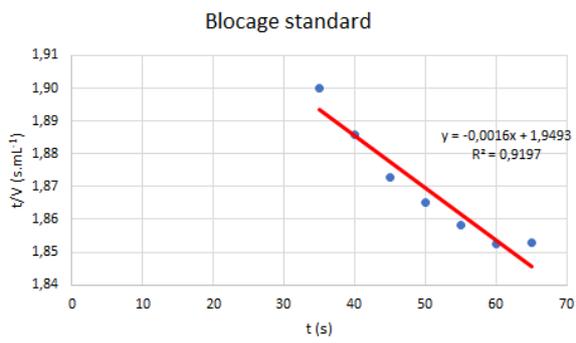
**PTM = 0,2 bar**



**PTM = 0,3 bar**



**PTM = 0,4 bar**





# Liste des publications et communications

## Publications (ACL)

**Le Hir, M.**, Y. Wyart, G. Georges, L. Siozade, P. Moulin, « Nanoparticles retention potential of multichannel hollow fiber drinking water production membrane », *Journal of Membrane Science and Research* (accepté)

## Communications orales

**Le Hir, M.**, Y. Wyart, G. Georges, L. Siozade, P. Moulin, « Nanoparticles retention potential of drinking water production membranes », *IWA Particles Separation*, Oslo, Norway, 2016

**Le Hir, M.**, Y. Wyart, G. Georges, L. Siozade, P. Moulin, « Fouling of drinking water production membrane by nanoparticles », 9<sup>th</sup> International Membrane Science and Technology Conference (IMSTEC), Adelaide, Australia, 2016.

**Le Hir, M.**, Y. Wyart, G. Georges, L. Siozade, P. Moulin, « Potentiel de rétention des nanoparticules par les membranes de production d'eau potable », 24<sup>ème</sup> congrès de l'Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement (EDSE), Aix en Provence, France, 2017.

## Posters

Reby, D., **M. Le Hir**, M. Amouroux, Y. Wyart, M. C. Asensio, B. Caja, C. Durand, C. Delpy, P. Moulin, E. Lati, « Nanoparticles detection and follow-up into the human skin explant », *COMET Symposium 2017*, 6-7 Juin 2017, Cergy Pontoise, France.

**Le Hir, M.**, Y. Wyart, G. Georges, L. Siozade, P. Moulin, « Potentiel de rétention de nanoparticules par les membranes d'ultrafiltration fibres creuses multicanaux », 14<sup>ème</sup> Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP), 11-13 Juillet 2017, Nancy, France

**Le Hir, M.**, Y. Wyart, G. Georges, L. Siozade, P. Moulin, « Les membranes de production d'eau potable face à la problématique des nanoparticules », *Mempro 6*, 7-9 Juin 2017, St Malo, France

**Le Hir, M.**, Y. Wyart, G. Georges, L. Siozade, P. Moulin, « Potentiel de rétention des nanoparticules par les membranes de production d'eau potable », Congrès de l'Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement (EDSE), Mai 2017, Aix en Provence, France.

**Le Hir, M.**, Y. Wyart, G. Georges, L. Siozade, P. Moulin, « Caractérisation des membranes de production d'eau potable par l'utilisation de nanoparticules », 22<sup>ème</sup> congrès de l'école doctorale sciences de l'environnement, Cassis, France, 2015.

**Le Hir, M.**, Y. Wyart, G. Georges, L. Siozade, P. Moulin, « Characterization of drinking water production membrane by nanoparticle suspensions filtration », *Euromembrane 2015*, Aachen, Allemagne, 2015.

**Le Hir, M.**, Y. Wyart, G. Georges, L. Siozade, P. Moulin, « Study of nanoparticles retention and their participation in membrane fouling during drinking water production », 10th European Congress of Chemical Engineering ECCE 2015, 27 September, 1 October 2015, Nice, France.



# Références

- [1] P. Bacchin, *Principes de bases de la filtration membranaire*, (2009).
- [2] B. Van Der Bruggen, C. Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyen, R. Leysen, A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production, *Environ. Prog.* 22 (2003) 46–56. doi:10.1002/ep.670220116.
- [3] P. Aimar, P. Bacchin, A. Maurel, *Filtration membranaire (OI, NF, UF): Aspects théoriques : mécanismes de transfert*, Tech. Ing. (2010).
- [4] A. Maurel, *Techniques séparatives à membranes - Considérations théoriques*, Tech. Ing. J2790 V2 (1993).
- [5] Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, *Eau potable : la production*, (n.d.). <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/306/1168/eau-potable-production.html> (accessed November 13, 2014).
- [6] J. Hospitalier-Rivillon, R. Poirier, L'eau destinée à la consommation humaine, *Arch. Mal. Prof. Environ.* 69 (2008) 496–505. doi:10.1016/j.admp.2008.06.004.
- [7] P. Beaulieu, B. Fisset, *Eau du robinet : une exigence de qualité...*, *Cah. Nutr. Diététique.* 44 (2009) 294–301. doi:10.1016/j.cnd.2009.10.001.
- [8] Observatoire national des services d'eau et d'assainissement, *Le traitement de l'eau potable*, *Obs. Serv. Publics Eau Assain. Prix Eau Perform. Serv.* (2009). <http://www.services.eaufrance.fr/gestion/services/eau-potable/le-traitement> (accessed October 10, 2017).
- [9] A.H. Bannoud, Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration, *Desalination.* 137 (2001) 133–139. doi:10.1016/S0011-9164(01)00211-9.
- [10] J. Chang, J. Manem, A. Beaubien, Membrane bioprocesses for the denitrification of drinking water supplies, *J. Membr. Sci.* 80 (1993) 233–239. doi:10.1016/0376-7388(93)85147-O.
- [11] B. Ericsson, B. Hallmans, Membrane applications in raw water treatment with and without reverse osmosis desalination, *Desalination.* 98 (1994) 3–16. doi:10.1016/0011-9164(94)00127-8.
- [12] B. Legube, *Production d'eau potable : Filières et procédés de traitement*, Dunod, 2015.
- [13] N. Wu, *Filtration de nanoparticules par procédés membranaires*, Ecole Centrale de Marseille, 2013.
- [14] N. Porcelli, S. Judd, Chemical cleaning of potable water membranes: A review, *Sep. Purif. Technol.* 71 (2010) 137–143. doi:10.1016/j.seppur.2009.12.007.
- [15] C. Regula, E. Carretier, Y. Wyart, G. Gésan-Guiziou, A. Vincent, D. Boudot, P. Moulin, Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review, *Water Res.* 56 (2014) 325–365. doi:10.1016/j.watres.2014.02.050.
- [16] J. Hermia, Constant pressure blocking filtration laws - Application to power-law non-newtonian fluids, *Trans IChemE.* 60 (1982) 111–120.
- [17] P.H. Hermans, H.L. Bredée, Zur Kenntnis der Filtrationsgesetze, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 54 (1935) 680–700. doi:10.1002/recl.19350540902.
- [18] K.W. Trzaskus, W.M. de Vos, A. Kemperman, K. Nijmeijer, Towards controlled fouling and rejection in dead-end microfiltration of nanoparticles – Role of electrostatic interactions, *J. Membr. Sci.* 496 (2015) 174–184. doi:10.1016/j.memsci.2015.06.047.
- [19] K. Xiao, Y. Shen, X. Huang, An analytical model for membrane fouling evolution associated with gel layer growth during constant pressure stirred dead-end filtration, *J. Membr. Sci.* 427 (2013) 139–149. doi:10.1016/j.memsci.2012.09.049.

- [20] K. Xiao, Y. Shen, S. Liang, P. Liang, X. Wang, X. Huang, A systematic analysis of fouling evolution and irreversibility behaviors of MBR supernatant hydrophilic/hydrophobic fractions during microfiltration, *J. Membr. Sci.* 467 (2014) 206–216. doi:10.1016/j.memsci.2014.05.030.
- [21] K. Trzaskus, M. Elshof, A. Kemperman, K. Nijmeijer, Understanding the role of nanoparticle size and polydispersity in fouling development during dead-end microfiltration, *J. Membr. Sci.* 516 (2016) 152–161. doi:10.1016/j.memsci.2016.05.043.
- [22] Q. Ding, H. Yamamura, N. Murata, N. Aoki, H. Yonekawa, A. Hafuka, Y. Watanabe, Characteristics of meso-particles formed in coagulation process causing irreversible membrane fouling in the coagulation-microfiltration water treatment, *Water Res.* 101 (2016) 127–136. doi:10.1016/j.watres.2016.05.076.
- [23] Suezwater, Traitement de l'eau - Membrane de clarification, (n.d.). <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/separation-par-membranes/membranes-de-clarification> (accessed October 10, 2017).
- [24] R.H. Peiris, H. Budman, C. Moresoli, R.L. Legge, Understanding fouling behaviour of ultrafiltration membrane processes and natural water using principal component analysis of fluorescence excitation-emission matrices, *J. Membr. Sci.* 357 (2010) 62–72. doi:10.1016/j.memsci.2010.03.047.
- [25] R.H. Peiris, H. Budman, C. Moresoli, R.L. Legge, Development of a species specific fouling index using principal component analysis of fluorescence excitation–emission matrices for the ultrafiltration of natural water and drinking water production, *J. Membr. Sci.* 378 (2011) 257–264. doi:10.1016/j.memsci.2011.05.013.
- [26] R.H. Peiris, H. Budman, C. Moresoli, R.L. Legge, Fouling control and optimization of a drinking water membrane filtration process with real-time model parameter adaptation using fluorescence and permeate flux measurements, *J. Process Control.* 23 (2013) 70–77. doi:10.1016/j.jprocont.2012.10.001.
- [27] R.H. Peiris, M. Jaklewicz, H. Budman, R.L. Legge, C. Moresoli, Assessing the role of feed water constituents in irreversible membrane fouling of pilot-scale ultrafiltration drinking water treatment systems, *Water Res.* 47 (2013) 3364–3374. doi:10.1016/j.watres.2013.03.015.
- [28] INRS, Nanomatériaux : Quels risques? Quelle prévention?, (2013). <http://www.inrs.fr/accueil/risques/chimiques/focus-agents/nanomateriaux.html> (accessed November 20, 2014).
- [29] AFSSET, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, Les nanomatériaux : Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement, (2006). <http://mail.axe-z.com/ET/DocumentsET/nanomateriaux.pdf> (accessed November 20, 2014).
- [30] Organisation internationale de normalisation, ISO/TS 27687:2008: Nanotechnologies — Terminologie et définitions relatives aux nano-objets — Nanoparticule, nanofibre et nanofeuillet, (2008). <https://www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:ts:27687:ed-1:v1:fr> (accessed November 20, 2014).
- [31] R. Masse, C. Boudène, Les nanoparticules constituent-elles une nouvelle classe de toxiques environnementaux?, *Arch. Mal. Prof. Environ.* 74 (2013) 316–319. doi:10.1016/j.admp.2012.11.001.
- [32] P. Andujar, S. Lanone, P. Brochard, J. Boczkowski, Effets respiratoires des nanoparticules manufacturées, *Rev. Mal. Respir.* 26 (2009) 625–637. doi:10.1016/S0761-8425(09)74693-5.

- [33] C. Baert, L. Novack, D. Lison, Exposition professionnelle aux nanoparticules et protection cutanée, *Arch. Mal. Prof. Environ.* 74 (2013) 488–498. doi:10.1016/j.admp.2013.05.003.
- [34] S. Kokura, O. Handa, T. Takagi, T. Ishikawa, Y. Naito, T. Yoshikawa, Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics, *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* 6 (2010) 570–574. doi:10.1016/j.nano.2009.12.002.
- [35] J. Pardeike, A. Hommoss, R.H. Müller, Lipid nanoparticles (SLN, NLC) in cosmetic and pharmaceutical dermal products, *Int. J. Pharm.* 366 (2009) 170–184. doi:10.1016/j.ijpharm.2008.10.003.
- [36] M.H.N.N. Yokoyama, 25 - Development of new cosmetics based on nanoparticles, in: *Nanoparticle Technol. Handb.*, Elsevier, Amsterdam, 2008: pp. 521–527. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444531223500350> (accessed November 20, 2014).
- [37] R. Asmatulu, P. Nguyen, E. Asmatulu, Chapter 5 - Nanotechnology Safety in the Automotive Industry, in: R. Asmatulu (Ed.), *Nanotechnol. Saf.*, Elsevier, Amsterdam, 2013: pp. 57–72. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444594389000059> (accessed November 20, 2014).
- [38] A. Gebhard, F. Hauptert, A.K. Schlarb, Chapter 18 - Development of nanostructured slide coatings for automotive components, in: K. Friedrich, A.K. Schlarb (Eds.), *Tribol. Polym. Nanocomposites Second Ed.*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2013: pp. 619–648. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444594556000180> (accessed November 20, 2014).
- [39] H. Presting, U. König, Future nanotechnology developments for automotive applications, *Mater. Sci. Eng. C* 23 (2003) 737–741. doi:10.1016/j.msec.2003.09.120.
- [40] T.M. Salem Attia, X.L. Hu, D.Q. Yin, Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies, *Chemosphere.* 93 (2013) 2076–2085. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.046.
- [41] S.A. Wissing, R.H. Müller, Cosmetic applications for solid lipid nanoparticles (SLN), *Int. J. Pharm.* 254 (2003) 65–68. doi:10.1016/S0378-5173(02)00684-1.
- [42] C. Binns, Chapter 6 - Medical Applications of Magnetic Nanoparticles, in: Chris Binns (Ed.), *Front. Nanosci.*, Elsevier, 2014: pp. 217–258. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080983530000063> (accessed November 20, 2014).
- [43] T. Skotland, T.-G. Iversen, K. Sandvig, New metal-based nanoparticles for intravenous use: requirements for clinical success with focus on medical imaging, *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* 6 (2010) 730–737. doi:10.1016/j.nano.2010.05.002.
- [44] M. Fondevila, R. Herrer, M.C. Casallas, L. Abecia, J.J. Ducha, Silver nanoparticles as a potential antimicrobial additive for weaned pigs, *Anim. Feed Sci. Technol.* 150 (2009) 259–269. doi:10.1016/j.anifeedsci.2008.09.003.
- [45] F. Marano, R. Guadagnini, Les nanoparticules dans l'alimentation : quels risques pour le consommateur?, *Cah. Nutr. Diététique.* 48 (2013) 142–150. doi:10.1016/j.cnd.2013.01.005.
- [46] AFSSA, Agence française de la sécurité sanitaire des aliments, *Les nanoparticules manufacturées dans l'eau*, (2008).
- [47] Department for Environmental Food and Rural Affairs, A scoping study to identify gaps in environmental regulation for the products and applications of nanotechnologies, 2006. [http://nora.nerc.ac.uk/9400/1/sid5\\_wq0121.pdf](http://nora.nerc.ac.uk/9400/1/sid5_wq0121.pdf) (accessed August 18, 2015).

- [48] The Royal Society, Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, (2004). <https://royalsociety.org/topics-policy/publications/2004/nanoscience-nanotechnologies/> (accessed November 25, 2015).
- [49] F. Gottschalk, B. Nowack, The release of engineered nanomaterials to the environment, *J. Environ. Monit.* 13 (2011) 1145. doi:10.1039/c0em00547a.
- [50] L. Milieu, K. Tiede, F. Gottschalk, R. Arvidsson, Environmental Exposure to Nanomaterials – Data Scoping Study, Belgium, 2012. [http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/pdf/exposure\\_nanomaterials.pdf](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/pdf/exposure_nanomaterials.pdf).
- [51] N. Ibaseta, Etude expérimentale et modélisation de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudres nanostructurées, PhD Thesis, Institut national polytechnique de Toulouse, 2007. <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000612/> (accessed November 14, 2014).
- [52] H. Wigger, S. Hackmann, T. Zimmermann, J. Köser, J. Thöming, A. von Gleich, Influences of use activities and waste management on environmental releases of engineered nanomaterials, *Sci. Total Environ.* (n.d.). doi:10.1016/j.scitotenv.2015.02.042.
- [53] R. Kaegi, A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, M. Burkhardt, M. Boller, Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment, *Environ. Pollut.* 156 (2008) 233–239. doi:10.1016/j.envpol.2008.08.004.
- [54] R. Kaegi, B. Sinnet, S. Zuleeg, H. Hagendorfer, E. Mueller, R. Vonbank, M. Boller, M. Burkhardt, Release of silver nanoparticles from outdoor facades, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 2900–2905. doi:10.1016/j.envpol.2010.06.009.
- [55] C. Santaella, M. Auffan, A. Thiery, J.-Y. Bottero, Reproduire un écosystème pour évaluer l'impact des nanoparticules, *Biofutur.* (2013) 46–49.
- [56] F. Gottschalk, T. Sonderer, R.W. Scholz, B. Nowack, Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 9216–9222.
- [57] T.Y. Sun, F. Gottschalk, K. Hungerbühler, B. Nowack, Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials, *Environ. Pollut.* 185 (2014) 69–76. doi:10.1016/j.envpol.2013.10.004.
- [58] F. Gottschalk, C. Lassen, J. Kjoelholt, F. Christensen, B. Nowack, Modeling Flows and Concentrations of Nine Engineered Nanomaterials in the Danish Environment, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 12 (2015) 5581–5602. doi:10.3390/ijerph120505581.
- [59] N. Wu, Y. Wyart, Y. Liu, J. Rose, P. Moulin, An overview of solid/liquid separation methods and size fractionation techniques for engineered nanomaterials in aquatic environment, *Environ. Technol. Rev.* 2 (2013) 55–70. doi:10.1080/09593330.2013.788073.
- [60] R. Hischer, T. Walser, Life cycle assessment of engineered nanomaterials: State of the art and strategies to overcome existing gaps, *Sci. Total Environ.* 425 (2012) 271–282. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.03.001.
- [61] Y. Zhang, Y.-R. Leu, R.J. Aitken, M. Riediker, Inventory of Engineered Nanoparticle-Containing Consumer Products Available in the Singapore Retail Market and Likelihood of Release into the Aquatic Environment, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 12 (2015) 8717–8743. doi:10.3390/ijerph120808717.
- [62] C. Tan, W.-X. Wang, Modification of metal bioaccumulation and toxicity in *Daphnia magna* by titanium dioxide nanoparticles, *Environ. Pollut.* 186 (2014) 36–42. doi:10.1016/j.envpol.2013.11.015.
- [63] F. Ribeiro, C.A.M. Van Gestel, M.D. Pavlaki, S. Azevedo, A.M.V.M. Soares, S. Loureiro, Bioaccumulation of silver in *Daphnia magna*: Waterborne and dietary exposure

- to nanoparticles and dissolved silver, *Sci. Total Environ.* 574 (2017) 1633–1639. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.08.204.
- [64] S. Zhu, E. Oberdörster, M.L. Haasch, Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene, C60) in two aquatic species, *Daphnia* and fathead minnow, *Mar. Environ. Res.* 62, Supplement 1 (2006) S5–S9. doi:10.1016/j.marenvres.2006.04.059.
- [65] C. Ostiguy, IRSST (Québec), Les effets à la santé reliés aux nanoparticules, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité to travail du Québec, Montréal, Que., 2008. <http://site.ebrary.com/id/10222665> (accessed November 24, 2014).
- [66] INRS, Nanomatériaux, nanoparticules. Effets sur la santé - Risques, (n.d.). <http://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/effets-sante.html> (accessed August 19, 2015).
- [67] F. Prosie, F.-X. Lesage, F. Deschamps, Nanoparticules : structures, utilisations et effets sur la santé, *Presse Médicale.* 37 (2008) 1431–1437. doi:10.1016/j.lpm.2008.04.003.
- [68] M. Blessing, J.P. Ghestem, Aperçu bibliographique des techniques de caractérisation des nanoparticules dans les eaux, *Rapp. BRGM RP-60850-FR.* (2012). [http://www.onema.fr/IMG/pdf/2011\\_053.pdf](http://www.onema.fr/IMG/pdf/2011_053.pdf) (accessed November 27, 2015).
- [69] M. Troester, H.-J. Brauch, T. Hofmann, Vulnerability of drinking water supplies to engineered nanoparticles, *Water Res.* 96 (2016) 255–279. doi:10.1016/j.watres.2016.03.038.
- [70] N. Odzak, D. Kistler, R. Behra, L. Sigg, Dissolution of metal and metal oxide nanoparticles in aqueous media, *Environ. Pollut.* 191 (2014) 132–138. doi:10.1016/j.envpol.2014.04.010.
- [71] L. Sigg, U. Lindauer, Silver nanoparticle dissolution in the presence of ligands and of hydrogen peroxide, *Environ. Pollut.* 206 (2015) 582–587. doi:10.1016/j.envpol.2015.08.017.
- [72] O. Zeyons, Etudes des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l’environnement., Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2008. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00331931/> (accessed September 20, 2016).
- [73] J. Son, J. Vavra, V.E. Forbes, Effects of water quality parameters on agglomeration and dissolution of copper oxide nanoparticles (CuO-NPs) using a central composite circumscribed design, *Sci. Total Environ.* 521–522 (2015) 183–190. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.03.093.
- [74] J. Labille, J. Brant, Stability of nanoparticles in water, *Nanomed.* 5 (2010) 985–998. doi:10.2217/nnm.10.62.
- [75] S. Quignard, Comportement des nanoparticules de silice en milieu biologique: des cellules aux biomatériaux, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00836093/> (accessed October 11, 2017).
- [76] H. Ehrlich, K.D. Demadis, O.S. Pokrovsky, P.G. Koutsoukos, Modern Views on Desilicification: Biosilica and Abiotic Silica Dissolution in Natural and Artificial Environments, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4656–4689. doi:10.1021/cr900334y.
- [77] N. Wu, P. Moulin, Ecole Centrale Marseille, Y. Wyart, Filtration de nanoparticules par procédés membranaires, 2013. [https://bibli.centrale-marseille.fr/index.php?lvl=notice\\_display&id=8556](https://bibli.centrale-marseille.fr/index.php?lvl=notice_display&id=8556).
- [78] J. Labille, J. Feng, C. Botta, D. Borschneck, M. Sammut, M. Cabie, M. Auffan, J. Rose, J.-Y. Bottero, Aging of TiO<sub>2</sub> nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 3482–3489. doi:10.1016/j.envpol.2010.02.012.
- [79] A.A. Keller, H. Wang, D. Zhou, H.S. Lenihan, G. Cherr, B.J. Cardinale, R. Miller, Z. Ji, Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1962–1967.

- [80] B. Nowack, T.D. Bucheli, Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment, *Environ. Pollut.* 150 (2007) 5–22. doi:10.1016/j.envpol.2007.06.006.
- [81] S.K. Brar, M. Verma, R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli, Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts, *Waste Manag.* 30 (2010) 504–520. doi:10.1016/j.wasman.2009.10.012.
- [82] J.-Y. BOTTERO, Impacts environnementaux des nanomatériaux: propriétés physico-chimiques et mécanismes perturbant l'activité biologique en milieu aqueux., (n.d.). [http://www.irsn.fr/fr/larecherche/actualites\\_agenda/journees-scientifiques/documents/resume-bottero.pdf](http://www.irsn.fr/fr/larecherche/actualites_agenda/journees-scientifiques/documents/resume-bottero.pdf) (accessed October 10, 2017).
- [83] M.L. Rami, Etude de la stabilité de dispersions colloïdales de zircone yttrée pour la fabrication de céramiques à grains fins, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2010. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00691594/> (accessed August 24, 2017).
- [84] D. Lin, S. Ma, K. Zhou, F. Wu, K. Yang, The effect of water chemistry on homoaggregations of various nanoparticles: Specific role of Cl<sup>-</sup> ions, *J. Colloid Interface Sci.* 450 (2015) 272–278. doi:10.1016/j.jcis.2015.03.027.
- [85] Y.-H. Peng, C. Tso, Y. Tsai, C. Zhuang, Y. Shih, The effect of electrolytes on the aggregation kinetics of three different ZnO nanoparticles in water, *Sci. Total Environ.* 530–531 (2015) 183–190. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.059.
- [86] C. Tso, C. Zhung, Y. Shih, Y.-M. Tseng, S. Wu, R. Doong, Stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions, *Water Sci. Technol.* 61 (2010) 127–133. doi:10.2166/wst.2010.787.
- [87] S.-R. Chae, T. Noeiaghahi, H.-C. Jang, S. Sahebi, D. Jassby, H.-K. Shon, P.-K. Park, J.-O. Kim, J.-S. Park, Effects of natural organic matter on separation of the hydroxylated fullerene nanoparticles by cross-flow ultrafiltration membranes from water, *Sep. Purif. Technol.* 140 (2015) 61–68. doi:10.1016/j.seppur.2014.11.011.
- [88] Q. Sun, Y. Li, T. Tang, Z. Yuan, C.-P. Yu, Removal of silver nanoparticles by coagulation processes, *J. Hazard. Mater.* 261 (2013) 414–420. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.07.066.
- [89] M. Zhang, P. Guiraud, Elimination of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with the assist of humic acid: Influence of agglomeration in the dissolved air flotation process, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 122–130. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.05.002.
- [90] A. Popowich, Q. Zhang, X.C. Le, Removal of nanoparticles by coagulation, *J. Environ. Sci.* 38 (2015) 168–171. doi:10.1016/j.jes.2015.10.001.
- [91] H. Wang, J. Qi, A.A. Keller, M. Zhu, F. Li, Effects of pH, ionic strength and humic acid on the removal of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from aqueous phase by coagulation, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 450 (2014) 161–165. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.03.029.
- [92] C.J. Huang, J.C. Liu, Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer, *Water Res.* 33 (1999) 3403–3412. doi:10.1016/S0043-1354(99)00065-2.
- [93] Y. Liu, Elimination de nanoparticules d'effluents liquides, Thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2010. <http://eprint.insa-toulouse.fr/375/> (accessed February 2, 2017).
- [94] C.Y. Lien, J.C. Liu, Treatment of Polishing Wastewater from Semiconductor Manufacturer by Dispersed Air Flotation, *J. Environ. Eng.* 132 (2006). doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:1(51).
- [95] J.-C. Tsai, M. Kumar, S.-Y. Chen, J.-G. Lin, Nano-bubble flotation technology with coagulation process for the cost-effective treatment of chemical mechanical polishing wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 61–67. doi:10.1016/j.seppur.2007.07.022.

- [96] R. Givehchi, Q. Li, Z. Tan, The effect of electrostatic forces on filtration efficiency of granular filters, *Powder Technol.* 277 (2015) 135–140. doi:10.1016/j.powtec.2015.01.074.
- [97] J. Rottman, L.C. Platt, R. Sierra-Alvarez, F. Shadman, Removal of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by porous media: Effect of filtration media and water chemistry, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 212–220. doi:10.1016/j.cej.2012.11.117.
- [98] Z. Li, A. Aly Hassan, E. Sahle-Demessie, G.A. Sorial, Transport of nanoparticles with dispersant through biofilm coated drinking water sand filters, *Water Res.* 47 (2013) 6457–6466. doi:10.1016/j.watres.2013.08.026.
- [99] H. Hyung, J.-H. Kim, Dispersion of C<sub>60</sub> in natural water and removal by conventional drinking water treatment processes, *Water Res.* 43 (2009) 2463–2470. doi:10.1016/j.watres.2009.03.011.
- [100] S. Pang, Y. Kurosawa, T. Kondo, T. Kawai, Decomposition of Monolayer Coverage on Gold Nanoparticles by UV/ozone Treatment, *Chem. Lett.* 34 (2005) 544–545. doi:10.1246/cl.2005.544.
- [101] M.H. Vingerhoeds, M.A. Nijenhuis-de Vries, N. Ruepert, H. van der Laan, W.L.P. Bredie, S. Kremer, Sensory quality of drinking water produced by reverse osmosis membrane filtration followed by remineralisation, *Water Res.* 94 (2016) 42–51. doi:10.1016/j.watres.2016.02.043.
- [102] D.A. Ladner, M. Steele, A. Weir, K. Hristovski, P. Westerhoff, Functionalized nanoparticle interactions with polymeric membranes, *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 288–295. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.051.
- [103] P. Wang, T.-T. Lim, Membrane vis-LED photoreactor for simultaneous penicillin G degradation and TiO<sub>2</sub> separation, *Water Res.* 46 (2012) 1825–1837. doi:10.1016/j.watres.2011.12.057.
- [104] K.W. Trzaskus, A. Zdeb, W.M. de Vos, A. Kemperman, K. Nijmeijer, Fouling behavior during microfiltration of silica nanoparticles and polymeric stabilizers, *J. Membr. Sci.* 505 (2016) 205–215. doi:10.1016/j.memsci.2016.01.032.
- [105] K.W. Trzaskus, A.J.B. Kemperman, D.C. Nijmeijer, Fouling Behavior of Silver Nanoparticles During Membrane Filtration, *Procedia Eng.* 44 (2012) 2096–2097. doi:10.1016/j.proeng.2012.09.058.
- [106] H. Guo, Y. Wyart, J. Perot, F. Nauleau, P. Moulin, Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment: A review, *Water Res.* 44 (2010) 41–57. doi:10.1016/j.watres.2009.09.032.
- [107] N. Wu, Y. Wyart, L. Siozade, G. Georges, P. Moulin, Characterization of ultrafiltration membranes fouled by quantum dots by confocal laser scanning microscopy, *J. Membr. Sci.* 470 (2014) 40–51. doi:10.1016/j.memsci.2014.07.001.
- [108] D. Jassby, S.-R. Chae, Z. Hendren, M. Wiesner, Membrane filtration of fullerene nanoparticle suspensions: Effects of derivatization, pressure, electrolyte species and concentration, *J. Colloid Interface Sci.* 346 (2010) 296–302. doi:10.1016/j.jcis.2010.03.029.
- [109] Surawanvijit, S, Kim, M, Cohen, Y, Analysis of membrane filtration efficiency for the removal of metal oxide nanoparticles from aqueous nanoparticle suspension with feed coagulation pretreatment, *NSTI - Nanotech 2010.* 3 (2010).
- [110] V. Serrão Sousa, M. Ribau Teixeira, Silver nanoparticles separation from the water using nanofiltration membranes: The role of mono- divalent salts and NOM, *Sep. Purif. Technol.* 149 (2015) 165–173. doi:10.1016/j.seppur.2015.05.036.
- [111] Y.-L. Ji, W.-J. Qian, Y.-W. Yu, Q.-F. An, L.-F. Liu, Y. Zhou, C.-J. Gao, Recent developments in nanofiltration membranes based on nanomaterials, *Chin. J. Chem. Eng.* (2017). doi:10.1016/j.cjche.2017.04.014.

- [112] S. Nakao, Determination of pore size and pore size distribution, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 131–165. doi:10.1016/0376-7388(94)00128-6.
- [113] J.M. Sanz, R. Peinador, J.I. Calvo, A. Hernández, A. Bottino, G. Capannelli, Characterization of UF membranes by liquid–liquid displacement porosimetry, *Desalination*. 245 (2009) 546–553. doi:10.1016/j.desal.2009.02.019.
- [114] C. Causserand, G. Pierre, S. Rapenne, J.-C. Schrotter, P. Sauvade, O. Lorain, Characterization of ultrafiltration membranes by tracer’s retention: Comparison of methods sensitivity and reproducibility, *Desalination*. 250 (2010) 767–772. doi:10.1016/j.desal.2008.11.038.
- [115] M. Bakhshayeshi, D.M. Kanani, A. Mehta, R. van Reis, R. Kuriyel, N. Jackson, A.L. Zydney, Dextran sieving test for characterization of virus filtration membranes, *J. Membr. Sci.* 379 (2011) 239–248. doi:10.1016/j.memsci.2011.05.067.
- [116] C. Zhao, X. Zhou, Y. Yue, Determination of pore size and pore size distribution on the surface of hollow-fiber filtration membranes: a review of methods, *Desalination*. 129 (2000) 107–123. doi:10.1016/S0011-9164(00)00054-0.
- [117] C. Causserand, Filtration membranaire (OI, NF, UF): Caractérisation des membranes, *Tech. Ing. Technol. Eau.* 2 (2006). <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=21728672> (accessed February 5, 2015).
- [118] M. Marroquin, T. Bruce, J. Pellegrino, S.R. Wickramasinghe, S.M. Husson, Characterization of asymmetry in microporous membranes by cross-sectional confocal laser scanning microscopy, *J. Membr. Sci.* 379 (2011) 504–515. doi:10.1016/j.memsci.2011.06.024.
- [119] S. Shao, H. Liang, F. Qu, H. Yu, K. Li, G. Li, Fluorescent natural organic matter fractions responsible for ultrafiltration membrane fouling: Identification by adsorption pretreatment coupled with parallel factor analysis of excitation–emission matrices, *J. Membr. Sci.* 464 (2014) 33–42. doi:10.1016/j.memsci.2014.03.071.
- [120] M.A. Snyder, D.G. Vlachos, V. Nikolakis, Quantitative analysis of membrane morphology, microstructure, and polycrystallinity via laser scanning confocal microscopy: Application to NaX zeolite membranes, *J. Membr. Sci.* 290 (2007) 1–18. doi:10.1016/j.memsci.2006.12.009.
- [121] M. Ferrando, A. Růžek, M. Zator, F. López, C. Güell, An approach to membrane fouling characterization by confocal scanning laser microscopy, *J. Membr. Sci.* 250 (2005) 283–293. doi:10.1016/j.memsci.2004.10.043.
- [122] S.H. Choi, J. Yang, C. Suh, J. Cho, Use of fluorescent silica particles for checking the integrity of microfiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 367 (2011) 306–313. doi:10.1016/j.memsci.2010.11.015.
- [123] F.W. Pontius, G.L. Amy, M.T. Hernandez, Fluorescent microspheres as virion surrogates in low-pressure membrane studies, *J. Membr. Sci.* 335 (2009) 43–50. doi:10.1016/j.memsci.2009.02.026.
- [124] J.I. Calvo, P. Prádanos, A. Hernández, W.R. Bowen, N. Hilal, R.W. Lovitt, P.M. Williams, Bulk and surface characterization of composite UF membranes Atomic force microscopy, gas adsorption-desorption and liquid displacement techniques, *J. Membr. Sci.* 128 (1997) 7–21. doi:10.1016/S0376-7388(96)00304-3.
- [125] R. Naim, K.C. Khulbe, A.F. Ismail, T. Matsuura, Characterization of PVDF hollow fiber membrane for CO<sub>2</sub> stripping by atomic force microscopy analysis, *Sep. Purif. Technol.* 109 (2013) 98–106. doi:10.1016/j.seppur.2013.02.036.
- [126] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N.A. Darwish, A.W. Mohammad, Characterisation of nanofiltration membranes using atomic force microscopy, *Desalination*. 177 (2005) 187–199. doi:10.1016/j.desal.2004.12.008.

- [127] Y. Wyart, S. Nitsche, D. Chaudanson, K. Glucina, P. Moulin, The use of HRSEM to characterize new and aged membranes in drinking water production, *Membr. Water Treat.* 2 (2011) 251–266. doi:10.12989/mwt.2011.2.4.251.
- [128] S.Z. Abdullah, P.R. Bérubé, D.J. Horne, SEM imaging of membranes: Importance of sample preparation and imaging parameters, *J. Membr. Sci.* 463 (2014) 113–125. doi:10.1016/j.memsci.2014.03.048.
- [129] J.-J. Qin, F.-S. Wong, Hypochlorite treatment of hydrophilic hollow fiber ultrafiltration membranes for high fluxes, *Desalination.* 146 (2002) 307–309. doi:10.1016/S0011-9164(02)00497-6.
- [130] J.-J. Qin, F.-S. Wong, Y. Li, Y.-T. Liu, A high flux ultrafiltration membrane spun from PSU/PVP (K90)/DMF/1,2-propanediol, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 139–147. doi:10.1016/S0376-7388(02)00415-5.
- [131] G. Bonilla, M. Tsapatsis, D.G. Vlachos, G. Xomeritakis, Fluorescence confocal optical microscopy imaging of the grain boundary structure of zeolite MFI membranes made by secondary (seeded) growth, *J. Membr. Sci.* 182 (2001) 103–109. doi:10.1016/S0376-7388(00)00549-4.
- [132] C. Charcosset, J.-C. Bernengo, Comparison of microporous membrane morphologies using confocal scanning laser microscopy, *J. Membr. Sci.* 168 (2000) 53–62. doi:10.1016/S0376-7388(99)00299-9.
- [133] J.-C. Remigy, S. Desclaux, Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules, *Tech. Ing. Technol. Eau.* (2007).
- [134] C. Charcosset, A. Cherfi, J.-C. Bernengo, Characterization of microporous membrane morphology using confocal scanning laser microscopy, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 5351–5358. doi:10.1016/S0009-2509(00)00151-2.
- [135] L. Yan, L. Hui, S. Xianda, L. Jianghong, Y. Shuili, Confocal laser scanning microscope analysis of organic–inorganic microporous membranes, *Desalination.* 217 (2007) 203–211. doi:10.1016/j.desal.2007.02.013.
- [136] P. Mulherkar, R. van Reis, Flex test: a fluorescent dextran test for UF membrane characterization, *J. Membr. Sci.* 236 (2004) 171–182. doi:10.1016/j.memsci.2004.02.022.
- [137] Z. Yang, Z. Wang, X. Yao, X. Chen, Y. Wang, Responsive, fluorescent micellar nanospheres of amphiphilic block copolymers for the characterization of membrane pores, *J. Membr. Sci.* 441 (2013) 9–17. doi:10.1016/j.memsci.2013.04.002.
- [138] Y. Hao, C. Liang, A. Moriya, H. Matsuyama, T. Maruyama, Visualization of Protein Fouling inside a Hollow Fiber Ultrafiltration Membrane by Fluorescent Microscopy, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 14850–14858. doi:10.1021/ie302111w.
- [139] A. Aouni, C. Fersi, B. Cuartas-Urbe, A. Bes-Piá, M.I. Alcaina-Miranda, M. Dhabbi, Study of membrane fouling using synthetic model solutions in UF and NF processes, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 192–200. doi:10.1016/j.cej.2011.09.093.
- [140] M.F.R. Zuthi, H.H. Ngo, W.S. Guo, J.X. Li, S.Q. Xia, Z.Q. Zhang, New proposed conceptual mathematical models for biomass viability and membrane fouling of membrane bioreactor, *Bioresour. Technol.* 142 (2013) 737–740. doi:10.1016/j.biortech.2013.05.115.
- [141] W. Zhang, L. Ding, Investigation of membrane fouling mechanisms using blocking models in the case of shear-enhanced ultrafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 141 (2015) 160–169. doi:10.1016/j.seppur.2014.11.041.
- [142] M.-J. Corbatón-Báguena, S. Álvarez-Blanco, M.-C. Vincent-Vela, Fouling mechanisms of ultrafiltration membranes fouled with whey model solutions, *Desalination.* 360 (2015) 87–96. doi:10.1016/j.desal.2015.01.019.

- [143] K. Xiao, Y. Shen, X. Huang, An analytical model for membrane fouling evolution associated with gel layer growth during constant pressure stirred dead-end filtration, *J. Membr. Sci.* 427 (2013) 139–149. doi:10.1016/j.memsci.2012.09.049.
- [144] A. Kola, Y. Ye, A. Ho, P. Le-Clech, V. Chen, Application of low frequency transverse vibration on fouling limitation in submerged hollow fibre membranes, *J. Membr. Sci.* 409–410 (2012) 54–65. doi:10.1016/j.memsci.2012.03.017.
- [145] J. Wu, P. Le-Clech, R.M. Stuetz, A.G. Fane, V. Chen, Novel filtration mode for fouling limitation in membrane bioreactors, *Water Res.* 42 (2008) 3677–3684. doi:10.1016/j.watres.2008.06.004.
- [146] B. Ma, C. Hu, X. Wang, Y. Xie, W.A. Jefferson, H. Liu, J. Qu, Effect of aluminum speciation on ultrafiltration membrane fouling by low dose aluminum coagulation with bovine serum albumin (BSA), *J. Membr. Sci.* 492 (2015) 88–94. doi:10.1016/j.memsci.2015.05.043.
- [147] J.-S. Lee, I.-S. Chang, Membrane fouling control and sludge solubilization using high voltage impulse (HVI) electric fields, *Process Biochem.* 49 (2014) 858–862. doi:10.1016/j.procbio.2014.03.001.
- [148] C. Sun, L. Fiksdal, A. Hanssen-Bauer, M.B. Rye, T. Leiknes, Characterization of membrane biofouling at different operating conditions (flux) in drinking water treatment using confocal laser scanning microscopy (CLSM) and image analysis, *J. Membr. Sci.* 382 (2011) 194–201. doi:10.1016/j.memsci.2011.08.010.
- [149] D. Spettmann, S. Eppmann, H.-C. Flemming, J. Wingender, Visualization of membrane cleaning using confocal laser scanning microscopy, *Desalination.* 224 (2008) 195–200. doi:10.1016/j.desal.2007.04.087.
- [150] A. Bjørkøy, L. Fiksdal, Characterization of biofouling on hollow fiber membranes using confocal laser scanning microscopy and image analysis, *Desalination.* 245 (2009) 474–484. doi:10.1016/j.desal.2009.02.011.
- [151] M. Zator, M. Ferrando, F. López, C. Güell, Membrane fouling characterization by confocal microscopy during filtration of BSA/dextran mixtures, *J. Membr. Sci.* 301 (2007) 57–66. doi:10.1016/j.memsci.2007.05.038.
- [152] L. Vanysacker, P. Declerck, I. Vankelecom, Development of a high throughput cross-flow filtration system for detailed investigation of fouling processes, *J. Membr. Sci.* 442 (2013) 168–176. doi:10.1016/j.memsci.2013.04.033.
- [153] M. Marroquin, A. Vu, T. Bruce, R. Powell, S.R. Wickramasinghe, S.M. Husson, Location and quantification of biological foulants in a wet membrane structure by cross-sectional confocal laser scanning microscopy, *J. Membr. Sci.* 453 (2014) 282–291. doi:10.1016/j.memsci.2013.11.011.
- [154] C. Henry, J.A. Brant, Mechanistic analysis of microfiltration membrane fouling by buckminsterfullerene (C60) nanoparticles, *J. Membr. Sci.* 415–416 (2012) 546–557. doi:10.1016/j.memsci.2012.05.042.
- [155] M. Zator, J. Warczok, M. Ferrando, F. López, C. Güell, Chemical cleaning of polycarbonate membranes fouled by BSA/dextran mixtures, *J. Membr. Sci.* 327 (2009) 59–68. doi:10.1016/j.memsci.2008.11.006.
- [156] G. Cano, P. Steinle, J.V. Daurelle, Y. Wyart, K. Glucina, D. Bourdiol, P. Moulin, Determination of pressure and velocity fields in ultrafiltration membrane modules used in drinking water production, *J. Membr. Sci.* 431 (2013) 221–232. doi:10.1016/j.memsci.2012.11.082.
- [157] G. Cano, P. Steinle, J.V. Daurelle, Y. Wyart, K. Glucina, D. Bourdiol, P. Moulin, Pressure fields in an industrial UF module: effect of backwash, *Desalination Water Treat.* 51 (2013) 4907–4913. doi:10.1080/19443994.2013.795255.

- [158] S. Rodríguez-Puente, J. Linacero-Blanco, A. Guasch, A simple and effective calibration method to determine the accuracy of liquid-handling nano-dispenser devices, *Acta Crystallograph. Sect. F Struct. Biol. Cryst. Commun.* 69 (2013) 336–341. doi:10.1107/S1744309113000791.
- [159] S. Arenillas, M. Drouin, E. Monnin, P. Moulin, Glycerin Removal from Ultrafiltration Flat Sheet Membranes by Filtration and Soaking, *J. Membr. Sci. Res.* 3 (2017) 102–108. doi:10.22079/jmsr.2016.23080.
- [160] Y. El Rayess, C. Albasi, P. Bacchin, P. Taillandier, M. Mietton-Peuchot, A. Devatine, Analysis of membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 16 (2012) 398–408. doi:10.1016/j.ifset.2012.09.002.
- [161] S. Chellam, W. Xu, Blocking laws analysis of dead-end constant flux microfiltration of compressible cakes, *J. Colloid Interface Sci.* 301 (2006) 248–257. doi:10.1016/j.jcis.2006.04.064.
- [162] Chellam Shankararaman, Jacangelo Joseph G., Existence of Critical Recovery and Impacts of Operational Mode on Potable Water Microfiltration, *J. Environ. Eng.* 124 (1998) 1211–1219. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:12(1211).
- [163] R. Moll, D. Veyret, F. Charbit, P. Moulin, Dean vortices applied to membrane process: Part I. Experimental approach, *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 307–320. doi:10.1016/j.memsci.2006.11.030.
- [164] V.V. Tarabara, I. Koyuncu, M.R. Wiesner, Effect of hydrodynamics and solution ionic strength on permeate flux in cross-flow filtration: direct experimental observation of filter cake cross-sections, *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 65–78. doi:10.1016/j.memsci.2004.04.030.
- [165] F. d'Orlyé, Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques, anioniques et cationiques: distribution de taille, densité de charge et coefficient de diffusion collectif, *Chimie ParisTech*, 2008. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00004679/> (accessed August 24, 2017).





## **Caractérisation du colmatage des membranes d'ultrafiltration de production d'eau potable par des nanoparticules fluorescentes**

La production et l'utilisation croissante des nanomatériaux et nanoparticules (NP) dans de nombreux secteurs d'activité conduisent inévitablement à un relargage de NP dans l'environnement et notamment dans les eaux devenant ainsi une pollution émergente dans le schéma de la production d'eau potable. Les membranes d'ultrafiltration (UF) semblent présenter un réel potentiel de rétention envers les NP du fait de leur taille de pores proche de 20 nm. La filtration de NP fluorescentes de diamètre 100, 10 et 1,5 nm en suspensions, seules ou en mélange, a été étudiée. Les tailles des NP ainsi sélectionnées permettent de travailler avec des dimensions plus grande, plus petite et du même ordre de grandeur que la taille des pores. L'influence des conditions opératoires, à travers la variation de la pression transmembranaire (PTM) et du facteur de concentration volumique (FCV) sur la rétention et la récupération des NP a été traitée par plan d'expériences. La considération de la concentration des flux de la filtration en nombre de NP, notamment grâce à l'utilisation d'un Nanosight NS300, a permis d'estimer le nombre de NP bloquées sur et/ou dans la membrane. Une méthodologie précise et fiable permettant la localisation de ces NP bloquées a été consolidée par une précision de mesure plus importante grâce à une caractérisation multi-échelle. Des profils de pénétration des NP fluorescentes dans la membrane ont été ainsi réalisés grâce à une imagerie au Microscope Confocal à Balayage Laser (MCBL). L'application des modèles de colmatage aux données expérimentales a montré une bonne adéquation avec la localisation microscopique des NP et les résultats expérimentaux obtenus. L'influence des conditions opératoires, de la présence de sel et/ou de la polydispersité de la suspension d'alimentation sur l'établissement et la localisation du colmatage a pu être déterminée.

**Mots clés :** Ultrafiltration, nanoparticule, fluorescence, colmatage, caractérisation, eau

## **Characterization of ultrafiltration membrane fouling by fluorescent nanoparticles applied to drinking water production**

The increasing use of nanotechnologies and nanoparticles (NPs) in many sectors of activities leads to their inevitable discharge in the environment and thus in water. The properties and the toxicity of these NP are still unclear, so that this new pollution have to be considered in drinking water treatment plant. Ultrafiltration (UF) membranes, which have nanometric pore size, present a great potential for NP retention. The mass transport through the UF membrane of fluorescent NP, with size of 100, 10 and 1.5 nm, has been studied. The influence of operating conditions (transmembrane pressure, volumetric concentration factor) have been treated by experimental design. Consideration of the NP concentration in number in each flux thanks to a Nanosight NS300, allowed to estimate the number of NPs blocked on and/or into the membrane. An accurate and reliable methodology allowed the localization of the fouling by Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM). Application of fouling models to experimental data showed good agreement with microscopic NP location. The influence of the operating conditions, the salinity and/or the polydispersity of the feed suspension on the fouling establishment and fouling profile has been studied.

**Keywords :** Ultrafiltration, nanoparticles, fluorescence, fouling, characterization, water