THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE D'INGÉNIEURS DE POITIERS
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École Doctorale : Chimie Écologie Géosciences Agrosciences « *Théodore Monod* »

Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale et industrielle & Chimie des matériaux

Présentée par :

Jeannette CHOKKI
Maître ès sciences

****

Vulnérabilité du procédé couplant charbon actif en poudre et ultrafiltration : Vieillissement des membranes et rétention de composés organiques polaires

****

Directeurs de thèse : Hervé GALLARD et Benoit TEYCHENÉ

****

Soutenue le 2 avril 2019 devant la Commission d'Examen

****

JURY

Rapporteurs :	CAUSSERAND Christel, Professeur, Université Toulouse 3 Paul Sabatier
	RABILLER-BAUDRY Murielle, Professeur, Université de Rennes 1
Examinateurs :	DARRACQ Guillaume, Ingénieur R&D, Eau de Paris
	KARPEL VEL LEITNER Nathalie, Directrice de recherches CNRS
Directeurs de thèse :	GALLARD Hervé, Professeur, Université de Poitiers
	TEYCHENÉ Benoit, Maître de conférences, Université de Poitiers

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe E-BiCOM (Eaux, Biomarqueurs, Contaminants Organiques, Milieux) de l'Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (UMR CNRS 7285, Université de Poitiers) et la société Eau de Paris.

Je tiens à remercier, en premier lieu, la société Eau de Paris, qui m'a proposée cette thèse et en a assuré le financement. En particulier, je souhaite saluer l'accueil, le soutien, la disponibilité et l'encadrement de Guillaume Darracq, Ingénieur R&D, Jean Baron, Directeur Adjoint (DRDQE) et Michel Joyeux, ex-Directeur R&D.

Je remercie également mes directeurs de thèse, Hervé Gallard, Professeur à l'Université de Poitiers et Benoit Teychené, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers pour leur disponibilité, leur aide et leurs conseils, ainsi que Sabine Petit et Yannick Pouilloux, respectivement, ex-directrice et directeur de l'Institut de m'avoir accueillie au sein de l'Institut.

J'exprime ma gratitude au jury, qui a accepté d'évaluer mon travail, notamment Christel Causserand, Professeur de l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Murielle Rabiller-Baudry, Professeur de l'Université de Rennes 1 et Nathalie Karpel Vel Leitner, Directrice de recherches CNRS de l'Université de Poitiers.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui ont travaillé avec moi sur les différentes parties de mon projet de thèse, Olivier Lorain, Sébastien Marcellino, Lucie Laulhé et Maxime Zevaco de la société Polymem ; Anthony Szymczyk et Patrick Loulergue de l'Université de Rennes ; Peter Pölt et Manfred Nachtnebel de l'Université de Graz (Autriche) ; tous les acteurs du projet européen PROMOTE spécialement Thorsten Reemtsma, Urs Berger, José Benito Quintana, Hans Peter Arp, Michael Neumann et Pim de Voogt.

Merci à toutes les personnes que j'ai sollicitées pour effectuer de nombreuses analyses (ATR-FTIR, LC/HRMS, MEB, …) au sein de l'IC2MP : Nadia G., Arnaud, Sylvie et Julie R. Je remercie tous les membres de l'équipe E1 et de la PFE : Bertrand, Jérôme, Leslie, Béatrice, Audrey, Dimitri, Florence B., Florence P., Joseph, Virginie, Cristina, Maud, Élodie, Quentin, Alexis, Marie, Hiba, Maha, Alex, Olha, Anette, Layla, Thomas, Laurie, Balkis, Jocelina, Laurence, Feng et bien sûr la Team Tea (best team et bureau ever !!!) : Flo, Juju et Soso.

Merci à toutes les personnes que j'ai sollicitées au sein des équipes Chimie miné. et Chimie o. d'Eau de Paris (merci en particulier pour les nombreuses bouteilles d'Évian taxées !!!) : Damien, Delphine, Élodie D., Élodie M., Émile, Marie, Quentin, Séverine, Uthaya, Élodie R. Fabienne, Monzer, Thierry,

Véronique. Je remercie tous les membres de la DRDQE pour leur bonne humeur, les discussions dans l'atelier lors de la gestion des pilotes, les running et pour leur aide dans divers domaines : Catherine, Claudine, Aziz, Brigitte, Flavien, Giovanni, Max, Hervé B.-D., Louis (yep désormais mon sourire peut signifier que je suis la plus heureuse !), Mano, Marina, Michel B., Mickael, Nadia M., Constant, Dorothée, Gaëlle, Johanna, Nathalie, Sabrina, Sandra, Pascale, Pascale S., Mathilda, Laurent, Élise, Prunelle, Héberte, Marion, Sébastien, Sophie, Guillaume C., Patrick, Jacques, Xavier, Imad, Hervé M., Cédric, Antoine, Marie N., Carole et tous les pot'eau de manière générale ainsi je n'oublierai personne !

Merci à tous mes amis de Saint-Lau, les JP, mes Potentiels, mes Potagers, Morning Star, D'sV (dont Vir et Juju) et bien sûr les meilleures Nath, So, San, Wan et Cel et à toutes les personnes que j'aurais pu oublier.

Et enfin je remercie toute ma famille, pour tout le soutien apporté, surtout vers la fin (Dieu merci, j'y suis arrivée !!!), vous connaissez le secret !

À toi Papa qui souhaitait qu'il y ait un docteur, un ingénieur et un avocat dans la famille…

À toi Anne, qui la première a cru en moi chez Eau de Paris.

À Toi, le seul et l'unique sans qui je ne peux rien, je t'aime !

Table des matières

Liste des figures ..... **viii**
Liste des tableaux ..... **xiii**
Abréviations ..... **xv**
Introduction **1**
Chapitre 1 Synthèse bibliographique **4**
I.1 Le procédé hybride d'adsorption sur charbon actif couplé à l'ultrafiltration 4
I.1.1 Généralités sur les procédés hybrides membranaires (PHM) 4
I.1.2 Efficacité du procédé PHM (CAP/UF ou CAP-UF) 6
I.2 Colmatage membranaire dans les procédés CAP/UF 7
I.2.1 Colmatage lié à la matière organique naturelle (MON) 7
I.2.2 Phénomènes de colmatage dans les procédés PHM. 9
I.3 Lavage des membranes et vieillissement membranaire 10
I.3.1 Impact des solutions acides et basiques sur la dégradation des matériaux membranaires 11
I.3.2 Impact des solutions chlorées sur la dégradation des matériaux membranaires 12
I.3.3 Mécanismes de dégradation suite à la chloration des membranes 32
I.4 Rétention de micropolluants émergents 42
I.4.1 Les micropolluants 42
I.4.2 Présence des micropolluants dans les milieux aquatiques 42
I.4.3 Les PMOCs, de nouveaux micropolluants 43
I.4.4 L'adsorption sur charbon actif 46
I.4.5 Nanofiltration et osmose inverse 48
I.4.6 Influence de différents paramètres 52
I.5 Conclusions et objectifs des travaux 57
Chapitre 2 Matériel et méthodes **59**
II.1 Étude du vieillissement membranaire et de son impact sur les performances de filtration . 59
II.1.1 Critères de sélections et choix des membranes 59
II.1.2 Simulations du vieillissement 61
II.1.3 Evaluation des performances de filtration 66
II.1.4 Caractérisation des matériaux membranaires 75
II.2 Étude de l'élimination des composés organiques mobiles et polaires (PMOCs) 80
II.2.1 Adsorption sur charbon actif en poudre de composés organiques polaires en mélange. 80
II.2.2 Adsorption individuelle sur charbon actif en poudre de neuf PMOCs 81
II.2.3 Rétention par membrane d'osmose inverse et nanofiltration 83
II.2.4 Analyse des PMOCs par chromatographie en phase liquide et spectrométrie de masse 86

II.2.5 Limites de détection et de quantification des composés organiques polaire par LC/HRMS 87

Chapitre 3 Étude de l'impact de l'exposition au chlore sur une membrane en PES/PVP 92

III.1 Étude des modifications des performances de la membrane A 93

III.1.1 Influence des conditions opératoires sur la perméabilité 93

III.1.2 Impacts de la chloration sur les performances de la membrane 98

III.2 Étude des modifications physico-chimiques des matériaux membranaires à la suite d'une exposition au chlore à pH 7,5 101

III.2.1 Caractérisation macroscopique du matériau membranaire par MEB 101

III.2.2 Distribution de taille de pores par porométrie liquide-liquide 102

III.2.3 Caractérisation des modifications chimiques des matériaux membranaires : ATR-FTIR 103

III.2.4 Spectroscopie IR bidimensionnelle – analyse de corrélation (2DCoS) 106

III.2.5 Caractérisation par couplage microscopie – spectroscopie : cartographie ATR-FTIR 110

III.2.6 Analyses thermiques (ATG/DSC) 112

III.2.7 Évolution du potentiel zêta apparent 114

III.3 Étude du mécanisme de dégradation membranaire induite par le chlore 116

III.3.1 Évaluation du rôle des radicaux hydroxyles dans la dégradation membranaire : utilisation d'une sonde moléculaire (pCBA) 116

III.3.2 Impact du fer sur les performances industrielles et les modifications physico-chimiques des matériaux membranaires 118

III.3.3 Évaluation du rôle du fer dans le mécanisme de dégradation des membranes 121

III.3.4 Discussion sur le concept de dose d'exposition (Ct) 125

III.3.5 Modélisation du vieillissement avec une concentration en chlore libre constante et des durées d'exposition différentes 129

III.3.6 Modélisation du vieillissement avec des concentrations en chlore libre différentes et une durée d'exposition constante 131

III.4 Conclusions 135

Chapitre 4 Étude comparative de l'impact de l'exposition au chlore sur différentes membranes commerciales 137

IV.1 Étude des modifications physico-chimiques des matériaux membranaires 137

IV.1.1 Caractérisation des modifications chimiques des matériaux membranaires par ATR-FTIR 137

IV.1.2 Caractérisation des modifications chimiques des matériaux membranaires par analyses thermiques par ATG/DSC 140

IV.2 Étude des modifications des performances des membranes 145

IV.2.1 Modifications des performances hydrauliques : perméabilité 145

IV.2.2 Impact sur la productivité des membranes : colmatage 149

IV.2.3 Impact sur la sélectivité des membranes : rétention de suspensions virales 156

IV.3 Conclusions 162
Chapitre 5 Évaluation de l'élimination de composés organiques polaires 165
V.1 Élimination des PMOCs par adsorption sur CAP 166
V.1.1 Évaluation de la rétention des PMOCs en mélange par adsorption sur CAP 166
V.1.2 Évaluation de l'adsorption individuelle de neuf PMOCs par du CAP 170
V.2 Rétention des PMOCs par nanofiltration et osmose inverse 178
V.2.1 Comparaison de l'évolution de la concentration en PMOCs dans l'alimentation lors des filtrations par les membranes NF90 et BW30 à 8 bar 178
V.2.2 Influence de la pression sur la rétention des PMOCs par la membrane NF90 183
V.2.3 Influence de la pression sur la rétention des PMOCs par la membrane BW30 186
V.3 Conclusions 192
Conclusions 193
Perspectives 197
Références 199
Annexes 219

Liste des figures

Figure 1 : Représentation schématique de 3 configurations de procédés hybrides membranaires. (a) En prétraitement (CAP/UF): le contacteur de CA est placé en amont de l'étape de séparation membranaire. (b) En système immergé (CAP-UF): les modules membranaires sont intégrés dans la bâche de CA. (c) Pour l'affinage des eaux (UF/CAP), le CA est positionné en aval de l'étape membranaire. Images issues de Stoquart et al., (2012). 5

Figure 2 : Positions caractéristiques des fluorophores susceptibles d'être présents dans une eau de surface, souterraine ou en cours de traitement. Image adaptée de Hudson et al., (2008). 8

Figure 3 : Fractions de la MON - Chromatogramme obtenu avec détection par chromatographie en phase liquide et carbone organique (LC-OCD) Image adaptée de Schrotter et al., (2010). 8

Figure 4 : Motif des polymères organiques PSU (a), PES (b), PVDF (c) et PVP (d) 10

Figure 5 : Répartition des espèces du chlore en fonction du pH en milieux aqueux. Image issue de Deborde et von Gunten, (2008) 12

Figure 6 : Lien entre performances, propriétés physico-chimiques des membranes et les outils analytiques pour la caractérisation (schéma adapté de Robinson et al., (2016) en fonction de l'orientation souhaitée des travaux et des outils sélectionnés). 14

Figure 7 : Principe de la spectroscopie de corrélation 2D adapté de Park et al., (2015) 23

Figure 8 : Cartographies de membranes planes en PES/PVP, membrane neuve (a), membranes exposées au chlore à pH 9 à 167 (b) et 1250 mg.h.L^{-1}(c). La PVP est localisée essentiellement au niveau de la surface active (côté gauche des images). Images extraites de Nachtnebel et al., (2016) 24

Figure 9 : Cartographies de membranes planes en PES/PVP, membrane neuve (a et b), membranes exposées au chlore à pH 8 à 4000 mg.h.L^{-1}(c et d). La PVP est localisée essentiellement au niveau de la surface active (côté droit des images). Images extraites de Kourde-Hanafi et al., (2017) 25

Figure 10 : Observation au FE-SEM de membranes en PES exposées au chlore à pH 9 à 417 mg.h.L^{-1} (a) et 1042 mg.h.L^{-1} (b). Images issues de Yadav et al., (2009) 29

Figure 11 : Observation au FE-SEM de membranes exposées au chlore à pH 10-10,5 à 200 000 mg.h.L^{-1} : PSU/PVP neuve (a), PSU/PVP vieillie (b), PVDF/PVP neuve (c) et PVDF/PVP vieillie (d). Images extraites de Gao et al., (2019) 30

Figure 12 : Observation au MEB de membranes en PVDF/PVP. Les membranes NP1 et NP5 sont constituées de 12% de PVDF et respectivement de 0 et 4% de PVP. Les membranes PT0 et PT2 sont composées de 14% de PVDF et de 3% de PVP. La membrane PT2 a subi une exposition au chlore de 8000 mg.h.L^{-1}. Images extraites de Marbelia et al., (2019) 30

Figure 13 : Proposition de localisation des ruptures de chaînes pour le PSU (Gaudichet-Maurin et Thominette, 2006). Image issue de Causserand et al., (2008). 33

Figure 14 : Proposition de mécanisme radicalaire proposé par Gaudichet-Maurin et Thominette, (2006) pour l'oxydation et la rupture de chaine du PSU au niveau du groupement isopropyle. Image issue de Prulho, (2013). 33

Figure 15 : Proposition de mécanisme radicalaire proposé par Gaudichet-Maurin et Thominette, (2006) pour la rupture de chaine du PSU au niveau du groupement sulfone. Image issue de Prulho, (2013). 34

Figure 16 : Proposition de mécanisme par action directe de HOCl sur le PES (Arkhangelsky et al., 2007). Image issue et adaptée de Arkhangelsky et al., (2007). 34

Figure 17 : Proposition de mécanisme par action directe de HOCl sur le PES (Yadav et al., 2009). Exposition des membranes en PES/PVP à 416 et 1042 mg.h.L $^{-1}$ à pH 9 et 12. Image issue et adaptée de Yadav et al., (2009). 35
Figure 18 : Proposition de mécanisme radicalaire pour justifier la dégradation du PES (Prulho et al., 2013). Image issue de Prulho et al., (2013). 35
Figure 19 : Proposition de mécanisme de dégradation du PVDF en milieu alcalin (Ross et al., 2000). Image issue de Zhang et al., (2006). 36
Figure 20: Proposition de mécanisme radicalaire de rupture de chaîne de la PVP par Wienk et al., (1995). Image issue de Prulho et al., (2013). 36
Figure 21: Proposition de mécanisme réactionnel par voie moléculaire décrivant l'ouverture du cycle de la PVP par Wienk et al., (1995). Image issue de Prulho et al., (2013). 37
Figure 22 : Proposition de mécanisme radicalaire conduisant à la formation de succinimide par Prulho et al., (2013). Image issue de Prulho et al., (2013). 37
Figure 23 : Proposition de mécanisme pour l'ouverture du succinimide par Hassouna et al., (2009). Image issue de Prulho et al., (2013). 38
Figure 24 : Proposition de mécanisme réactionnelle de formation de la N-chloro-pyrrolidone avec HOCl par Pastoriza et al., (2016). Image issue et adaptée de Pastoriza et al., (2015). 39
Figure 25 : Classification des PMOCs suivant les classes de priorité (1-6) en fonction de leur fréquence de détection et de leur degré de considération en tant que polluants environnementaux de l'eau. Image issue de Schulze et al., (2009) 44
Figure 26 : Processus de sélection des membranes 59
Figure 27 : Schéma du dispositif expérimental du pilote de filtration (interne – externe à gauche et externe- interne à droite). Les flèches bleues indiquent le sens de filtration de la solution de vieillissement et les flèches rouges celui de la solution lors des lavages. P est le capteur de pression et T, le capteur de température. Q_A, P_A, c_A, Q_P, P_P, c_P, Q_R, P_R, et c_R désignent respectivement le débit, la pression et la concentration de l'alimentation, du perméat et du rétentat 62
Figure 28 : Schéma du pilote d'osmose inverse pour l'extraction et la concentration de matière organique (→ : vers le milieu naturel) 67
Figure 29 : Dispositif expérimental pour les essais de colmatage en mode interne/externe (a) et externe/interne (b) 70
Figure 30 : Détermination du CFV et de α à partir de la courbe d'évolution de l'inverse de la perméabilité relative par rapport au volume filtré par unité de surface 71
Figure 31 : Schéma du pilote de filtration membranaire(nanofiltration et osmose inverse). P_1 et P_2 sont les capteurs de pression. Q_A, P_A, c_A, Q_P, P_P, c_P, Q_R, P_R, et c_R désignent respectivement le débit, la pression et la concentration de l'alimentation, du perméat et du rétentat 84
Figure 32 : Évolution des perméabilités relatives en fonction de la durée de filtration pour différentes concentrations en chlore (pH 7,5) 94
Figure 33 : Évolution des perméabilités relatives à pH 7,5 avec une concentration de 30 mgCl_2.L^{-1} de chlore libre. 95
Figure 34 : Évolution des perméabilités relatives à pH 7,5 lors de la filtration de solutions chlorées à 30, 60 et 563 mgCl_2.L^{-1} en fonction du paramètre Ct 96
Figure 35 : Impact du pH sur la perméabilité de la membrane en absence et en présence de 30 mgCl_2.L^{-1} 97
Figure 36 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume filtré par la surface membranaire d'une solution de polymère AN911 à 2,5 mg.L $^{-1}$ pour des membranes, neuve et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12,0 98
Figure 37 : Images en microscopie à balayage de différentes zones des membranes neuve et exposée au chlore à pH 7,5 (4500 mgCl_2.h.L^{-1}) 101

Figure 38 : Évolution de la distribution relative de la taille des pores des membranes exposées au chlore à pH 2,0 (a) 7,5(b) et 12 (c) 102
Figure 39 : Spectres FTIR d'une membrane non exposée au chlore et de trois membranes exposées au chlore à pH 2,0, pH 7,5 et pH 12,0, centrés dans la région des nombres d'onde d'intérêt des matériaux membranaires (Ct= 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$) 103
Figure 40 : Spectres FTIR d'une membrane non exposée au chlore et des six membranes exposées au chlore à pH 7,5 (30 $mgCl_2.L^{-1}$ Ct = 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$) 104
Figure 41: Corrélation linéaire entre l'inverse de la perméabilité relative et l'absorbance IR relative de la liaison C=O de la PVP ($\nu_{C=O}$=1650 cm^{-1}). L'absorbance IR relative a été calculée comme le rapport entre l'absorbance IR des membranes exposées au chlore A_{PVP} et l'absorbance IR de la membrane non exposée au chlore A_{PVP0}) 105
Figure 42: Spectres de corrélation 2D synchrone (a) et asynchrone (b) à partir des spectres ATR-FTIR des fibres creuses en PES/PVP exposées au chlore (de 0 à 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$). Les axes x et y correspondent respectivement à ν_1 et ν_2. 108
Figure 43 : Cartographie IR réalisée sur la section transversale des fibres creuses vieillies en fonction de la dose d'exposition au chlore. Images a à g : signal du PES obtenu à 1570 cm^{-1}; Images h à n: signal de la PVP obtenu à 1650 cm^{-1} 110
Figure 44 : Thermogrammes ATG (a) et DSC (b) d'une membrane neuve (Ct 0) et de membranes exposées à des doses de chlore de 2700 et 4500 $mgCl_2.h\ L^{-1}$ 112
Figure 45 : Évolution du potentiel zêta apparent en fonction du pH pour des membranes ayant subi différentes expositions au chlore à pH 7,5 114
Figure 46 : Évolution des perméabilités relatives (a) et de la concentration de la pCBA en solution (b) 117
Figure 47 : Spectre IR de la membrane neuve et de celles exposées au chlore à pH 7,5 et 12,0 en présence ou pas de pCBA 118
Figure 48 : Impact du pH sur la perméabilité membranaire lors d'une exposition au chlore en présence de fer. Les barres d'erreur représentent les écarts types sur trois réplicas. 119
Figure 49 : Spectre IR de la membrane neuve et de celles exposées au chlore (4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$) à pH 2,0, 7,5 et 12,0 en présence ou pas de fer (0,2 $mgFe^{III}.L^{-1}$) 120
Figure 50 : Comparaison de l'évolution de la perméabilité lors de la filtration d'une solution chlorée en présence de fer et avec et sans pCBA à pH 7,5 121
Figure 51 : Spectre IR de membranes neuve et exposées au chlore (4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$) à pH 7,5 en présence de fer (0,2 $mgFe^{III}.L^{-1}$) avec et sans pCBA (5,1 µmol.L^{-1}) 122
Figure 52 : Proposition de propagation des radicaux HO˙ dans les polymères (Mikdam et al., 2017) 123
Figure 53 : Proposition d'interaction entre le fer et la PVP d'après Naseri et al., (2011) 124
Figure 54 : Graphiques d'Avrami pour des expositions allant de 125 à 2700 $mgCl_2.h.L^{-1}$ 129
Figure 55 : Modélisation de l'évolution de la perméabilité au cours d'une exposition au chlore à pH 7,5 à partir de l'équation d'Avrami pour une dose d'exposition maximale de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$(les limites supérieures et inférieures des modèles ont été déterminées à partir de l'écart-type relatif à la dispersion des courbes obtenues pour chaque condition d'exposition) 130
Figure 56 : Modélisation de l'évolution de la perméabilité au cours du vieillissement à pH 7,5 pour des concentrations en chlore libre de 16 $mgCl_2.L^{-1}$ (a), 31 $mgCl_2.L^{-1}$ (b), 63 $mgCl_2.L^{-1}$ (c), 125 $mgCl_2.L^{-1}$ (d), 313 $mgCl_2.L^{-1}$ (e) et 563

$mgCl_2.L^{-1}$ (f) à partir de l'équation d'Avrami pour des doses d'exposition respectives de 125, 250, 500, 1000, 2500 et 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$ 132
Figure 57 : Modélisation de l'évolution de la perméabilité au cours du vieillissement à pH 6 (a) et pH 8 (b) à partir de l'équation d'Avrami-Erofeev pour une dose d'exposition maximale en chlore de 216000 $mgCl_2.h.L^{-1}$ (données provenant de Zhou et al., 2017) 133
Figure 58 : Modélisation de l'évolution de la perméabilité au cours du vieillissement à partir de l'équation d'Avrami-Erofeev. Données provenant de (a) Pellegrin et al., (2013) et (b) Causserand et al., (2015), respectivement, à pH 6 et 8 pour une exposition maximale en chlore de 52500 et 157500 $mgCl_2.h.L^{-1}$ 134
Figure 59 : Spectres FTIR des membranes commerciales non exposées au chlore et exposées au chlore (Ct= 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$) à pH 7,5 et pH 12,0, centrés dans la région des nombres d'onde d'intérêt des matériaux membranaires 139
Figure 60 : Thermogrammes ATG et DSC des différentes membranes commerciales ; membrane neuve en bleu, membrane exposée au chlore à pH 7,5 en jaune et membrane exposée au chlore à pH 12,0 en vert pour des expositions maximales de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$ 142
Figure 61 : Comparaison des perméabilités initiales de six membranes commerciales organiques (les barres d'erreur représentent l'écart-type des perméabilités obtenues lors de la filtration d'eau ultra-pure par différentes membranes neuves, T = 20°C) 145
Figure 62 : Evolution des perméabilités relatives de cinq membranes commerciales lors de la filtration de solutions de chlore (à 30 et 60 $mgCl_2.L^{-1}$) à pH 7,5 (nombre de répétitions n par membrane: A (n=5) ; B (n=4); C (n=3); D (n=3); E (n=3). 146
Figure 63 Comparaison de l'évolution des perméabilités relatives lors de la filtration de solutions de chlore (à 30 et 60 $mgCl_2.L^{-1}$) à pH 12,0 pour cinq membranes commerciales (nombre de répétitions par membrane : A (n=4) ; B (n=4); C (n=3); D (n=3); E (n=3). 147
Figure 64 : Perméabilités relatives finales des cinq membranes commerciales après une exposition au chlore libre à pH 7,5 et à pH 12,0 148
Figure 65 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume spécifique lors de la filtration d'une solution de MONs extraites (COT : 2,5 $mg.L^{-1}$, matrice de dilution : eau MilliQ, T = 25°C, flux : 100 lmh) pour des membranes neuves et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12,0 (a) membrane A ; (b) membrane B ; (c) membrane C ; (d) membrane D ; (e) membrane E 151
Figure 66 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume spécifique lors de la filtration d'une solution de MONs commerciales purifiées (COT : 2,5 $mg.L^{-1}$, matrice de dilution : eau du réseau, T = 25°C, flux : 100 lmh) pour des membranes neuves et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12,0 (a) membrane A ; (b) membrane B ; (c) membrane C ; (d) membrane D ; (e) membrane E 153
Figure 67 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume spécifique lors de la filtration d'une solution de polymère AN911([AN911] = 2,5 $mg.L^{-1}$, matrice de dilution : eau MilliQ, T = 25°C, flux : 100 lmh) pour des membranes neuves et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12,0 (a) membrane A ; (b) membrane B ; (c) membrane C ; (d) membrane D ; (e) membrane E 155
Figure 68 : Augmentation de la perméabilité relative au cours des expositions au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0 pour les cinq membranes commerciales 163
Figure 69 : Diminution du signal de PVP (FTIR) suite aux expositions au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0, pour les différentes membranes 163

Figure 70 : Vitesses de colmatage irréversible lors de la filtration du polymère anionique AN 911 pour les différentes membranes commerciales 164

Figure 71 : Proportions de rétention virale des MS2 par rapport au LRV max observable, pour les cinq membranes commerciales 164

Figure 72 : Adsorption en mélange des PMOCs détectés en mode négatif (a) et positif (b) en fonction de la dose de CAP. La LOQ pour chaque PMOC est représenté par un segment rouge ($C_0 = 10^{-6}$ mol.L^{-1}, matrice : eau du réseau, T=20°C, pH 7,7, agitation : 24h). 167

Figure 73 : Adsorption individuelle des PMOCs répondant en mode positif en fonction de la dose de CAP. La LOQ pour chaque PMOC est représenté par un segment rouge ($C_0 = 10^{-6}$ mol.L^{-1}, matrice : eau déchlorée, T=20°C, pH 7,8, agitation : 48h). 171

Figure 74 : Comparaison des données expérimentales et des isothermes d'adsorption modélisées suivant Freundlich (Rouge), Langmuir (Vert) et Temkin (Bleu) pour la 1,3-di-o-tolylguanidine (a), la 1,3-diphénylguanidine (b), la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (c), l'amétryne (d), le chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (e) et la N,N-diméthylbenzylamine (f) matrice : eau du réseau déchlorée, $C_0 = 10^{-6}$mol.L^{-1}, [CAP]=2 à 50 mg.L^{-1}, agitation 48h, T = 20°C 175

Figure 75 : Comparaison de la concentration des PMOCs dans l'alimentation en début et fin de filtration pour la membrane NF90 à 8 (a), 10 (b) et 15 (c) bar 180

Figure 76 : Comparaison de la concentration des PMOCs dans l'alimentation en début et fin de filtration pour la membrane BW30 à 8 (a), 10 (b) et 15 (c) bar 182

Figure 77 : Comparaison de la concentration des PMOCs dans le perméat après 78,5h de filtration à 8, 10 et 15 bar pour la membrane NF90 183

Figure 78 : Concentration des PMOCs dans le perméat après 78,5h de filtration à 8, 10 et 15 bar pour la membrane BW30 187

Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeurs du volume filtré critique (CFV) et de la vitesse de colmatage irréversible (α) obtenues lors de la filtration de différentes suspensions et solutions par des membranes neuves et usagées. (Ø pas de colmatage irréversible) 17

Tableau 2 : Attribution des bandes des spectres IR aux groupements chimiques pour le PSU et le PES (Pellegrin, 2013) 21

Tableau 3 : Attribution des bandes des spectres IR aux groupements chimiques pour le PVDF (Puspitasari et al., 2010; Mohamadi, 2012) 21

Tableau 4 : Attribution des bandes des spectres IR aux groupements chimiques pour la PVP (Koczkur et al., 2015) 21

Tableau 5 : Attribution des bandes des spectres IR aux groupements chimiques pour le polysuccinimide (PSI)(Chiriac et al., 2011; L. Zhang et al., 2013; Jalalvandi et Shavandi, 2018) 21

Tableau 6 : Diamètre moyen des pores de membranes en PVDF/PVP en fonction de la proportion de PVP et de l'exposition au chlore 31

Tableau 7 : Constantes cinétiques du mécanisme de formation de la N-chloro-pyrrolidone (Pastoriza et al., 2016) 39

Tableau 8 : Constantes cinétiques du mécanisme de formation du N-chloro-succinimide (Pastoriza et al., 2016) 40

Tableau 9 : PMOCs classés dans les catégories de priorité 1 et 2 44

Tableau 10 : Caractéristiques des fibres creuses d'ultrafiltration 60

Tableau 11 : Perméabilités initiales (valeurs moyennes) des mini-modules 62

Tableau 12 : Conditions de vieillissement des membranes pour l'étude de la réactivité des radicaux $HO^{\bullet}$ 66

Tableau 13 : Compositions des eaux utilisées pour les essais de colmatage 68

Tableau 14 Conditions opératoires appliquées pour les essais de colmatage 69

Tableau 15 : Équations des courbes d'étalonnage des trois virus 74

Tableau 16 : Liste des vingt-deux PMOCS 80

Tableau 17 : Paramètres analytiques de l'eau du réseau 81

Tableau 18 : Propriétés des membranes données par le fournisseur 85

Tableau 19 : Paramètres de la chromatographie en phase liquide 86

Tableau 20 : Liste des vingt-deux PMOCS 87

Tableau 21 : Paramètres d'optimisation de la méthode LC/HRMS 88

Tableau 22 : Équations des courbes d'étalonnage, limites de détection et de quantification, temps de rétention des PMOCs en mélange dans trois matrices différentes (eau du réseau, eau MilliQ, eau déchlorée) et en individuel dans l'eau déchlorée, pour les molécules ionisées en mode positif 89

Tableau 23 : Équations des courbes d'étalonnage, limites de détection et de quantification, temps de rétention des PMOCs en mélange dans trois matrices différentes (eau du réseau, eau MilliQ, eau déchlorée), pour les molécules ionisées en mode négatif 90

Tableau 24 : Valeur de LRV pour des rétentions de suspensions virales de membranes exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12,0 100

Tableau 25 : Couples n et k_{obs} obtenus après modélisation de l'évolution de la perméabilité au cours du vieillissement à pH 7,5 133

Tableau 26 : Couples n et k_{obs} obtenus après modélisation des données tirées de la littérature à partir de l'équation d'Avrami 134

Tableau 27 : Pourcentages de la diminution de l'absorbance relative de la bande d'adsorption à 1650 cm^{-1}caractéristique de la PVP des différentes membranes commerciales par rapport à la membrane neuve (erreur expérimentale estimée à 5%) _____ *140*

Tableau 28 : Comparaison de la rétention des bactériophages MS2 en fonction de l'exposition des membranes au chlore _____ *157*

Tableau 29 : Comparaison de la rétention des entérovirus en fonction de l'exposition des membranes au chlore ___ *160*

Tableau 30 : Comparaison de la rétention des adénovirus en fonction de l'exposition des membranes au chlore ___ *161*

Tableau 31 : Propriétés physico-chimiques des PMOCs _____ *168*

Tableau 32 : Test de corrélation de Pearson entre le rendement d'adsorption en mélange des PMOCS et leurs propriétés physico-chimiques pour une concentration en CAP de 15 $mg.L^{-1}$dans l'eau du réseau _____ *169*

Tableau 33 : Test de corrélation entre le rendement d'adsorption en mélange des PMOCS et leurs propriétés physico-chimiques pour une concentration en CAP de 5 $mg.L^{-1}$dans l'eau du réseau _____ *169*

Tableau 34 : Test de corrélation entre le rendement d'adsorption individuelle des PMOCS et leurs propriétés physico-chimiques pour une concentration en CAP de 15 $mg.L^{-1}$dans l'eau déchlorée _____ *172*

Tableau 35 : Paramètres d'adsorption des PMOCs déterminés grâce aux isothermes d'adsorption des modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin – package SorptionAnalysis R-Studio. _____ *173*

Tableau 36 : Test de corrélation entre la constante de Temkin, B et les propriétés physico-chimiques pour la 1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240), la 1,3-diphénylguanidine (m/z 212), la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126), l'amétryne (m/z 228) et la N,N-diméthylbenzylamine (m/z 136) _____ *176*

Tableau 37 : Test de corrélation entre la constante de Temkin, K_0 et les propriétés physico-chimiques pour la 1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240), la 1,3-diphénylguanidine (m/z 212), la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126), l'amétryne (m/z 228) et la N,N-diméthylbenzylamine (m/z 136) _____ *176*

Tableau 38 : Taux de rétention des PMOCS après 78,5h de filtration à 8, 10 et 15 bar pour la membrane NF90 ___ *185*

Tableau 39 : Rétention des PMOCS après 78,5h de filtration à 8, 10 et 15 bar pour la membrane BW30 _____ *188*

Tableau 40 : Taux de rétention à 8 bar pour la NF90 et à 15 bar pour la BW30 des PMOCs détectés en mode positif, au regard de leurs propriétés physico-chimiques. _____ *190*

Tableau 41 : Taux de rétention à 8 bar pour la NF90 et à 15 bar pour la BW30 des PMOCs détectés en mode négatif, au regard de leurs propriétés physico-chimiques _____ *191*

Abréviations

2DCoS	*Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*
AdV	Adénovirus
AFM	*Atomic Force Microscopy*
AH	Acides Humiques
AHP	Acides Humiques Purifiés
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
ATR-FTIR	*Attenuated Total Reflection – Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
BSA	*Bovine Serum Albumin* (albumine de sérum bovin)
CA	Charbon Actif
CAP	Charbon Actif en Poudre
CFV	*Critical Filtered Volume* (volume filtré critique)
COD	Carbone Organique Dissous
Cq	Cycle de quantification
Ct	Exposition au chlore (Concentration × temps)
DPD	N,N-Diéthyl-p-PhénylèneDiamine
DSC	*Differential Scanning Calorimetry*
EDX	*Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*
ESI	*ElectroSpray Ionization*
ESI-MS^n	*ElectroSpray Ionization-multi-stage Mass Spectrometry*
EV	EntéroVirus
FE-SEM	*Field Emission-Scanning Electron Microscopy*
FCV	Facteur de Concentration Volumique
HILIC	*Hydrophilic Interaction LIquid Chromatography*
HPLC-MS/MS	*High Performance Liquid Chromatography tandem Mass Spectrometry*
IC2MP	Institut de Chimie des Matériaux et Milieux de Poitiers
ICP MS	*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
IFTS	Institut de Filtration et des Techniques Séparatives
LC/HRMS	*Liquid Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry*
LC-OCD	*Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection*
LOD	*Limit Of Detection*
LOQ	*Limit Of Quantification*
LRV	*Log Removal Value*
MALDI-TOF-MS	*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time-Of-Flight-Mass Spectrometry*

MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MO	Matière Organique
MON	Matière Organique Naturelle
MS2	Bactériophages MS2
NEP	Nettoyage En Place
NF	NanoFiltration
NP	NanoParticules
NP10	NanoParticules d'un diamètre de 10 nm
NP100	NanoParticules d'un diamètre de 100 nm
OI	Osmose Inverse
PBS	*Phosphate Buffered Saline* (tampon phosphate salin)
pCBA	*para ChloroBenzoic Acid* (acide para-chlorobenzoïque)
PEG	PolyÉthylène Glycol
PES	PolyÉtherSulfone
PHM	Procédé Hybride Membranaire
PLL	Porométrie Liquide-Liquide
PMOC	*Persistent Mobile Organic Chemicals*
PSI	PolySuccinImide
PSU	PolySUlfone
PVDF	*PolyVinyliDene Fluoride* (polyfluorure de vinylidène)
PVP	PolyVinylPyrrolidone
REACH	*Registration Evaluation Authorisation and Restriction of Chemicals*
RT qPCR	*Reverse Transcription quantitative Polymerase Chain Reaction*
SDS	*Sodium DodecylSulfate* (dodécylsulfate de sodium)
SEC	*Size Exclusion Chromatography*
STEP	STation d'ÉPuration
TCPP	Tris(1-Chloro-2-Propyl)Phosphate
TFC	Thin Film Composite
Tg	Température de transition vitreuse
UF	UltraFiltration
USEPA	*US Environmental Protection Agency*
VP	VinylPyrrolidone
VSI	VinylSuccinimide
XPS	*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

Introduction

Eau de Paris exploite actuellement deux unités utilisant des procédés hybrides avec des membranes d'ultrafiltration (UF) : le procédé Cristal® qui couple l'action du charbon actif en poudre (CAP) et de l'UF sur l'usine de Saint-Cloud et le procédé Opaline® sur l'usine de L'Haÿ-Les-Roses couplant une coagulation-floculation avec ajout de CAP, une décantation lamellaire et une étape d'UF.

Une première étude associant l'Institut de Chimie des Matériaux et Milieux de Poitiers (IC2MP) et Eau de Paris a été réalisée dans le but d'optimiser la filière de L'Haÿ-Les-Roses et d'évaluer le pouvoir colmatant des eaux admises sur l'usine de Saint-Cloud (Touffet, 2014). Ces travaux ont abouti à plusieurs résultats significatifs en lien direct avec la conduite de ces deux usines.

Premièrement, un modèle de prédiction du colmatage irréversible a pu être développé à partir d'une étude statistique. Ce modèle a permis de corréler les données de fluorescence des matières organiques des eaux de sources de la Vigne et les données de colmatage obtenues sur un pilote de laboratoire avec les membranes en acétate de cellulose équipant l'usine de Saint-Cloud.

Dans un second temps, la grande sensibilité au colmatage des membranes en polyéthersulfone/polyvinylpyrrolidone (PES/PVP) installées sur l'usine de l'Haÿ-les-Roses a été attribuée aux nombreux lavages au chlore. Il a été montré que le chlore réduit le caractère hydrophile des membranes en éliminant la PVP du matériau. Dans le cadre de la thèse d'A. Touffet (2014), ces phénomènes ont été observés à la fois sur un pilote de laboratoire et sur un pilote semi-industriel installé à l'usine de l'Haÿ-les-Roses. Par la suite, une étude menée de 2014 à 2015 à Eau de Paris a permis de souligner la grande disparité des membranes en PES/PVP par rapport à leur résistance au chlore. Ces récents travaux soulignent l'importance du choix des membranes et des conditions de lavage.

Le traitement de l'eau potable fait face à de nouvelles problématiques, que ce soit du point de vue de la santé publique que pour des considérations environnementales ; les exigences de la réglementation concernant la qualité de l'eau s'étant durcies (Legube, 2015). Le perfectionnement des techniques analytiques a contribué à la détection dans les eaux de micropolluants de façon plus récurrente. La recherche d'amélioration des procédés actuels pour la potabilisation de l'eau a conduit à l'émergence de procédés hybrides membranaires (PHM) couplant différentes technologies de traitement dont l'adsorption sur charbon actif (CA) et l'UF. L'UF est une technologie largement utilisée pour la production d'eau potable. Le seuil de coupure permet de garantir une turbidité résiduelle inférieure à la réglementation et la chloration post-filtration assure une désinfection appropriée dans la mesure où l'intégrité membranaire reste vérifiée. La contamination des ressources en eau par des micropolluants

peut être contrôlée par la mise en œuvre d'un procédé CAP/UF. L'application de ce procédé est donc particulièrement adaptée au cas des eaux souterraines présentant une turbidité occasionnelle, une faible teneur en matières organiques naturelles (MONs) et des traces de micropolluants dont des pesticides organiques. Cette technologie s'est ainsi largement répandue à travers le monde avec de nombreux procédés commercialisés (par exemple les procédés Opaline® de chez OTV-Véolia et Cristal® de chez Degrémont-Suez). Cependant, les retours d'expériences montrent que l'UF demeure sensible aux phénomènes de colmatage, qui conditionnent la conduite et la productivité des installations.

En participant au projet Water JPI PROMOTE (2015-2017), l'IC2MP et Eau de Paris ont poursuivi l'objectif d'étudier la vulnérabilité des ressources en eaux et de la production d'eau potable vis-à-vis de composés organiques émergents, polaires, mobiles et peu biodégradables, nommés PMOC en anglais pour *Persistent Mobile Organic Chemicals*. Des composés présentant de telles propriétés sont largement utilisés aux niveaux industriel et domestique. Ils sont susceptibles de migrer rapidement dans les eaux de surface et les eaux souterraines. Une première étape de dénombrement à partir des bases de données issues de la Réglementation de l'Union Européenne en matière d'utilisation des produits chimiques, REACH, a permis d'identifier 1110 PMOCs (Schulze *et al*., 2018). De premières analyses non ciblées par couplage LC/HRMS (*Liquid Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry*) en mode HILIC (*Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography*) ont conduit à l'identification de certains de ces composés (e.g. carboxylates fluorés et sulfonates) dans des ressources en eau et dans l'eau potable. Aux pH des eaux naturelles et potables, ces composés sont, pour la plupart, chargés et présentent une faible adsorption sur le charbon actif.

La problématique générale, intrinsèque aux procédés de filtration membranaire, qui émerge est : Comment assurer le maintien des performances initiales des membranes d'ultrafiltration au cours de leur utilisation ainsi que l'efficacité des procédés CAP/UF face à l'émergence de nouveaux micropolluants tels que les PMOCs ?

L'objectif de cette thèse est d'étudier les mécanismes de dégradation des matériaux membranaires agréés pour l'eau potable, lors de l'exposition au chlore et d'évaluer l'efficacité d'élimination des PMOCs par adsorption sur charbon actif en poudre.

Ces travaux reposent, dans un premier temps, sur l'étude approfondie d'une membrane commerciale en PES/PVP. Les données expérimentales recueillies sur cette membrane ont pour objectif de comprendre les mécanismes de vieillissement induit par le chlore. Par la suite, ces données servent de base de comparaison avec d'autres membranes commerciales concernant l'impact du chlore sur

leurs performances de filtration ainsi que sur les propriétés physico-chimiques des matériaux membranaires.

Dans un second temps, afin d'évaluer l'efficacité du procédé CAP/UF vis-à-vis des PMOCs, les travaux portent sur l'évaluation des performances d'élimination des PMOCs par adsorption sur CAP. Étant donné les propriétés intrinsèques des PMOCs, une adsorption modérée de ces composés sur le CAP est attendue. De ce fait une étude complémentaire est effectuée afin de rendre compte de l'élimination des PMOCs par filtration sur des membranes de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI).

Ce manuscrit se compose :

- d'une synthèse bibliographique sur les deux axes principaux qui se rapportent aux deux problématiques majeures des procédés hybrides étudiés dans cette thèse, la dégradation membranaire et l'élimination des micropolluants émergents (Chapitre I),
- d'un chapitre détaillant le matériel et les méthodes utilisés durant cette thèse (Chapitre II)
- de trois chapitres de résultats portant sur l'étude approfondie du vieillissement sur une membrane en PES/PVP (Chapitre III), de la comparaison du vieillissement chimique et des conséquences sur les performances de filtration de 5 membranes commerciales (Chapitre IV) et finalement de l'élimination des PMOCs par CAP ou membranes NF/OI (Chapitre V).

Finalement, le manuscrit se termine par une conclusion générale reprenant les principaux résultats obtenus lors de cette thèse.

Chapitre 1 Synthèse bibliographique

I.1 Le procédé hybride d'adsorption sur charbon actif couplé à l'ultrafiltration

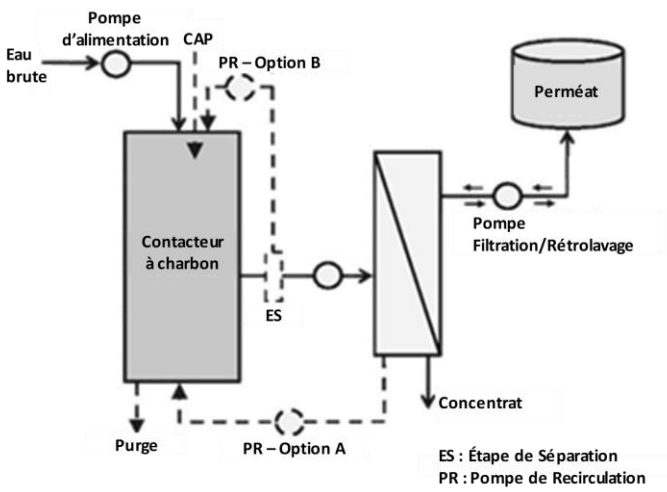
Le traitement de l'eau potable fait face à de nouvelles problématiques que ce soit du point de vue de la santé publique que pour des considérations environnementales. Le perfectionnement des techniques analytiques a contribué à la détection dans les eaux de micropolluants de façon plus récurrente. De plus les exigences de la réglementation concernant la qualité de l'eau se sont durcies (Legube, 2015). La recherche d'amélioration des procédés actuels pour la potabilisation de l'eau a conduit à l'émergence de procédés hybrides membranaires (PHM) couplant différentes technologies de traitement dont l'adsorption sur charbon actif (CA) et l'ultrafiltration (UF) (Fane, 1996).

I.1.1 Généralités sur les procédés hybrides membranaires (PHM)

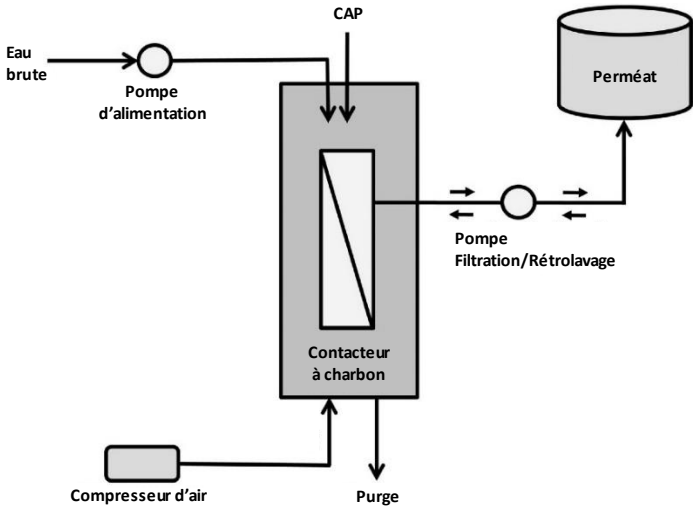
Le couplage de traitements tels que l'adsorption sur CA et l'UF permet de gagner en synergie. Le charbon actif en poudre (CAP) est efficace pour l'élimination de composés organiques tels que les matières organiques naturelles (MONs), les pesticides, les précurseurs de sous-produits de désinfection et les micropolluants (Löwenberg *et al.*, 2014). L'UF est souvent préférée aux autres procédés membranaires car elle assure à basse pression une rétention efficace de particules notamment des microorganismes (Aptel, 2006). En effet, avec une taille de pores variant de 10 nm à 1 µm, les membranes d'UF retiennent des molécules de masse moléculaire supérieure à 500 Daltons (polymères, protéines, colloïdes) (Berland et Juery, 2002). En termes de géométrie des membranes d'UF, les fibres creuses rencontrent beaucoup de succès car l'installation et la maintenance sont facilitées du fait de la compacité des dispositifs (Aimar *et al.*, 2010).

Le couplage de l'adsorption sur charbon et de l'UF peut se faire suivant 3 configurations comme le résume la Figure 1 (a, b et c).

a)



b)



c)

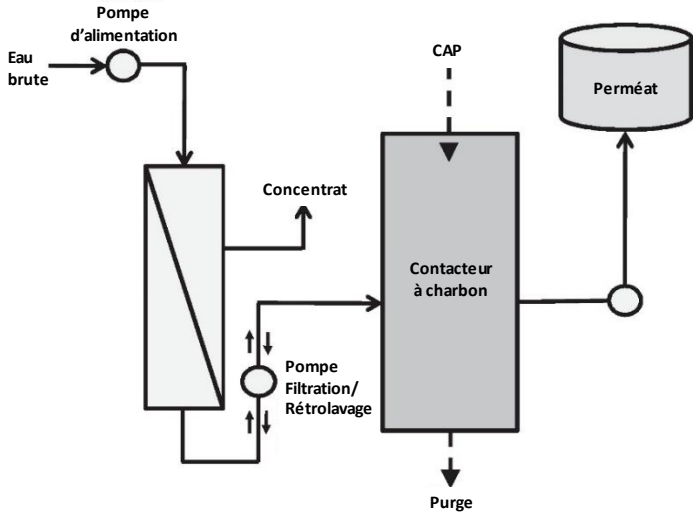


Figure 1 : Représentation schématique de 3 configurations de procédés hybrides membranaires. (a) En prétraitement (CAP/UF): le contacteur de CA est placé en amont de l'étape de séparation membranaire. (b) En système immergé (CAP-UF): les modules membranaires sont intégrés dans la bâche de CA. (c) Pour l'affinage des eaux (UF/CAP), le CA est positionné en aval de l'étape membranaire. Images issues de Stoquart et al., (2012).

En production d'eau potable, les procédés CAP/UF et l'utilisation du CA en affinage sont les plus fréquemment rencontrés (Stoquart *et al*., 2012). Le procédé CAP/UF a été commercialisé sous le nom des procédés Cristal® et Opaline™ S (Veolia Water Technologies). Le procédé CAP-UF (immergé) est commercialisé sous le nom de Opaline™ C (Veolia Water Technologies).

Les trois configurations de PHM présentent des avantages et des inconvénients. Dans le procédé CAP/UF, la filtration peut être réalisée en filtration interne-externe ou externe-interne (Stoquart *et al*., 2012). De plus, la mise en œuvre d'une filtration tangentielle ou semi-tangentielle (filtration tangentielle par intermittence) permet de recirculer le CA accumulé sur les membranes dans le contacteur. Lors de la mise en œuvre d'une filtration tangentielle en boucle externe, la dose et le temps de séjour du CA peuvent être plus facilement contrôlés. Par ailleurs, lorsque la filtration est

réalisée en mode frontal, il est également possible d'installer une étape de séparation par décantation (Figure 1, option a) en amont des membranes. Cette dernière option correspond à l'usine de potabilisation de L'Haÿ-les-Roses produisant 150 000 m^3/j. Cette installation comporte un procédé Multiflo^{TM} Carb (coagulation/floculation et adsorption couplée à une séparation membranaire).

L'utilisation du CA en traitement d'affinage entraîne certains inconvénients. Principalement, cette configuration contraint l'emploi exclusif d'un contacteur CA en grain (CAG) afin d'éviter la contamination de l'eau produite par des fuites éventuelles de CA. Le couplage UF/CAP n'est pas très répandu industriellement. En revanche, de nombreuses unités possèdent un post traitement par filtration sur CAG (sans nécessairement l'utilisation de membranes en amont).

Le système immergé (CAP-UF) affiche autant d'avantages que le CAP/UF. Cette mise en œuvre propose une installation compacte qui permet d'obtenir des concentrations et un âge de CA très élevés. Les temps de séjour élevés du CA dans ce type de configuration permettent de réaliser une épuration biologique des eaux (Tian *et al*., 2008, 2009). Le CA doit être cependant maintenu en suspension par aération ce qui peut impliquer des coûts opératoires plus importants. Ce système est le plus souvent retrouvé en traitement d'eau usées sur des bioréacteurs à membranes.

Au regard de ce bref récapitulatif, l'utilisation du CAP en prétraitement de l'UF est une bonne option pour la production d'eau potable.

I.1.2 Efficacité du procédé PHM (CAP/UF ou CAP-UF)

De nombreux travaux ont démontré l'efficacité des PHM (Adham *et al*., 1991; Wang *et al*., 2004; Oh *et al*., 2007; Kim *et al*., 2008; Song *et al*., 2009). Quelle que soit la configuration considérée (CAP/UF ou CAP-UF), l'élimination du carbone organique dissous (COD) et la diminution de l'absorbance UV_{254} sont très élevées avec des valeurs médianes égales respectivement à 70 % et 90 % (Stoquart *et al*. 2012). L'efficacité est fortement liée à la concentration en CAP utilisée qui est généralement comprise entre 4 et 40 $g.L^{-1}$ (Kim *et al*., 2007).

L'efficacité des PHM sur le critère microbiologique a été rarement étudiée. En effet, il est communément accepté que les phénomènes couplés, entre la rétention membranaire par exclusion stérique et l'adsorption sur CA, conduisent à une forte élimination des microorganismes (Seo *et al*., 1996; Lebeau *et al*., 1998). Cependant, la perte d'intégrité membranaire peut présenter un risque important au vue des fortes concentrations en CAP utilisées dans ces procédés (Seo *et al*., 1996).

Finalement, les PHM possèdent un fort potentiel d'élimination des micropolluants tels que les hormones (e.g. 17-β-estradiol, 17-α-éthinylestradiol (Song *et al*., 2009)). En effet Sheng *et al*., (2016) ont montré l'efficacité du PHM pour l'élimination de produits pharmaceutiques à l'état de traces.

Alors que pris individuellement, l'UF et le CAP (50 $mg.L^{-1}$) obtenaient des taux de rétention de 29 et 50%, respectivement, le taux de rétention a augmenté à 90,3% quand les deux procédés sont associés avec une dose de CAP de 100 $mg.L^{-1}$. Cependant, une forte compétition entre la matière organique dissoute et les micropolluants a été reportée et conduit à l'utilisation de plus fortes doses de CA. En effet, concernant une étude sur l'élimination de microcystines par adsorption sur CAP, Campinas *et* Rosa, (2010) ont remarqué qu'une dose de CAP de 10 $mg.L^{-1}$ était efficace pour éliminer les microcystines (5 $\mu gMC\text{-}LReq.L^{-1}$) en présence de MONs (2,5 $mg.L^{-1}$), alors qu'une dose de 15 $mg.L^{-1}$ en CAP était insuffisante pour éliminer les microcystines (20 $\mu gMC\text{-}LReq.L^{-1}$) en présence de MONs (5 $mg.L^{-1}$).

Afin de maintenir un tel niveau de performances, il est nécessaire de faire face aux principales vulnérabilités rencontrées en exploitation. Les deux premières vulnérabilités liées aux performances des membranes d'UF sont le colmatage et le vieillissement des matériaux membranaires. Shi *et al*., (2014) ont montré l'importance de ces problématiques du fait notamment de la généralisation des traitements membranaires. La troisième vulnérabilité est liée à l'efficacité de l'adsorption sur CAP vis-à-vis de micropolluant émergents. Ces différents phénomènes sont détaillés dans les sections suivantes.

I.2 Colmatage membranaire dans les procédés CAP/UF

I.2.1 Colmatage lié à la matière organique naturelle (MON)

Le colmatage des membranes peut être engendré par la présence dans l'eau de différents solutés (matières en suspension, macromolécules, composés dissous) (Amy, 2008). Le colmatage le plus problématique est celui lié à la matière organique naturelle qui varie selon les milieux et regroupe une multitude d'espèces. Deux méthodes classiques pour caractériser la matière organique sont la spectroscopie de fluorescence et la LC-OCD (pour *Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection*). Les spectres obtenus en fluorescence (Figure 2) et en LC-OCD (Figure 3) permettent d'identifier les différentes fractions qui composent la MON. La MON est composée à 80% de substances dites humiques (Jucker *et* Clark, 1994). La fraction restante est principalement constituée de biopolymères (polysaccharides, glucides, d'acides aminés et protéines) (Aoustin *et al*., 2001; D. Richardson, 2002; Zularisam *et al*., 2006). Les substances humiques sont composées de macromolécules ayant un noyau hydrophobe et des groupements anioniques. Elles possèdent la capacité de former des liaisons avec des sels multivalents (Nyström *et al*., 1996), ce qui s'avère problématique lorsque les membranes sont chargées positivement. Les substances humiques sont composées des acides humiques et fulviques et des humines. Les acides humiques (AH) et fulviques présentent un caractère aromatique fort ainsi que de longues chaînes carbonées (Maia *et al*., 2008;

Matilainen *et* Sillanpää, 2010). En présence de métaux, les AH forment des espèces chélatées (Zhou *et al*., 2015), le tout formant une couche gélifiée à la surface des membranes. Les mécanismes de colmatage lié à la MON sont nombreux : adsorption, blocage de pores, formation d'un dépôt et dans certains cas formation d'un biofilm. La formation d'un dépôt est le plus souvent réversible et s'élimine par simple lavage à l'eau (rétrolavage). Cependant, la formation de biofilm ou l'adsorption sont des phénomènes irréversibles et nécessitent des lavages chimiques afin de réduire leurs effets.

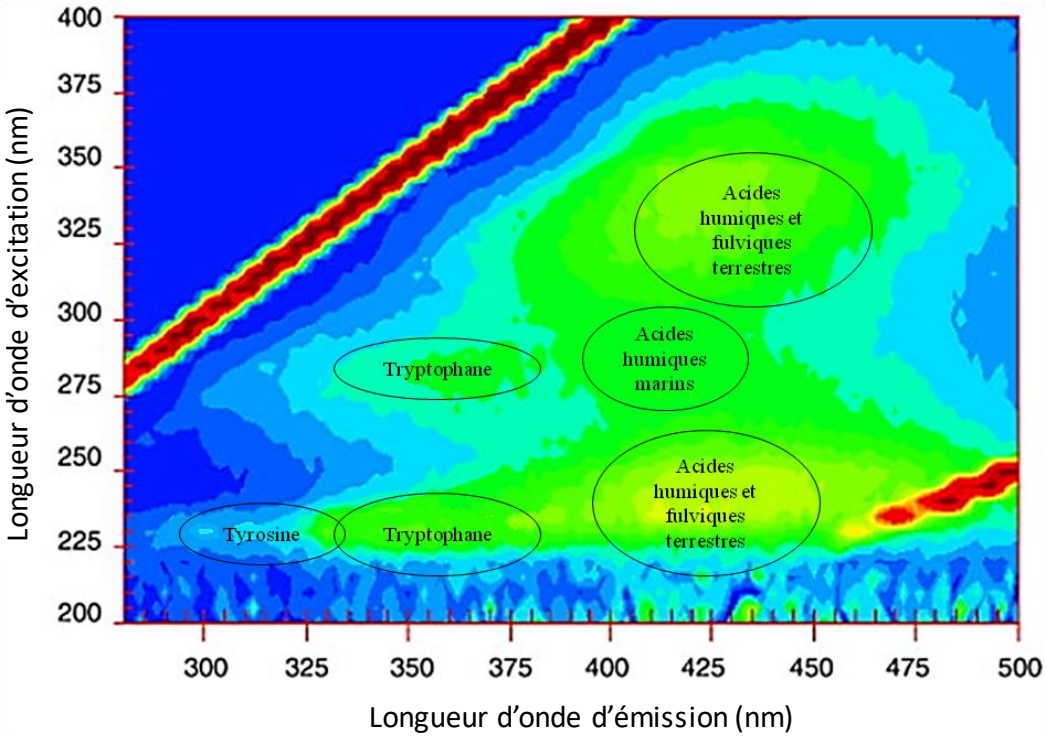


Figure 2 : Positions caractéristiques des fluorophores susceptibles d'être présents dans une eau de surface, souterraine ou en cours de traitement. Image adaptée de Hudson et al., (2008).

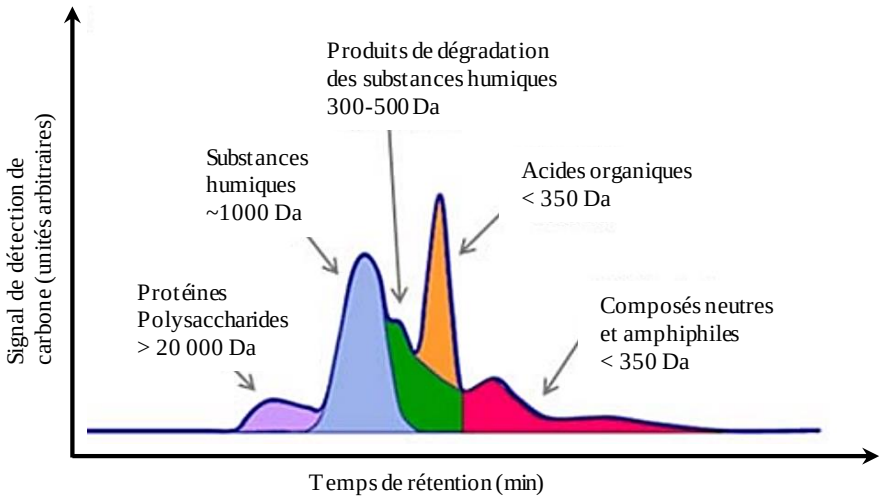


Figure 3 : Fractions de la MON - Chromatogramme obtenu avec détection par chromatographie en phase liquide et carbone organique (LC-OCD) Image adaptée de Schrotter et al., (2010).

I.2.2 Phénomènes de colmatage dans les procédés PHM.

La mise œuvre des PHM conduit le plus souvent à la filtration de suspensions complexes constituées d'un mélange de particules et de MONs. En comparaison des travaux menés sur le colmatage des MONs, peu d'études portent sur le colmatage de suspensions mixtes (particules et MONs). De manière générale, lorsque les MONs sont filtrées en présence de particules deux effets sont reportés : un effet antagoniste, améliorant les performances de filtration ou un effet de synergie aggravant le colmatage membranaire (Shi *et al*., 2011).

Les travaux reportés dans la littérature montrent que des suspensions de CAP (sans MON) ont un faible impact sur les perméabilités des membranes (Yiantsios *et* Karabelas, 2001). Cependant, la présence de CAP peut engendrer une abrasion du matériau membranaire conduisant à l'ouverture de pore « inactif » (Mozia *et al*., 2006) ou à une perte d'intégrité sur le long terme (Lin *et al*., 1999).

Les résultats reportés dans la littérature concernant le colmatage de suspensions mixtes CAP/MON sont contradictoires. Le CAP peut réduire par adsorption la concentration de MONs (Jacangelo *et al*., 1995; Tomaszewska *et* Mozia, 2002; Song *et al*., 2009) réduisant ainsi le colmatage irréversible. Diverses études ont montré des résultats discordants à savoir un effet antagoniste de la présence de CAP réduisant le colmatage (Oh *et al*., 2006 ; Zhang *et al*., 2011), un effet négatif (Lin *et al*., 1999 ; Zhang *et al*., 2003) ou encore l'absence d'effet (Tomaszewska *et* Mozia, 2002; Campinas *et* Rosa, 2010). Shao *et al*., (2016) ont évalué l'influence combinée du CAP et des AH sur le colmatage de membranes d'UF. Les résultats suggèrent que le CAP et les AH (10 $mg.L^{-1}$, COD = 4,38 $mgC.L^{-1}$) présentent un effet de synergie significatif sur le colmatage lorsqu'ils contribuent ensemble à la formation du dépôt. En l'absence de calcium (0,5 $mmol.L^{-1}$), le dépôt est réversible à cause de l'adsorption des AH sur le CAP, ce qui a pour effet d'accroître les interactions répulsives entre les particules de CAP. En présence de calcium, le dépôt formé est dense grâce aux assemblages AH-Ca-AH. L'effet stérique joue un rôle important sur le colmatage puisqu'en présence ou pas de calcium, l'effet synergique est intensifié lorsque les doses en CAP sont élevées ou lorsque la taille des particules de CAP est réduite.

Par ailleurs, les différents constituants utilisés dans les procédés CAP/UF peuvent engendrer une perte de productivité. À titre d'exemple, Touffet, (2014) a étudié l'impact des différents réactifs utilisés dans un procédé CAP/UF (Usine de L'Haÿ-les-Roses). Parmi les différents réactifs utilisés (e.g. CAP, $FeCl_3$, polymère anionique), seul le polymère floculant utilisé sur site de production pouvait impliquer un colmatage irréversible à forte dose (1,0 $mg.L^{-1}$).

En définitive, le colmatage des membranes demeure un inconvénient récurrent des procédés hybrides ayant pour conséquence une baisse du flux de filtration, une baisse de la productivité et une

augmentation du coût énergétique (Tsehaye *et al.*, 2018). Afin d'y remédier, les conditions opératoires des PHM peuvent être optimisées en contrôlant par exemple la taille et la nature du CAP utilisé, le flux de filtration ou en employant des phases de lavages spécifiques.

I.3 Lavage des membranes et vieillissement membranaire

Pour maintenir l'efficacité de séparation membranaire, il est courant de procéder à des rétrolavages en inversant le sens de passage de l'eau à travers la membrane. De simples rétrolavages au perméat sont efficaces si le colmatage est superficiel, c'est-à-dire uniquement dû à la formation d'un dépôt (dépôt de colloïdes, MES et flocs). En revanche, lorsque le colmatage est dû à l'adsorption de contaminants sur les matériaux, il est préconisé d'avoir recours à des lavages chimiques. Ces lavages chimiques peuvent être réalisés par rétrolavage ou par nettoyage en place (NEP) (Judd, 2004). Les solutions acides et basiques permettent de dissoudre respectivement les minéraux et les sels (carbonates, hydroxydes) et les espèces solubles à pH basique (matière organique, colloïdes, substances humiques (Regula *et al.*, 2014)). Pour éliminer les biofilms, les solutions oxydantes comme l'hypochlorite de sodium sont efficaces.

Cependant les nettoyages chimiques ont pour conséquence d'induire un vieillissement des matériaux membranaires.

En fonction des matériaux membranaires, les nettoyages chimiques peuvent avoir des conséquences défavorables. Les trois matériaux membranaires d'intérêt dans le cadre de cette thèse sont des polymères thermoplastiques : le polysulfone (PSU Figure 4a) et le polyéthersulfone (PES, Figure 4b) qui sont deux polyarylènesulfones, et le polyfluorure de vinylidène (PVDF, Figure 4c). La polyvinylpyrrolidone (PVP, Figure 4d) qui est un polymère hydrophile est communément utilisé comme agent hydrophile et porogène lors de la fabrication membranaire.

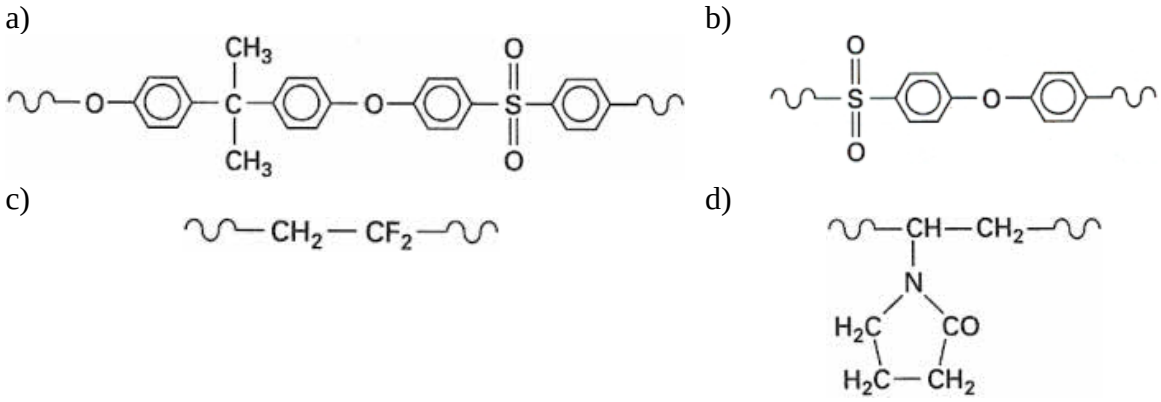


Figure 4 : Motif des polymères organiques PSU (a), PES (b), PVDF (c) et PVP (d)

I.3.1 Impact des solutions acides et basiques sur la dégradation des matériaux membranaires

Quel que soit le matériau membranaire, les solutions contenant des acides forts peuvent altérer leur intégrité. Makardij *et al*., (1999) ont observé au microscope électronique à balayage (MEB) une altération de la surface de membranes en PSU exposées à une solution d'acide nitrique à 0,5%. Cependant une étude menée par Bégoin, (2004) sur des membranes en PES exposées à une solution d'acide nitrique 1 mol.L^{-1} (pH = 1,6) à 50°C durant quatre mois n'a révélé aucune modification du spectre obtenu en ATR-FTIR (*Attenuated Total Reflection – Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) témoignant de l'absence d'altération du matériau membranaire. Une autre étude sur l'impact d'une exposition à une solution acide sur le PVDF n'a pas révélé de dégradation du polymère (Liu *et al*., 2011).

L'impact de solutions basiques sur le PES et le PSU a été évalué respectivement par Zhu *et* Nyström, (1998) et par Bégoin *et al*., (2006a, 2006b). Les résultats obtenus pour le PES en EDX (*Energy Dispersive X-ray spectrometry*) et en ATR-FTIR n'ont montré aucun impact. Pour le PSU, une augmentation du flux de filtration a été observée après une exposition à une solution d'ammoniaque. De plus un changement des structures aromatiques a été mis en évidence par des analyses FTIR sans impact sur les charges électrostatiques de surface membranaire (potentiel zêta). L'impact de solutions basiques sur les propriétés physico-chimiques du PVDF a été largement étudié. A titre d'exemple, Momtaz *et al*., (2005) ont démontré l'hydrolyse progressive des liaisons esters ainsi que la dégradation de la surface des membranes commerciales en PVDF (Millipore, Durapore DVPP) lors d'une exposition à l'hydroxyde de lithium 1 mol.L^{-1}. D'après les travaux de Ross *et al*., (2000), l'attaque du PVDF par la soude résulte de l'élimination d'unités de fluorure d'hydrogène (HF). Cette attaque peut se produire en présence de radicaux libres (Zhang *et al*., 2006). Ces résultats ont été confirmés par des analyses FTIR et FT-Raman qui ont révélé la déprotonation de groupements -CH_2 et la formation de doubles liaisons C=C, due au processus de déshydrofluoration.

Ainsi la plupart des études indiquent une dégradation du PVDF en présence de solutions basiques. Cependant, Abdullah *et al*., (2012) n'ont constaté aucune altération de membranes en PVDF exposées à la soude (pH 12), à 40°C pendant 4,5 mois.

En conclusion, l'impact de solution acide ou basique est fortement dépendant des membranes et des conditions d'exposition. Du fait d'une très grande variabilité des conditions opératoires reportées dans la littérature il est difficile de conclure sur l'effet des solutions basiques et acides sur la dégradation des matériaux. Cependant, un faible impact des lavages acides et basiques est observé pour les conditions utilisées en traitement d'eau potable (température, temps de contact et concentration) en comparaison aux lavages au chlore.

I.3.2 Impact des solutions chlorées sur la dégradation des matériaux membranaires

I.3.2.1 Effet du chlore

Le chlore agit sur les composés organiques suivant trois types de réactions, à savoir l'oxydation des fonctions réductrices, l'addition sur des liaisons insaturées et la substitution électrophile sur sites nucléophiles.

La présence de chlore dans les eaux de lavages est généralement liée à l'utilisation d'hypochlorite de sodium (NaOCl). L'espèce active pour la désinfection est l'acide hypochloreux (HOCl). Selon le pH et la température de la solution, le chlore est présent sous différentes formes. Les espèces Cl_2, HOCl et ClO^- sont prédominantes respectivement à pH acide, neutre et basique. La Figure 5 expose le diagramme de répartition des espèces du chlore dans l'eau en fonction du pH, pour une concentration en ion chlorure de 5.10^{-3} mol.L^{-1}, à 25°C.

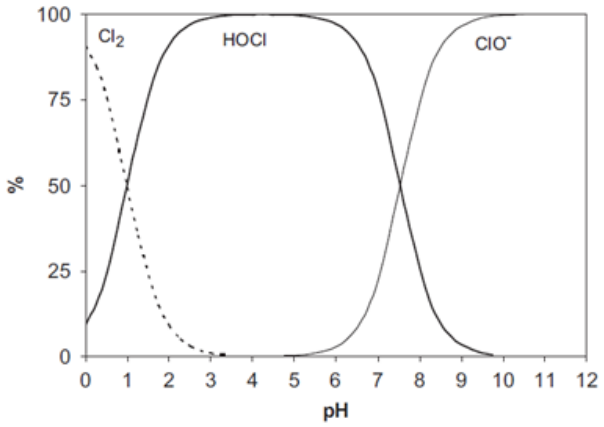


Figure 5 : Répartition des espèces du chlore en fonction du pH en milieux aqueux. Image issue de Deborde et von Gunten, (2008)

Au cours d'une réaction de désinfection par le chlore, deux types de chlore sont distingués : le chlore libre et le chlore combiné. Le chlore libre actif correspond à l'acide hypochloreux et le chlore dit potentiel à l'ion hypochlorite (Khelil, 2006). Le chlore combiné correspond aux espèces produites lors de la réaction entre l'acide hypochloreux et l'ammoniac. Pour éliminer ces espèces, il est nécessaire d'ajouter du chlore jusqu'à un point de rupture, appelé break point (Pressley *et al*., 1972). La dégradation des matériaux membranaires induite par une exposition au chlore a été largement étudiée (Qin *et* Wong, 2002; Causserand *et al*., 2006; Gitis *et al*., 2006; Arkhangelsky *et al*., 2007; Causserand *et al*., 2008; Yadav *et al*., 2009; Yadav *et* Morison, 2010; Levitsky *et al*., 2012; Abdullah *et* Bérubé, 2013; Hanafi *et al*., 2014; Xie *et al*., 2016). Il s'agit d'un phénomène complexe mettant en jeu plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la concentration en chlore, la nature du polymère ou encore le pH. Il a été démontré que l'exposition au chlore fragilise et réduit la durée

d'utilisation des membranes en altérant leurs propriétés structurelles, chimiques et mécaniques (Prulho *et al*., 2013). Par ailleurs, la modification des performances de filtration des membranes est également largement reportée.

Robinson *et al*., (2016) se sont intéressés à relier les différentes modifications induites par l'exposition au chlore des matériaux membranaires (Figure 6). Cette démarche est divisée suivant trois niveaux. Le premier niveau correspond aux performances membranaires susceptibles d'être altérées au cours d'une exposition prolongée au chlore. Il regroupe les performances de séparation des membranes : la productivité c'est-à-dire la perméabilité des membranes à l'eau, la résistance au colmatage et la sélectivité vis-à-vis de la rétention de microorganismes et de MONs. Le deuxième niveau comprend les caractéristiques physico-chimiques des matériaux membranaires, c'est-à-dire les propriétés macroscopiques des membranes (porosité, composition des membranes, présence d'un dépôt durant le lavage) et les propriétés microscopiques (charge de surface, hydrophilie, proportion des polymères). Le troisième niveau décrit les différentes méthodes analytiques utilisées pour étudier le vieillissement des membranes.

Le premier objectif de cette démarche est d'établir un lien entre la modification des performances membranaires et les caractéristiques physico-chimiques des matériaux membranaires. Le second objectif est de déterminer et de choisir les outils analytiques les plus pertinents pour caractériser les changements physico-chimiques survenus. Par exemple, le changement de productivité des membranes durant l'exposition au chlore est relié à un changement des propriétés physico-chimiques des membranes (e.g. porosité, proportion des polymères) identifiées par analyses ATR-FTIR ou par analyse thermique ATG/DSC (analyses décrites respectivement dans les sections I.3.2.6.1 et I.3.2.6.3). De la même manière, une modification de sélectivité n'est pas forcément liée à un changement de porosité ou de charges électrostatiques du matériau.

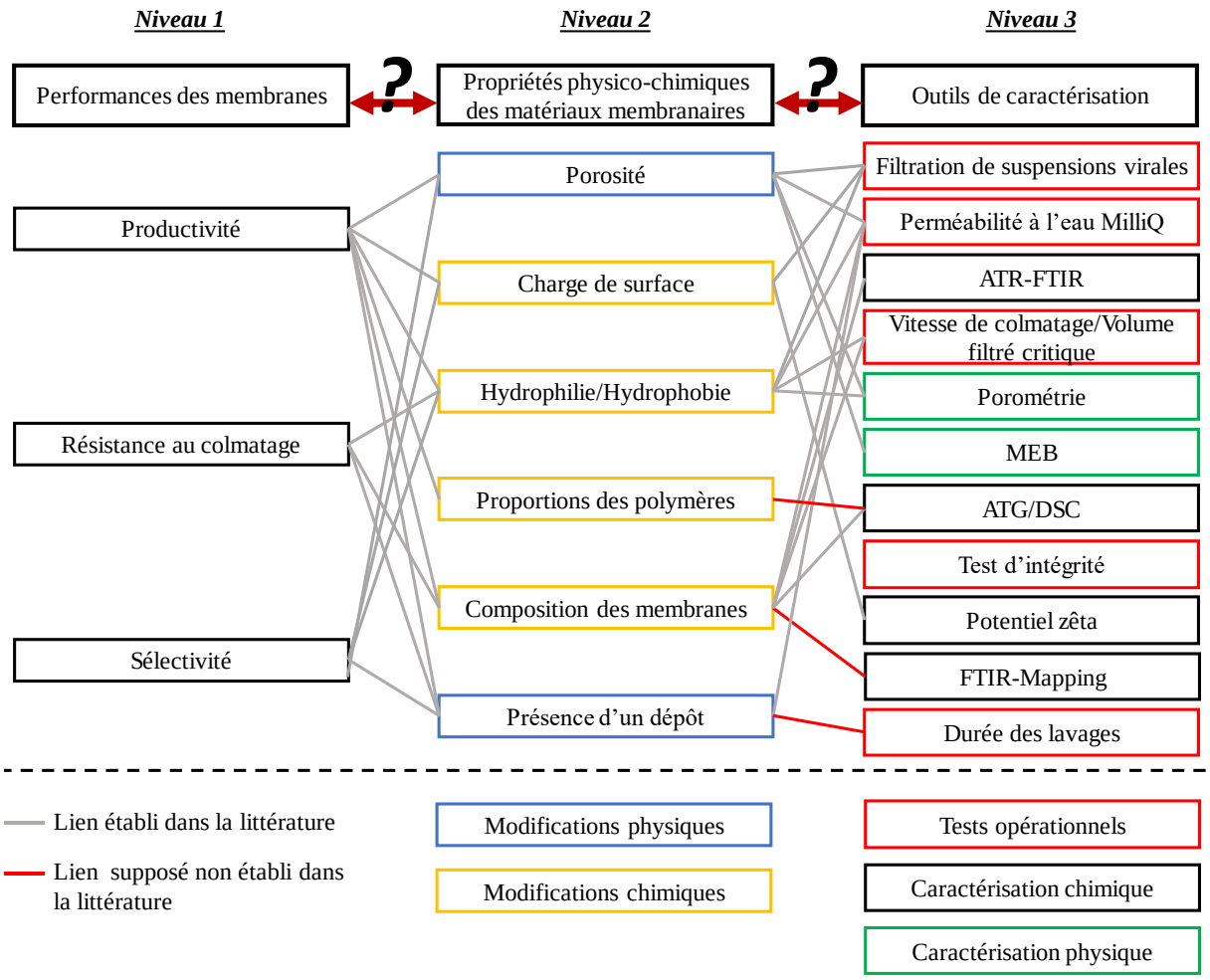


Figure 6 : Lien entre performances, propriétés physico-chimiques des membranes et les outils analytiques pour la caractérisation (schéma adapté de Robinson et al., (2016) en fonction de l'orientation souhaitée des travaux et des outils sélectionnés).

Les lignes grises représentent les liens qui ont déjà été établis dans la littérature, tandis que les lignes rouges conjecturent des liens peu ou pas développés dans la littérature, susceptibles d'être établis dans le cadre de cette thèse. Par conséquent les paragraphes suivants porteront sur les liens établis dans la littérature sur les modifications des performances membranaires avec les propriétés physico-chimiques des matériaux membranaires pour des membranes constituées de PSU, PES et PVDF qui sont les trois polymères accrédités pour la production d'eau potable.

I.3.2.2 Productivité des membranes

La productivité est caractéristique des performances hydrauliques de la membrane. Elle peut se rapporter au flux de filtration ou à la perméabilité qui en général sont établis lors de la filtration d'eau ultrapure.

De manière générale et quel que soit le matériau, une exposition au chlore a pour conséquence une augmentation de la perméabilité (Qin *et al.*, 2005; Puspitasari *et al.*, 2010; Yadav *et* Morison, 2010;

Pellegrin *et al*., 2013; Abdullah *et* Bérubé, 2013). Pour les membranes en PSU cette modification a été montrée par Qin et Wong, (2002), Wolff et Zydney, (2004) et Zhang *et al*., (2017). Ces auteurs ont relié l'augmentation de la perméabilité à une augmentation de l'hydrophilie de la membrane et de la taille des pores suite à la perte d'agents hydrophiles (PVP et/ou PEG). Pour les membranes en PES, Susanto *et* Ulbricht, (2009) ont relié l'augmentation de la perméabilité à la diminution de l'angle de contact et ont attribué ces modifications à l'augmentation de la porosité suite à la dégradation du PES par NaOCl (400 $mgCl_2.L^{-1}$). D'un autre côté dans des conditions d'exposition au chlore plus douces (200 $mgCl_2.L^{-1}$), Arahman *et al*., (2015) n'ont observé aucune modification de la perméabilité. Pour les membranes en PVDF, Puspitasari *et al*., (2010) et Wang *et al*., (2010) ont associé l'augmentation de la perméabilité à la modification des propriétés de charge de surface et à une augmentation de l'hydrophilie sans modification de la taille de pores. Par contre Zhang *et al*., (2017) ont associé l'augmentation de la perméabilité à une augmentation de l'hydrophilie et de la taille de pores. À l'inverse, une étude a montré une diminution du flux de perméation lors d'une exposition au chlore de membranes en PES et PVDF, attribuée à une baisse de l'hydrophilie suite à l'élimination de résidus d'agents de conservation (Levitsky *et al*., 2012).

I.3.2.3 Résistance au colmatage

La résistance au colmatage des membranes est associée à leur capacité à maintenir les valeurs initiales de flux de perméation en cours d'utilisation malgré la présence dans les eaux à traiter d'espèces avec un caractère colmatant. Elle est généralement examinée en laboratoire lors de la simulation d'épisodes colmatant via la filtration de solutions contenant des espèces reproduisant les particularités de la MON (e.g. polysaccharides, protéines, substances humiques) (Robinson *et al*., 2016).

Kuzmenko *et al*., (2005) ont évalué la résistance au colmatage d'une membrane en PES lors de la filtration d'albumine de sérum bovin (BSA). Une diminution du flux de perméat a été observée pour les membranes exposées au chlore (5, 24, 72 et 120 $gCl_2.L^{-1}$ à pH 6,8). Plus la concentration en chlore est élevée, plus la diminution du flux est importante. Yadav *et* Morison, (2010) ont étudié l'impact d'une exposition au chlore à 700 ± 50 $mg.L^{-1}$, à pH 9, 10, 11 et 12 durant 7, 14, 21 et 29 jours. Ils ont observé une diminution du flux de perméation lors de la filtration de protéines de lait par les membranes en PES après vieillissement au chlore. De la même manière Kuzmenko *et al*., (2005) ont associé la diminution de résistance au colmatage après vieillissement à une modification de la surface membranaire (augmentation des interactions entre la BSA et le PES).

Levitsky *et al*., (2011) ont étudié la résistance au colmatage de membrane exposée au chlore en PES et PVDF vis-à-vis de la BSA. La diminution du flux a été attribuée à l'augmentation de l'hydrophilie des membranes. De plus ils ont établi une corrélation linéaire entre l'augmentation de l'hydrophilie

et les quantités adsorbées de BSA déterminées respectivement par mesure d'angle de contact et spectroscopie ATR-FTIR. Levitsky *et al.*, (2012) ont relié la diminution du flux de filtration de membranes en PES et PVDF à une désagrégation partielle des matériaux membranaires.

Hajibabania *et al.*, (2012) ont évalué l'impact des nettoyages chlorés sur la résistance au colmatage de membranes en PVDF lors de la filtration d'une solution contenant de la BSA et des sels d'acides humiques et d'acides alginiques. Les auteurs se sont intéressés à la variation de la résistance au colmatage en alternant des cycles de filtration et de nettoyage. Une augmentation de la pression transmembranaire a été observée malgré l'augmentation apparente de la taille de pores de la membrane, indiquant une influence plus importante du colmatage que du vieillissement chimique.

Zhang *et al.*, (2017) ont identifié les mécanismes de colmatage (en se basant sur les modèles d'Hermia, Field *et al.*, (1995)) pour des membranes exposées au chlore en PSU et en PVDF (respectivement 100 et 200 g h L^{-1} ; pH 10). Lors de la filtration d'une solution de BSA sur les membranes PSU, l'impact du chlore s'est traduit par un changement de mécanisme de colmatage. La formation d'un dépôt pour la membrane neuve est remplacée par un mécanisme de blocage standard de pores pour la membrane exposée au chlore entraînant une diminution accrue du flux. Cependant lors de la filtration d'acides humiques aucun changement de mécanismes n'a été observé entre une membrane neuve et une membrane exposée au chlore. L'apparition du blocage standard a été reliée à l'élargissement des pores de la membrane, en raison du vieillissement, passant de 5,79 à 6,52 nm et une diminution de l'angle de contact passant de 75,7 à 59,2°.

Pour la membrane en PVDF, l'étude de Zhang *et al.*, (2017) n'a révélé aucune modification de mécanisme de colmatage (formation d'un dépôt dans les deux cas) suite à l'exposition au chlore.

En complément, Zhang *et al.*, (2017) ont évalué la réversibilité du colmatage par rinçage des membranes à l'eau ultrapure (5 min, vitesse tangentielle : 2 $m.s^{-1}$). Pour la membrane en PVDF, les résultats montrent un comportement similaire entre la membrane neuve et la membrane exposée au chlore avec une réversibilité du colmatage égale à 78%-81%. A l'inverse, la réversibilité du colmatage par la BSA est plus faible sur la membrane en PSU exposée au chlore (51%) en comparaison de la membrane vierge (70%).

En conclusion, la modification des résistances au colmatage par l'exposition au chlore à fait l'objet de nombreuses études. Les résultats montrent de manière générale un colmatage plus important des membranes exposées au chlore ainsi qu'un colmatage irréversible plus important. Cette sensibilité au colmatage peut être reliée à l'augmentation des tailles de pores ainsi qu'au changement du caractère hydrophobe des matériaux.

I.3.2.4 Évaluation du volume filtré critique et de la vitesse de colmatage

Le colmatage peut être caractérisé par la vitesse de colmatage irréversible α et le volume filtré critique (CFV) (Touffet, 2014). La vitesse α est calculée par rapport à l'évolution de la perméabilité entre deux cycles de filtration en fonction du temps à partir de l'instant où le colmatage irréversible survient. Le colmatage irréversible apparait lorsque la perméabilité initiale du cycle n est inférieure à la perméabilité initiale du cycle n-1. Graphiquement la vitesse α correspond à la pente de la tangente à la courbe de l'évolution de la perméabilité à chaque début de cycle. Le CFV correspond au volume filtré à partir duquel le colmatage devient irréversible. Il correspond à l'intersection entre la pente α et l'axe des abscisses.

Touffet *et al.*, (2015) ont évalué l'impact des prétraitements et des nettoyages notamment chlorés sur les performances de membranes en PES/PVP. Ils ont comparé la résistance au colmatage de membranes neuves et de membranes issues d'une usine de traitement d'eau potable après 5 ans d'exploitation (membranes usagées). Dans un premier temps, la filtration d'eaux brutes et d'eaux prétraitées (suite aux étapes de coagulation/floculation/décantation), n'a pas permis de différencier les deux membranes car après 24h de filtration, aucun colmatage irréversible n'a été constaté ($\alpha = 0$ $m^{-1}.h^{-1}$). Par la suite sept solutions et suspensions contenant des réactifs de prétraitement ont été testées (Tableau 1).

Tableau 1 : Valeurs du volume filtré critique (CFV) et de la vitesse de colmatage irréversible (α) obtenues lors de la filtration de différentes suspensions et solutions par des membranes neuves et usagées. (Ø pas de colmatage irréversible)

		membrane neuve		membrane usagée	
		α ($m^{-1}.h^{-1}$)	CFV ($L.m^{-2}$)	α ($m^{-1}.h^{-1}$)	CFV ($L.m^{-2}$)
Solutions/suspensions filtrées	$FeCl_3$ (4 $mg.L^{-1}$) et AN905 (1 $mg.L^{-1}$)	1,0 ± 0,2	745 ± 127	9,6 ± 2,0	148 ± 29
	$FeCl_3$ (4 $mg.L^{-1}$) et AN905 (0,1 $mg.L^{-1}$)	Ø		0,6 ± 0,1	408 ± 70
	$FeCl_3$ (40 $mg.L^{-1}$)	0,7 ± 0,1	512 ± 87	6,1 ± 1,3	283 ± 48
	$FeCl_3$ (4 $mg.L^{-1}$)	Ø		Ø	
	CAP (20 $mg.L^{-1}$)	Ø		Ø	
	AN905 (1 $mg.L^{-1}$)	2,4 ± 0,5	714 ± 121	6,5 ± 1,4	0
	AN905 (0,1 $mg.L^{-1}$)	0,7 ± 0,1	752 ± 128	1,8 ± 0,4	177 ± 30

Ces résultats montrent que le réactif de prétraitement qui a le plus d'impact sur le colmatage des membranes est le polymère anionique, alors qu'un effet négligeable du CAP et du $FeCl_3$ (4 $mg.L^{-1}$) a été observé. Les valeurs de α et du CFV soulignent une plus faible résistance au colmatage des membranes usagées par rapport aux membranes neuves. L'augmentation de la disposition au colmatage des membranes usagées a été justifiée par l'augmentation des interactions entre le polymère et la surface encrassée des membranes usagées. En effet une autopsie des membranes

usagées a révélé la présence d'un dépôt contenant du fer, du CAP, du polymère et de la MON provenant des eaux brutes. La présence du dépôt a été expliquée par l'augmentation des propriétés d'adsorption des membranes suite à leur dégradation par les multiples lavages (Levitsky *et al.*, 2011). Il a été démontré en effet que les lavages chlorés étaient responsables de l'oxydation de la PVP rendant par ailleurs la surface des membranes plus hydrophobe. En outre il a été confirmé que la présence d'ions ferriques accentuait l'impact du chlore.

I.3.2.5 Sélectivité des membranes

La sélectivité est assimilée aux performances de rétention des membranes et est généralement reliée au seuil de coupure ou à la taille des pores.

De nombreuses études ont observé une diminution de la sélectivité des membranes exposées au chlore. Cette diminution est justifiée par une augmentation de la taille des pores des membranes (e.g. Pilutti *et al.*, 2003; Gijsbertsen-Abrahamse *et al.*, 2006; Hajibabania *et al.*, 2012; Abdullah *et* Bérubé, 2013). Ainsi, Yadav *et* Morison, (2010) ont rapporté les répercussions causées par le chlore sur des membranes en PES et ont identifié l'apparition de trous et de fissures sur les matériaux se traduisant par une augmentation de la perméabilité à l'eau.

I.3.2.5.1 Filtration de solutions modèles

Plus récemment, Zhang *et al.*, (2017) ont montré une amélioration de la sélectivité de membranes en PVDF exposées au chlore lors de la filtration de solution de BSA et de dextrane. Les résultats obtenus pour les membranes en PSU indiquent également une amélioration de la sélectivité concernant la BSA, mais une disposition incertaine pour le dextrane pour lequel les évolutions de rétentions diffèrent en fonction du poids moléculaire. Pour les membranes en PSU comme celles en PVDF une baisse des performances de rétention vis-à-vis des AH a été remarquée. Pour expliquer ces résultats les auteurs ont évoqué un élargissement des pores, une diminution de l'hydrophobicité et de la charge de surface provoquant une augmentation des répulsions électrostatiques.

Selon les études, une diminution du rejet est généralement attribuée à l'augmentation de la taille des pores et de la porosité, alors qu'une diminution de l'hydrophilie peut conduire soit à une augmentation, soit à une diminution de la rétention des MONs. Cependant, il peut être difficile de distinguer les effets stériques des interactions hydrophobes. Les tests de filtration sont ainsi sensibles aux changements des propriétés de la surface membranaire.

I.3.2.5.2 Filtration de suspensions virales

Ces tests sont conçus pour évaluer les capacités sélectives de la membrane et, par conséquent, la taille des pores. La rétention de composés de poids moléculaire différent est utilisée pour déterminer la

taille des pores ou le seuil de coupure des membranes. Des polymères solubles de différents types et tailles sont utilisés comme modèles.

Pour mettre en évidence une modification de porosité, Jacangelo *et al*., (1995) ont étudié l'abattement viral de membranes en céramique de microfiltration et d'ultrafiltration. Ils ont établi le fait que l'abattement de virus de type bactériophage MS2 est fonction de la distribution de taille de pores et du seuil de coupure. D'autres phénomènes viennent compléter l'exclusion stérique pour justifier l'abattement viral. Il est question d'adsorption sur la membrane, de façon superficielle ou profonde, d'adsorption sur des solutés retenus par la membrane, ou de rétention par le dépôt formé à l'issu du colmatage (ElHadidy *et al*., 2013).

Une étude récente (Kosiol *et al*., 2017) a cherché à déterminer la distribution de taille de pores de membranes d'UF par rétention de solutés rigides, à savoir des nanoparticules d'or mono-dispersées. L'adsorption parasite des nanoparticules a été écartée par anticipation en filtrant au préalable une solution de tensioactifs dodécylsulfate de sodium (SDS) et en ajoutant du SDS à la solution contenant les nanoparticules. La distribution de taille de pores ainsi déterminée a été confrontée à la filtration de virus de différentes tailles, ce qui a pu confirmer les résultats obtenus (Kosiol *et al*., 2017). Le Hir *et al*., (2018) ont évalué la rétention de nanoparticules (NP) de tailles différentes par des membranes multicanaux en PES/PVP d'une taille de pores moyenne de 20 nm. Ils ont également identifié les différents profils de pénétration des NP. La filtration frontale des NP a mis en lumière l'influence du rapport taille des particules/taille des pores et de la géométrie des membranes (épaisseur) sur la rétention. En effet, plus la taille des particules est faible par rapport à la taille des pores, plus les particules sont susceptibles de s'infiltrer en profondeur dans la membrane et d'en ressortir. L'évaluation de la rétention des NP a été effectuée en fonction de la pression transmembranaire (PTM) d'une part et en fonction du facteur de concentration volumique (FCV) d'autre part.

À un FCV de 800, plus de 80% des NP d'un diamètre moyen de 100 nm (NP100) sont retenues, dont plus de 70% bloquées en surface ou dans la membrane. Le taux de rétention NP100 augmente avec la PTM. Pour les NP d'un diamètre moyen de 10 nm (NP10) à un FCV de 200, plus de 70% sont retenues, dont plus de 60% sont récupérées dans le rétentat. Le taux de rétention des NP10 semble indépendant de la PTM. Pour les NP d'un diamètre moyen de 1,5 nm (NP1,5) à un FCV de 200, plus de 60% sont retenues essentiellement en surface ou à l'intérieur de la membrane (moins de 10% sont récupérées dans le rétentat). Le taux de rétention des NP1,5 augmente lorsque la PTM diminue.

À une PTM de 0,2 bar, les NP100 sont retenues à plus de 90% quel que soit le FCV. Il est intéressant de noter que pour un FCV de 500, les NP100 sont essentiellement bloquées en surface ou à l'intérieur de la membrane alors qu'à un FCV de 200, les NP100 sont autant bloquées en surface de la membrane

que retrouvées dans le rétentat. Les NP10 sont retenues à plus de 80%. Le taux de rétention augmente sensiblement avec le FCV. Le taux de rétention des NP1,5 est clairement influencé par le FCV. Il passe d'environ 60% à un FCV de 200 à plus de 90% à un FCV de 800. La majorité des NP1,5 est bloquée en surface ou à l'intérieur de la membrane.

Concernant les profils de pénétration, les NP100 présentent une faible profondeur de pénétration (entre 20 et 30 µm de la surface active). Les NP10 sont uniquement retrouvées dans la surface active de la membrane. Les NP1,5 ont une profondeur de pénétration plus importante que les NP les plus grosses, puisqu'elles sont retrouvées dans l'intégralité de la membrane.

Après avoir fait le lien entre les performances de filtration des membranes et leurs propriétés physico-chimiques, la démarche présentée dans la Figure 6 propose de faire le lien avec les outils analytiques les plus adéquats pour caractériser les changements physico-chimiques.

I.3.2.6 Caractérisations chimiques des membranes

I.3.2.6.1 ATR-FTIR

L'analyse ATR-FTIR permet d'identifier, en fonction de la fréquence de vibration, les groupes fonctionnels et, dans certains cas, la composition chimique d'un échantillon (Hanafi *et al*., 2016). Selon Rabiller-Baudry *et al*., (2015), cette analyse est une technique très performante et accessible en routine pour mettre en évidence la dégradation des membranes exposées au chlore lors de lavages chimiques. La spectroscopie IR rend compte des modifications chimiques survenues lors de l'oxydation des matériaux membranaires par le chlore. Bien que le PSU, le PES et le PVDF soient des polymères résistants chimiquement (Desclaux *et* Remigy, 2007), des études précédentes sur la dégradation des membranes ont révélé grâce aux analyses IR leur fragilité (Ross *et al*., 2000; Momtaz *et al*., 2005; Zhang *et al*., 2006; Causserand *et al*., 2006, 2008; Pellegrin *et al*., 2013; Rabiller-Baudry *et al*., 2015; Zhang *et al*., 2017; Gao *et al*., 2019). Ces études ont souligné en particulier la dégradation de l'additif hydrophile (PVP) introduit lors de la fabrication des membranes pour en former les pores. Prulho *et al*., (2013) ont démontré la formation de groupements succinimides. A posteriori Hanafi *et al*., (2016) ont mis en évidence par ATR-FTIR cette formation consécutivement à l'attaque radicalaire sur la PVP. Les Tableau 2 à 5 rassemblent pour les cinq polymères (PES, PSU, PVDF, PVP et polysuccinimide (PSI)) les bandes caractéristiques pour identifier l'impact du chlore. L'intensité de ces bandes varie alors en fonction des conditions d'exposition au chlore. Étant donné leur appartenance à la même famille, le PSU et le PES ont des spectres IR similaires.

Tableau 2 : Attribution des bandes des spectres IR aux groupements chimiques pour le PSU et le PES (Pellegrin, 2013)

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration du groupement chimique
702 ; 862	Déformation =C-H
1008 ; 1102	Élongation =C-H
1170	Élongation SO_2
1240	Élongation C-O-C
1294 ; 1316	Élongation asymétrique SO_2
1400	Élongation =C-H
1480 ; 1580	Élongation C=C
2970	Élongation -CH_3 (PSU uniquement)
3000 – 3100	Élongation =C-H (PES uniquement)

Tableau 3 : Attribution des bandes des spectres IR aux groupements chimiques pour le PVDF (Puspitasari et al., 2010; Mohamadi, 2012)

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration du groupement chimique
764	Déformation du squelette du PVDF
796	Rotation plane CH_2
840 ; 885	Rotation plane CH_2 et élongation CF_2 (phases β et γ)
975 ; 1069	Empreinte du PVDF
1190	Élongation CF_2
1340	Élongation CF_2 (phase γ)
1420	Rotation plane et cisaillement CH_2
2980	Élongation symétrique et asymétrique CH_3

Tableau 4 : Attribution des bandes des spectres IR aux groupements chimiques pour la PVP (Koczkur et al., 2015)

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration du groupement chimique
650 ; 737 ; 1018 ; 1290	Déformation et élongation C-N
1424-1435	Balancement CH_2
1495	Élongation C=N (pyridine)
1660	Élongation C=O
2955	Élongation asymétrique C-H
3434	Élongation -OH

Tableau 5 : Attribution des bandes des spectres IR aux groupements chimiques pour le polysuccinimide (PSI)(Chiriac et al., 2011; L. Zhang et al., 2013; Jalalvandi et Shavandi, 2018)

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration du groupement chimique
1270	Élongation C-N
1390-1400	Déformation N-H et élongation C-N (CONH)
1700-1720 ; 1797	Élongation C=O (imide cyclique) ; E
3000	Élongation C-H
3100-3600	Élongation -NH

De manière générale, les études par analyses IR montrent qu'il est possible de relier la composition des membranes et l'hydrophilie avec la résistance au colmatage et la productivité des membranes (e.g. Arkhangelsky *et al*., 2007; Hanafi *et al*., 2014; Rabiller-Baudry *et al*., 2015). En outre, ces

analyses renseignent sur les mécanismes de dégradation des polymères en révélant l'apparition ou la disparition des bandes d'absorption.

À titre d'exemple, Bégoin *et al*., (2006b), Yadav *et al*., (2009) et Rabiller-Baudry *et al*., (2015) ont constaté une variation des spectres IR des membranes en PES exposées au chlore, avec en particulier l'apparition de deux bandes d'absorption à 1034 et 1205 cm^{-1}, attribuée à la formation d'un groupement sulfonique SO_3H et d'un groupement phénolique chloré Cl-SO_2-R. De plus une diminution d'intensité des bandes d'absorption pour des nombres d'onde caractéristiques des groupements chimiques dans le PES (Tableau 2) et pour des nombres d'onde relatifs aux groupements chimiques de l'agent hydrophile PVP (notamment 1660 cm^{-1}) a été observée. Yadav *et al*., (2009) ont mis en évidence l'influence du pH, montrant une diminution moins importante des bandes d'absorption à pH 12 par rapport à pH 9. Causserand *et al*., (2006, 2008) ont montré que la dégradation du PSU était plus importante lorsque la solution de chlore est à un pH compris entre 8 et 10 que lorsqu'elle est à un pH de 7 ou de 12. Conformément aux résultats d'analyses menées en spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR), différents mécanismes de dégradation ont été proposés soulignant des ruptures de chaînes des molécules de PSU.

Pour les membranes en PSU/PVP, Gaudichet-Maurin *et* Thominette, (2006) ont remarqué l'apparition de trois bandes d'absorption à 1034 et 1055 et 1644 cm^{-1}, respectivement attribuées aux formations de groupements sulfoniques (SO_3H) et des liaisons C-O et C=C. L'impact du chlore à pH 8 sur la PVP a été marqué spécialement par l'apparition de bandes d'absorption à 970 et 985 cm^{-1} correspondant à la formation de doubles liaisons C=C. Zhang *et al*., (2017) ont confirmé les observations faites par les auteurs précédents. Zhang *et al*., (2017) ont précisé dans leur étude l'impact de la durée d'exposition au chlore (à concentration en chlore constante) démontrant la disparition consécutive à l'augmentation de l'exposition au chlore d'une bande d'absorption à 1740 cm^{-1}. Cette bande a été apparentée à la dégradation de la PVP et en particulier à la formation puis la dégradation de groupements aldéhydes.

Dans des conditions équivalentes (trempage dans 400 $mg.L^{-1}$ en chlore total, pH 10-10,5) les membranes en PVDF/PVP semblent moins impactées par l'exposition au chlore que les membranes en PSU/PVP et PES/PVP car les études effectuées sur ces membranes ont montré que le PVDF est plus résistant que le PSU et le PES (Zhang *et al*., 2017).

Zhang *et al*., (2017) ont cependant mentionné une modification des spectres IR des membranes en PVDF/PVP entre 1000 et 1250 cm^{-1}, zone caractéristique des vibrations CF. À pH alcalin, les spectres IR des échantillons membranaires témoignent d'une déshydrofluoration (Ross *et al*., 2000; Zhang *et*

al., 2006). Ce processus est marqué par l'apparition d'une bande d'absorption à 1630 cm^{-1} indiquant la déprotonation de CH_2 et la formation de C=C.

Récemment, la spectroscopie de corrélation à 2 dimensions (2DCoS) a été employée afin d'étudier la chronologie des modifications subies par les matériaux membranes. . Le principe de cette méthode est décrit sur la Figure 7.

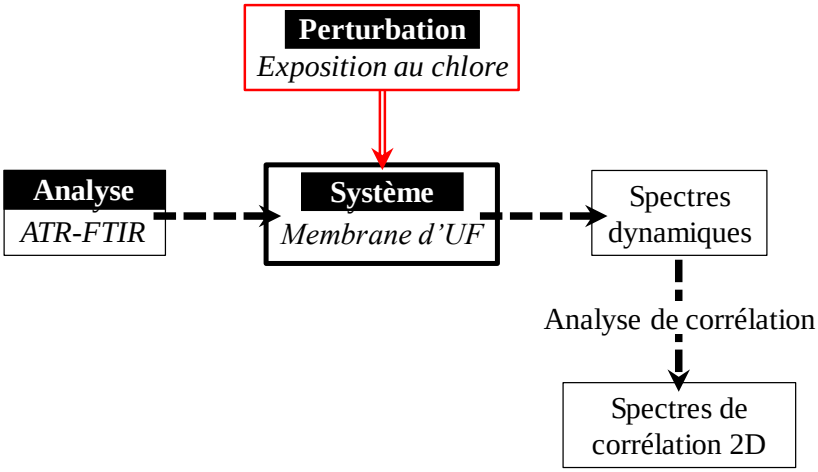


Figure 7 : Principe de la spectroscopie de corrélation 2D adapté de Park et al., (2015)

Comme décrit sur la Figure 7, la variation d'un signal analytique (Intensité d'absorbance d'une bande en spectroscopie IR) est la conséquence de l'application d'une perturbation extérieure sur un système défini par exemple la dose d'exposition au chlore. Grâce à des règles mathématiques définies comme les Règles de Noda (décrites dans le Chapitre 1, section II.1.4.5), les spectres dynamiques, les spectres synchrone et asynchrone sont générés (Park *et al*., 2016). Récemment la méthode 2DCoS a été employée afin de déterminer la chronologie de modification des spectres IR lors d'une exposition au chlore. Zhou *et al*., (2017) ont identifié la séquence de modification des matériaux sur des membranes en PES/PVP exposées à 500 $g.h.L^{-1}$ à pH 6, 8 et 10, comme suit : 1463, 1440, et 1410 (Structure C-H cyclique) > 1662 (groupement amide) > 1700 (groupement succinimide) > 1320, 1292 (S=O asymétrique) > 1486, 1580 (structures aromatique) > 1241 (bandes éther aromatique) > 1105, 1150 cm^{-1} (O=S=O symétrique).

En conclusion, l'IR est une technique pertinente pour l'étude des modifications des matériaux membranaires induites par le chlore. Notamment, il a été possible d'identifier la transformation de la PVP en succinimide. De plus, l'utilisation récente de nouvelles techniques de traitement des spectres IR ouvre la possibilité d'étudier la chronologie des modifications observées. Cependant, l'analyse IR seule ne permet pas de cartographier les polymères et n'apporte aucune information sur la chimie de surface. Afin de palier à ce manque d'information, l'étude du vieillissement membranaire s'effectue de plus en plus via un couplage des techniques de microscopie et IR.

I.3.2.6.2 FTIR-Mapping

Récemment, des travaux ont été réalisés en utilisant un couplage de la microscopie optique et de la spectroscopie infrarouge afin de combiner une caractérisation chimique à caractérisation physique. Il est alors possible d'obtenir une cartographie des échantillons analysés (Katon, 1996; Chalmers *et al*., 2002). De manière similaire à l'obtention d'un spectre en spectroscopie IR classique, il est possible d'obtenir la distribution des composants de la membrane. Nachtnebel *et al*., (2016) ont utilisé cette technique afin de localiser la dégradation d'une membrane en PES/PVP (Figure 8). Ces auteurs ont confirmé que la PVP présente en surface des membranes subissait les principales dégradations à cause de l'exposition au chlore. Cependant les auteurs attirent l'attention sur le fait que les résultats ne sont interprétables que de façon qualitative car la PVP est localisée sur de faibles zones de la surface membranaire.

Kourde-Hanafi *et al*., (2017) ont montré grâce à cette technique analytique que la PVP n'était pas répartie de façon homogène en surface de la membrane (Figure 9 images a et b). D'autre part les cartographies obtenues ont permis de souligner la disparition de la PVP pour des membranes en PES/PVP exposées au chlore (Figure 9 images c et d).

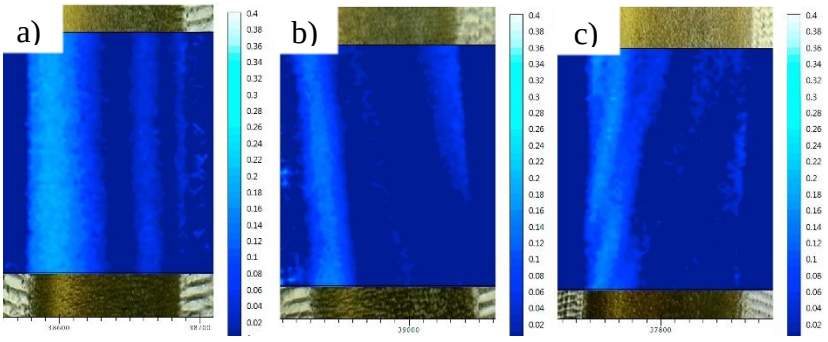


Figure 8 : Cartographies de membranes planes en PES/PVP, membrane neuve (a), membranes exposées au chlore à pH 9 à 167 (b) et 1250 mg.h.L^{-1}(c). La PVP est localisée essentiellement au niveau de la surface active (côté gauche des images). Images extraites de Nachtnebel et al., (2016)

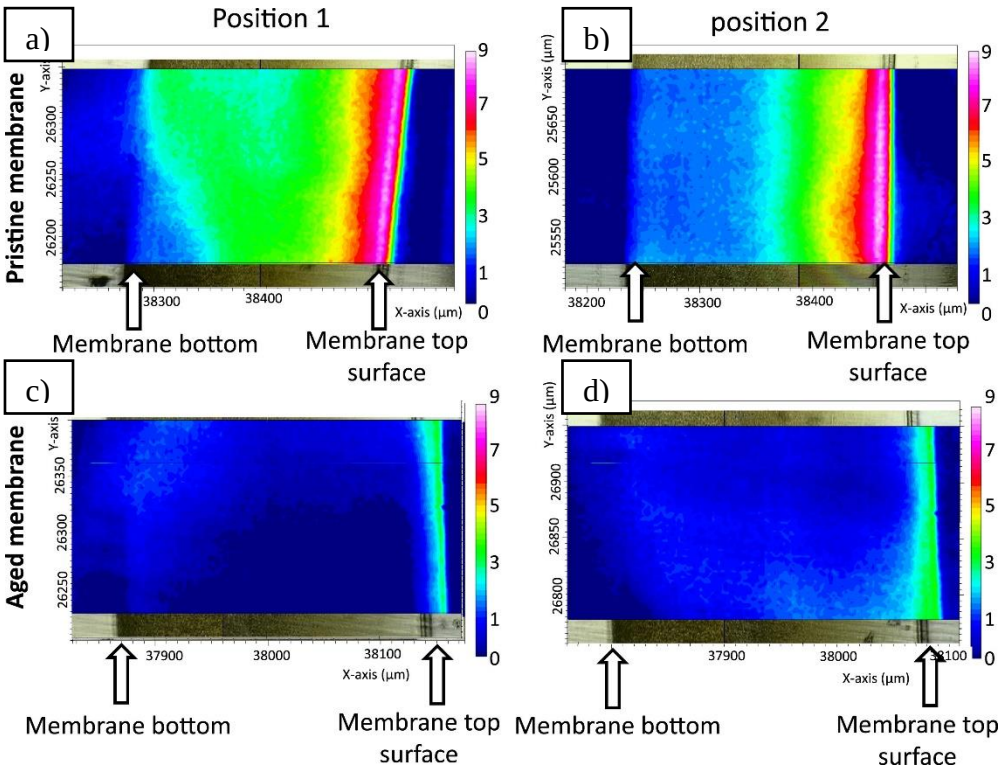


Figure 9 : Cartographies de membranes planes en PES/PVP, membrane neuve (a et b), membranes exposées au chlore à pH 8 à 4000 mg.h.L^{-1}(c et d). La PVP est localisée essentiellement au niveau de la surface active (côté droit des images). Images extraites de Kourde-Hanafi et al., (2017)

I.3.2.6.3 Analyse thermogravimétrique et Calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre l'évolution du poids d'un matériau durant une augmentation progressive de la température sous une atmosphère contrôlée. Cette technique est utilisée pour la détermination des caractéristiques des matériaux telles que la stabilité thermique, la cinétique des réactions chimiques ou les températures de dégradation (Beyler *et* Hirschler, 2002). En utilisant la courbe de dégradation thermique des membranes, il est possible de déterminer les propriétés des additifs et du polymère. Cependant, les interférences entre les composés membranaires peuvent provoquer des variations par rapport à la courbe de dégradation des matériaux seuls. D'autre part, les modifications chimiques ou structurelles des polymères ainsi que l'atmosphère dans laquelle se produit la dégradation peuvent impacter la température de dégradation (Nguyen, 1985).

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) mesure le flux de chaleur associé aux transitions de phase ou aux réactions. Cette technique permet par exemple de déterminer les températures de transition vitreuse (Tg), de fusion et de cristallisation des polymères. Le phénomène de transition vitreuse est le principal changement d'état intervenant pour les polymères amorphes. Il correspond au passage d'un état liquide surfondu à un état vitreux.

La dégradation thermique du PSU sous azote se produit en une seule étape de 442 à 650°C (Molnár *et al*., 2005). La dégradation du PSU résulte essentiellement de la scission aléatoire des chaines principales du polymère (Orhan *et al*., 2012). Le PSU présente une Tg de 184,4°C (Hamid *et al*., 2019).

Le PES est un polymère thermoplastique amorphe avec une Tg de 220°C (dégradation sous air, Lee *et al*., 2016). La dégradation thermique sous azote des membranes en PES pur étudiée par Sun *et* Chen, (2016) s'effectue en deux temps et débute à partir de 410°C. Durant cette première étape, la décomposition du PES est responsable d'une perte de poids de 38,83%. Au-delà de 580°C, la dégradation du PES se poursuit par la carbonisation des éléments résiduels. Yadav *et al*., (2009) ont étudié la dégradation thermique de membrane en PES (double couche) sous air en fonction de l'exposition au chlore à différents pH. Quel que soit l'état des membranes, les dégradations observées se décomposent en trois phases. La première perte en masse (supérieure à 50%) entre 380 et 460°C a été attribuée à la décomposition de la couche support. Les deux autres pertes en masse entre 460 et 580°C et 580 et 630°C ont été attribuées à la dégradation de la couche de PES. Pour une exposition au chlore de 1042 $mg.h.L^{-1}$, il a été observé une dégradation plus rapide pour la membrane exposée à pH 9 que pour la membrane neuve et la membrane exposée au chlore à pH 12. Cette dégradation prématurée a été imputée à la réduction du poids moléculaire suite aux scissions des chaînes polymériques au cours de l'exposition au chlore. L'analyse thermique a permis de mettre en évidence la diminution de la stabilité thermique des membranes exposées au chlore à pH 9.

La température de transition vitreuse du PVDF est de -40°C, suivant la régularité de la chaîne, sa température de fusion varie de 165 à 178°C et sa température de décomposition thermique est située au-delà de 300°C. La dégradation thermique du PVDF commence par l'élimination d'HF et se poursuit par la rupture de chaîne sans formation de monomère (Bonnet, 2004). Li *et* Kim, (2008) ont montré que la dégradation d'un échantillon membranaire en PVDF sous azote et argon avait lieu en deux temps. La première étape commence à 441°C, tandis que la seconde commence à 473°C et s'achève à 626°C.

Plusieurs valeurs pour la température de transition vitreuse de la PVP ont été données (gamme allant de 54°C à 175°C,(Tan *et* Challa, 1976)). Cette large gamme peut s'expliquer par la nature hygroscopique de la PVP, la présence de monomère résiduel ou encore l'augmentation du poids moléculaire (Jadhav *et al*., 2014). La décomposition thermique de la PVP (1300 kDa) sous azote se produit en une seule étape à partir de 250°C avec une perte en poids de 70% entre 370 et 430°C (Silva *et al*., 2005). Selon Loría-Bastarrachea *et al*., (2011) la dégradation de la PVP résulterait de la dépolymérisation des chaines principales du polymère. Peniche *et al*., (1993) ont montré que la

dégradation de la PVP sous azote avait lieu en une seule étape débutant à partir de 280°C. Elle correspond en une perte de poids de 96%. Sous oxygène la dégradation s'effectue en trois étapes. De 250 à 440°C la perte de poids est d'environ 70% et de 440 à 550°C, les 30% restant de l'échantillon sont dégradés. Sous oxygène la dégradation thermo-oxydante de la PVP débute pour des températures plus faibles que sous azote. Peniche *et al.*, (1993) ont justifié ce phénomène par la formation de résidus peroxydes du fait de la présence d'oxygène. Zhang *et al.*, (2017) ont constaté une perte en poids autour de 420°C pour une membrane commerciale en PVDF. Cette perte a été attribuée à la dégradation thermique de l'additif hydrophile, PVP, ou du polyéthylène glycol (PEG) sachant que ces deux polymères se dégradent dans la même gamme de températures (Kou *et al.*, 2019).

Le polysuccinimide (PSI) a une Tg supérieure à 260°C (Chen *et al.*, 2005). La dégradation du PSI sous azote se fait en une seule étape entre 346 et 420°C (Jalalvandi *et* Shavandi, 2018). La dégradation du PSI sous hélium se produit en deux étapes. Durant la première étape (70 à 422°C) , la perte en masse est de 14,40% et durant la seconde étape (422 à 580°C) la perte en masse est de 58,13%. La dégradation du PSI découle de la déshydratation de l'échantillon ainsi que des ruptures de chaines et des imides cycliques (Tudorachi *et* Chiriac, 2011).

Au travers de l'état de l'art sur l'utilisation des analyses thermiques pour déterminer la composition de matériaux, il en ressort que ces techniques sont adéquates pour évaluer l'impact du chlore sur la composition des membranes et donc la productivité (cf. Figure 6).

I.3.2.6.4 Potentiel zêta

La charge de surface d'une membrane semble avoir un impact sur le caractère colmatant d'un polymère. La charge de surface peut être quantifiée par des mesures de potentiel d'écoulement. Le potentiel d'écoulement est relié au potentiel zêta par la pente de la courbe $\Delta E = f(\Delta P)$ (Causserand, 2006 ; équation Éq. 1) :

$$\frac{\Delta E}{\Delta P} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\mu \chi} \qquad \textit{Éq. 1}$$

Où ΔE (V) est le potentiel d'écoulement, ΔP (Pa), la pression transmembranaire si la mesure est effectuée à l'intérieur des pores, ou la perte de charge dans le canal d'écoulement si la mesure est effectuée en surface de membrane, ε_0 ($C^2.J^{-1}.m^{-1}$), la permittivité du vide, ε_r, la constante diélectrique relative au solvant, ζ (V), le potentiel zêta, μ (Pa.s), la viscosité dynamique de la solution d'électrolyte et χ ($S.m^{-1}$), la conductivité de la solution d'électrolyte.

D'après les études menées (Kwon *et* Leckie, 2006; Arkhangelsky *et al.*, 2007; Teella *et al.*, 2015; Pellegrin *et al.*, 2015), la charge de surface augmente avec l'exposition au chlore. La dégradation du PES a également été identifiée par Hanafi *et al.*, (2016). Les mesures électrocinétiques ont révélé la

formation de groupes fonctionnels avec des propriétés acides très faibles à la surface des membranes exposées à l'hypochlorite de sodium à pH 8 et dans une moindre mesure à pH 6 et 11,5. La disparition du point isoélectrique des membranes par une exposition à l'hypochlorite de sodium à pH 6 et 8 s'expliquerait par la formation de groupes d'acides forts tels que les acides sulfoniques. Ces résultats ont suggéré la scission de certaines chaînes PES, confirmée par analyses spectroscopiques de photoélectrons induits par rayons X (XPS, pour X-ray *Photoelectron Spectroscopy*). De plus l'augmentation de la charge de surface a été associée à l'ouverture des cycles pyrrolidone (PVP) entrainant la formation d'acides carboxyliques. Zhang *et al*., (2017) ont mesuré le potentiel zêta de membranes en PSU et PVDF exposées au chlore à pH 10 pour différentes durées (de 10 à 500 h). Pour les membranes en PSU l'analyse a corroboré la formation de groupes sulfoniques par l'augmentation de la charge de surface membranaire avec l'augmentation de l'exposition au chlore. Toutefois l'augmentation de la charge de surface ne s'est pas accompagnée de la disparition du point isoélectrique, contrairement aux membranes en PES. Pour les membranes en PVDF, l'analyse a révélé un comportement différent des membranes en PSU et en PES puisque l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH, est restée la même malgré l'augmentation de l'exposition au chlore.

Au regard de ces études, la mesure du potentiel d'écoulement semble être un complément utile à d'autres techniques de caractérisation chimique de surface et ainsi pour évaluer la productivité des membranes (cf. Figure 6).

I.3.2.7 Caractérisations physiques des membranes

I.3.2.7.1 MEB et FE-SEM (*Field Emission-Scanning Electron Microscopy*)

Les deux inconvénients majeurs de ces techniques demeurent dans la difficulté à effectuer l'échantillonnage et à obtenir une analyse quantitative pour la détermination de la taille de pores (Causserand, 2006). Néanmoins de façon qualitative, cette technique permet d'observer les dégradations structurelles induites par l'exposition au chlore des membranes. En effet, Yadav *et al*., (2009) ont pu observer l'apparition de fissures sur des membranes en PES exposées au chlore à pH 9 (Figure 10). Aucune fissure n'a été détectée sur les membranes neuves et exposées au chlore à pH 12, confirmant l'impact du pH sur la dégradation des matériaux membranaires.

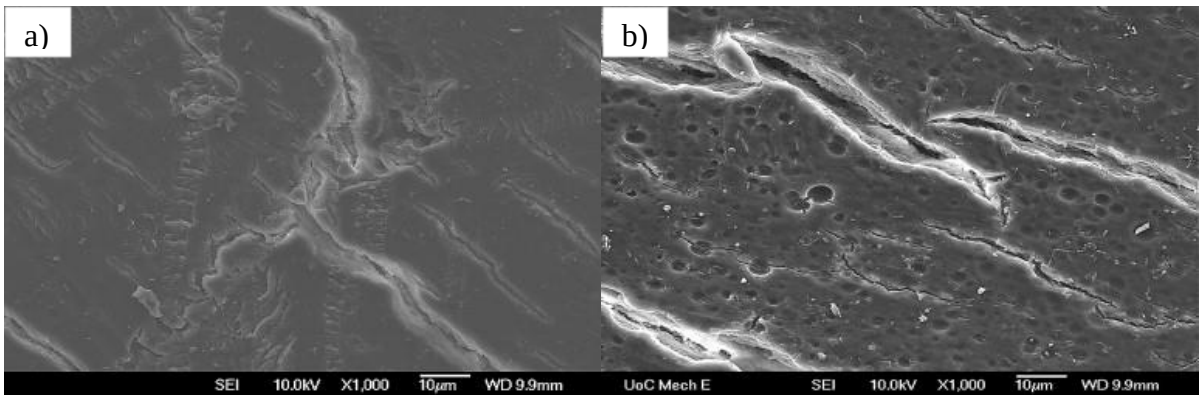


Figure 10 : Observation au FE-SEM de membranes en PES exposées au chlore à pH 9 à 417 mg.h.L^{-1} (a) et 1042 mg.h.L^{-1} (b). Images issues de Yadav et al., (2009)

Gao *et al*., (2019) se sont intéressés aux propriétés de la polydopamine pour restaurer des membranes en PSU/PVP et PVDF/PVP endommagées par des lavages au chlore. Pour cela ils ont observé la surface des membranes au FE-SEM. Il apparait clairement une modification de la morphologie des membranes suite à l'exposition au chlore (Figure 11). Pour les membranes en PSU, cela se traduit par une surface plus rugueuse. Cette observation a été confirmée par la détermination de la rugosité moyenne de la surface membranaire en AFM (*Atomic Force Microscopy*), qui passe de 36 ± 1,2 nm pour la membrane neuve à 70,2 ± 5,5 nm pour la membrane exposée au chlore. Pour les membranes en PVDF, l'exposition au chlore a rendu la surface membranaire moins rugueuse et a causé l'augmentation de la taille des pores (180 ± 20 nm pour la membrane neuve contre 220 ± 23 nm pour la membrane exposée au chlore).

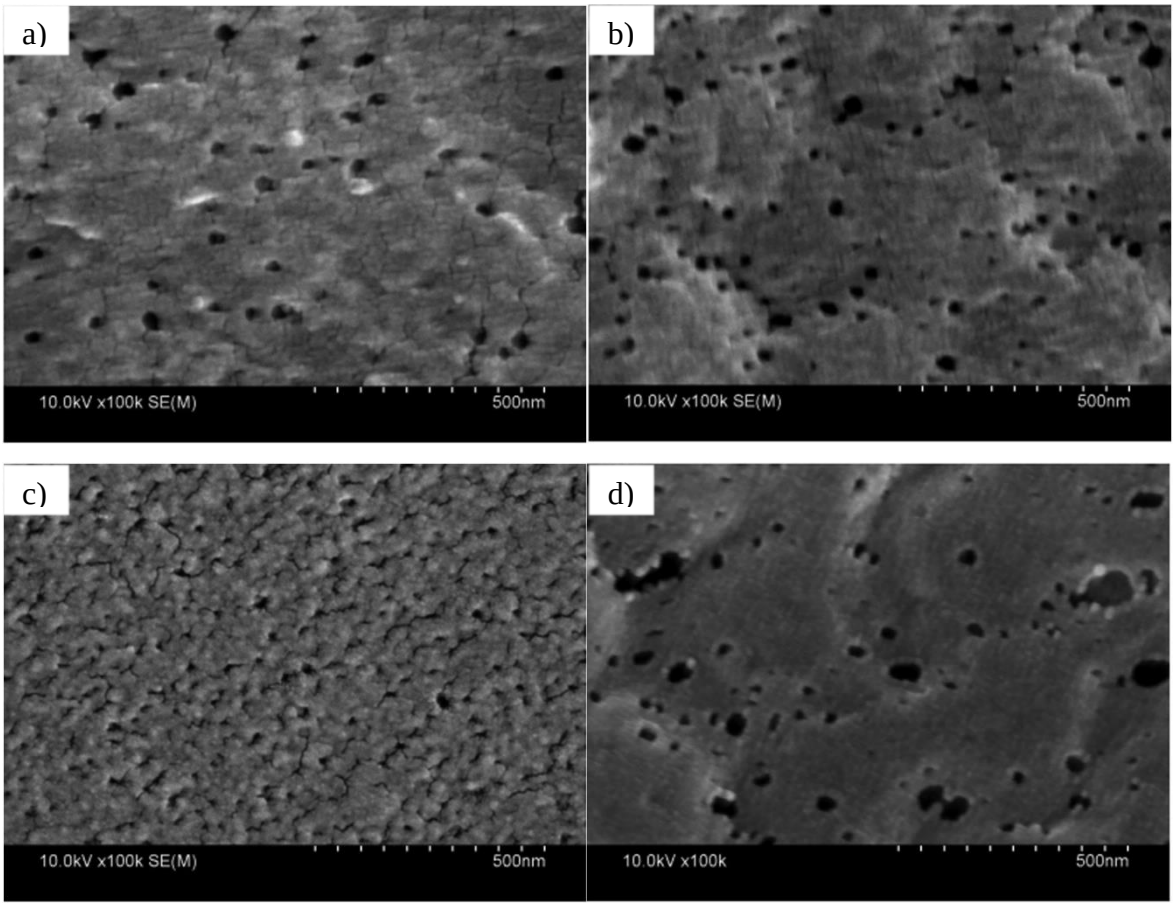


Figure 11 : Observation au FE-SEM de membranes exposées au chlore à pH 10-10,5 à 200 000 mg.h.L^{-1} : PSU/PVP neuve (a), PSU/PVP vieillie (b), PVDF/PVP neuve (c) et PVDF/PVP vieillie (d). Images extraites de Gao et al., (2019)

Marbelia *et al*., (2019) ont observé au MEB un changement structurel de membranes en PVDF/PVP (Figure 12), confirmé par une augmentation du diamètre moyen de pore lorsque la PVP et l'exposition au chlore augmentent (Tableau 6).

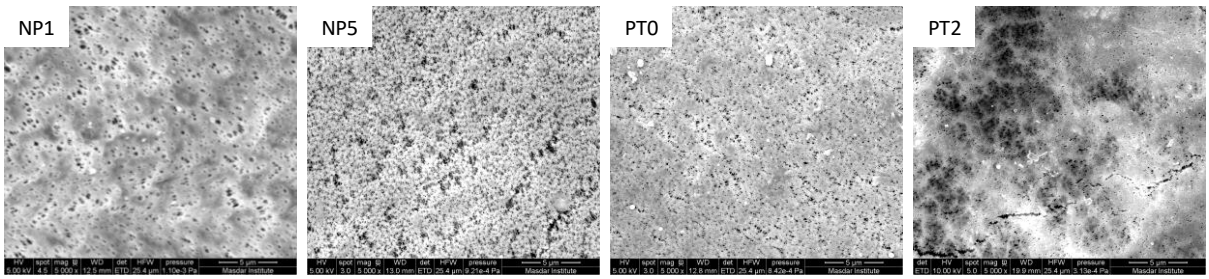


Figure 12 : Observation au MEB de membranes en PVDF/PVP. Les membranes NP1 et NP5 sont constituées de 12% de PVDF et respectivement de 0 et 4% de PVP. Les membranes PT0 et PT2 sont composées de 14% de PVDF et de 3% de PVP. La membrane PT2 a subi une exposition au chlore de 8000 mg.h.L^{-1}. Images extraites de Marbelia et al., (2019)

Tableau 6 : Diamètre moyen des pores de membranes en PVDF/PVP en fonction de la proportion de PVP et de l'exposition au chlore

	NP1	NP5	PT0	PT2
Diamètre moyen des pores (µm)	0,27	0,98	0,33	0,48
Pourcentage de PVP (%)	0	4	3	3
Exposition au chlore ($mg.h.L^{-1}$)				8000

Via la microscopie électronique à balayage, des observations similaires de l'impact du chlore sur des membranes en PVDF/PVP avaient également été notées par Abdullah *et* Bérubé (2013).

I.3.2.7.2 Porométrie

La porométrie est un moyen d'estimer la taille des pores de la membrane, en suivant le flux d'un fluide à travers les pores d'une membrane. Étant donné que les forces capillaires sont plus élevées pour les pores plus étroits, une pression plus élevée pour un flux donné indique des diamètres de pores plus petits. En appliquant un « fluide mouillant » d'un côté de la membrane et un « fluide de déplacement » de l'autre, la variation de la chute de pression avec un débit progressivement croissant, peut être utilisée pour calculer la distribution de la taille des pores. Al Malek *et al*., (2012) ont déterminé la taille de pores et leur distribution pour des membranes en PES/PVP lors de la filtration d'une solution de polymère polydispersé (Cooper *et* Van Derveer, 1979). Ils ont ainsi établi une corrélation entre la taille des pores et la rétention de solutés.

Marbelia *et al*., (2019) ont montré une augmentation de la taille de pores avec l'augmentation du pourcentage de PVP dans des membranes en PVDF/PVP par porométrie. Cependant, ils n'ont pas observé de différence significative lors de l'exposition au chlore des membranes.

Pellegrin *et al*., (2015) ont déterminé la taille de pores de membranes en PES/PVP par mesure du point de bulle. Les auteurs ont établi différents scenarii pour expliquer l'évolution de la taille de pores en fonction de l'exposition au chlore des membranes. Le scenario le plus probable suggère que l'exposition au chlore occasionne l'augmentation de la taille des pores, la diminution du nombre de pores par « fusion » et l'apparition puis la croissance d'irrégularités au sein des membranes. Grâce aux valeurs obtenues de taille de pores, la sélectivité des membranes a été modélisée et confrontée aux valeurs expérimentales. Le scenario proposé a ainsi été confirmé.

Giglia *et al*., (2015) ont utilisé la porométrie liquide-liquide (PLL) afin de caractériser la distribution de taille de pores de membranes commerciales en PES et en PVDF spécifiques à la filtration de suspensions virales. Du fait de l'objectif de l'étude, les auteurs se sont focalisés uniquement sur leur taille moyenne. Les virus étudiés sont les bactériophages PR772 (82 nm) et phiX174 (27 nm), les parvovirus MVM et les parvovirus porcins (22 nm). Les auteurs ont proposé un modèle basé sur les hypothèses que le mécanisme principal de rétention des virus est l'exclusion stérique c'est-à-dire que

le LRV est corrélé avec la taille des virus (DiLeo *et al*., 1993) et que la distribution de taille de pores des membranes suit une loi normale et peut être corrélée à la rétention virale (Peinador *et al*., 2011). Il s'agit donc d'un modèle prédictif des performances de rétention virale des membranes à partir de leur taille de pores et de la taille des virus. Les auteurs ont démontré la validité du modèle par confrontation des valeurs modélisées et expérimentales.

I.3.3 Mécanismes de dégradation suite à la chloration des membranes

Afin d'expliquer les phénomènes mis en jeu lors de la dégradation des matériaux membranaires en présence de chlore, de nombreux mécanismes de dégradation ont été proposés. Les mécanismes de dégradation reportés dans la littérature peuvent se regrouper en deux parties : les mécanismes par voie moléculaire et les mécanismes radicalaires. En effet, le chlore n'est pas le seul composé que la littérature considère comme responsable de la dégradation des matériaux membranaires. Gaudichet-Maurin *et* Thominette, (2006), Causserand *et al*., (2008) et Prulho *et al*., (2013) ont proposé la formation de radicaux hydroxyles en présence de chlore pour expliquer les réactions de dégradation des polymères.

I.3.3.1 Formation des radicaux

Un mécanisme de formation d'espèces radicalaire en présence de chlore a été proposé par Holst, (1954) (équations Éq. 2 à Éq. 5).

$$HOCl + ClO^- \rightarrow ClO^\bullet + Cl^- + HO^\bullet \qquad \text{Éq. 2}$$

$$HO^\bullet + ClO^- \rightarrow ClO^\bullet + HO^- \qquad \text{Éq. 3}$$

$$ClO^\bullet + ClO^- + HO^- \rightarrow O_2 + 2Cl^- + HO^\bullet \qquad \text{Éq. 4}$$

$$HOCl + 3ClO^- \rightarrow ClO^\bullet + HO^\bullet + 3Cl^- + O_2 \qquad \text{Éq. 5}$$

Ce mécanisme montre deux intermédiaires de réaction, les radicaux $ClO^\bullet$ et $HO^\bullet$, susceptibles d'endommager le polymère. Folkes *et al*., (1995) ont proposé également la formation de radicaux hydroxyles par décomposition de HOCl par du fer ferreux en reprenant le mécanisme de Holst (1954) et par analogie avec le réactif de Fenton (pH acide et concentration en chlore libre $[Cl_2]_{libre}$ élevée ; équations Éq. 6 à Éq. 8).

$$HOCl + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + Cl^- \qquad \text{Éq. 6}$$

$$HOCl + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + Cl^\bullet \qquad \text{Éq. 7}$$

$$Cl^\bullet + H_2O \leftrightarrows Cl^- + HO^\bullet + H^+ \qquad \text{Éq. 8}$$

Causserand *et al*., (2008) sont revenus sur ce mécanisme et ont proposé une formation de radicaux hydroxyles par décomposition de HOCl par du fer ferrique (équations Éq. 9 et Éq. 10).

$$HOCl + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + ClO^{\bullet} + H^{+} \qquad \text{Éq. 9}$$

$$HOCl + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Cl^{-} + HO^{\bullet} \qquad \text{Éq. 10}$$

En solution et à pH acide, ce mécanisme semble défavorable. Selon Folkes, l'acide hypochloreux ne réagit pas avec le fer ferrique à pH neutre même quand celui-ci est solubilisé sous forme de citrate de fer ferrique.

Selon Hanafi *et al.*, (2016) l'acide hypochloreux aurait un plus grand impact que $HO^{\bullet}$ sur la dégradation du PES.

I.3.3.2 Proposition de mécanismes de dégradation pour le PSU et le PES

Concernant la dégradation du PSU, le mécanisme proposé par Gaudichet-Maurin *et* Thominette (2006) impliquerait une réaction radicalaire. Conformément aux résultats d'analyses menées en spectroscopie FTIR, le mécanisme de dégradation souligne des ruptures de chaînes du PSU. La localisation des ruptures de chaînes est représentée par la Figure 13.

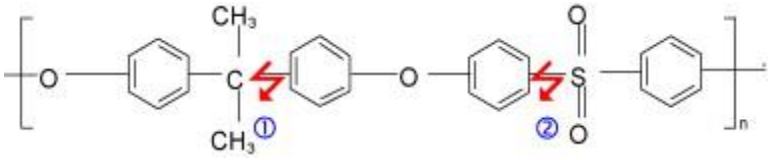


Figure 13 : Proposition de localisation des ruptures de chaînes pour le PSU (Gaudichet-Maurin et Thominette, 2006). Image issue de Causserand et al., (2008).

Les mécanismes suggérés par Gaudichet-Maurin *et* Thominette (2006) qui rendent compte d'une rupture de chaine en position ① et ② sont respectivement représentés en Figure 14 et Figure 15.

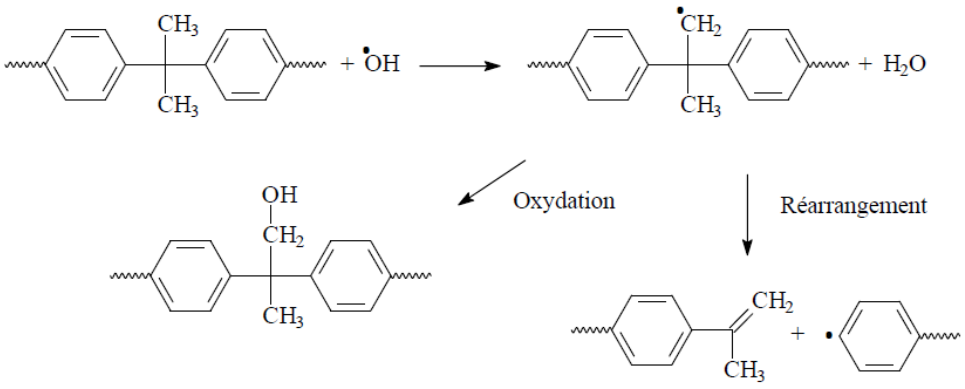


Figure 14 : Proposition de mécanisme radicalaire proposé par Gaudichet-Maurin et Thominette, (2006) pour l'oxydation et la rupture de chaine du PSU au niveau du groupement isopropyle. Image issue de Prulho, (2013).

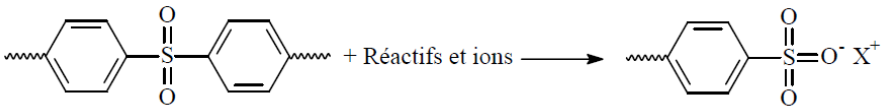


Figure 15 : Proposition de mécanisme radicalaire proposé par Gaudichet-Maurin et Thominette, (2006) pour la rupture de chaine du PSU au niveau du groupement sulfone. Image issue de Prulho, (2013).

Ces mécanismes témoignent de la formation de groupements alcènes (1644 cm^{-1}), de groupements alcools aliphatiques (1055 cm^{-1}) et de groupements sulfonates (1034 cm^{-1}). De plus ils étayent les résultats obtenus par Rouaix *et al*., (2006) en chromatographie d'exclusion stérique (SEC, pour *Size Exclusion Chromatography*) révélant une diminution du poids moléculaire du PSU (78,3 $kg.mol^{-1}$ pour la membrane neuve contre 52,0 $kg.mol^{-1}$ pour une membrane exposée au chlore à 307 200 $mg.h.L^{-1}$ à pH 8).

Pour le PES, Gaudichet-Maurin *et* Thominette (2006) ont proposé un mécanisme similaire à celui du PSU sans la formation de groupements alcènes car le PES ne contient pas de groupements alkyles. Arkhangelsky *et al*., (2007) ont présenté un mécanisme par voie moléculaire avec une action directe de l'acide hypochloreux (150 $mg.L^{-1}$) pour la dégradation du PES à pH 7,2 (Figure 16). L'action de HOCl conduit également à la rupture des chaines du polymère (diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 1485 cm^{-1}) et à la formation de groupements sulfonates.

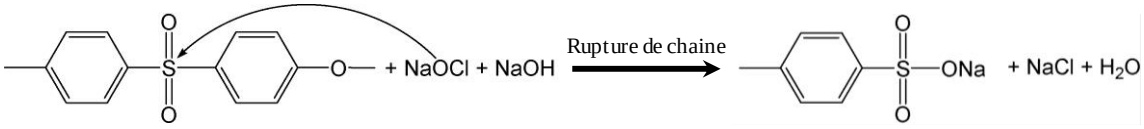


Figure 16 : Proposition de mécanisme par action directe de HOCl sur le PES (Arkhangelsky et al., 2007). Image issue et adaptée de Arkhangelsky et al., (2007).

Yadav *et al*., (2009) ont soumis un autre mécanisme par voie moléculaire pour la dégradation du PES à partir du mécanisme proposé par Arkhangelsky *et al*., (2007) (Figure 17). Selon ces auteurs, la dégradation du PES conduit à la formation de groupements sulfoniques et chlorés par rupture de chaine. En effet la dissociation des sulfonates de sodium conduirait à la formation de composés sulfoniques. Le mécanisme proposé témoigne de la présence de chlore détectée par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDS pour *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*) et de la formation de groupements sulfoniques détectée par ATR-FTIR (1034 cm^{-1}).

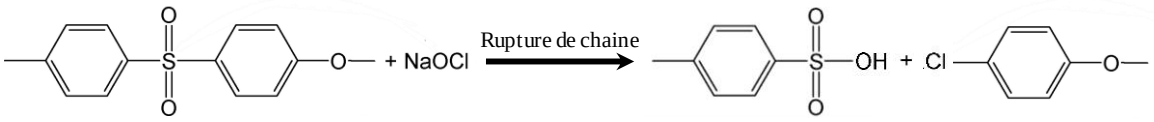


Figure 17 : Proposition de mécanisme par action directe de HOCl sur le PES (Yadav et al., 2009). Exposition des membranes en PES/PVP à 416 et 1042 mg.h.L $^{-1}$ à pH 9 et 12. Image issue et adaptée de Yadav et al., (2009).

Prulho *et al*., (2013) ont suggéré un mécanisme radicalaire pour la dégradation du PES en accord avec l'apparition d'une bande d'absorption à 1030 cm^{-1} attribuée à la formation de groupements phénoliques. À la place des ruptures de chaines, Prulho *et al*., (2013) propose l'oxydation des groupements aromatiques en phénols (Figure 18).

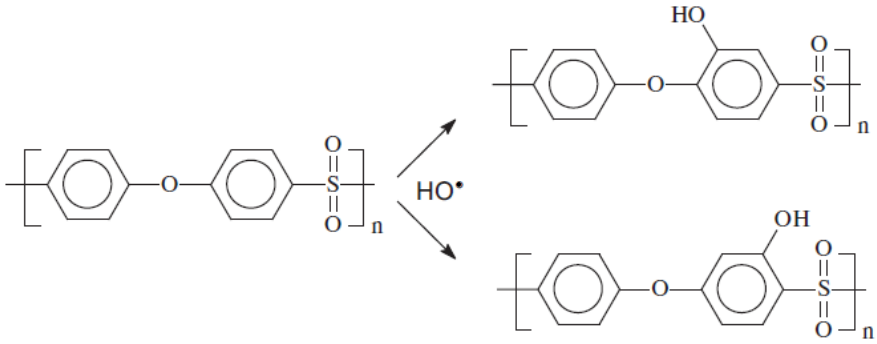


Figure 18 : Proposition de mécanisme radicalaire pour justifier la dégradation du PES (Prulho et al., 2013). Image issue de Prulho et al., (2013).

I.3.3.3 Proposition de mécanisme de dégradation pour le PVDF

À notre connaissance, aucun mécanisme de dégradation n'a été proposé pour décrire la dégradation du PVDF par le chlore. La raison principale est que la majorité des études sur l'exposition au chlore de membranes en PVDF montre que le matériau dégradé est l'agent hydrophile. Cependant Zhang *et al*., (2017) ont remarqué en ATR-FTIR une modification du spectre au niveau de la région caractéristique des fluorocarbures (1000 – 1250 cm^{-1}). Des changements similaires apparaissent lorsque le PVDF est dégradé en milieu alcalin. Ross *et al*., (2000) ont proposé le mécanisme présenté dans la Figure 19 en se basant sur de nombreuses analyses dont l'analyse ATR-FTIR.

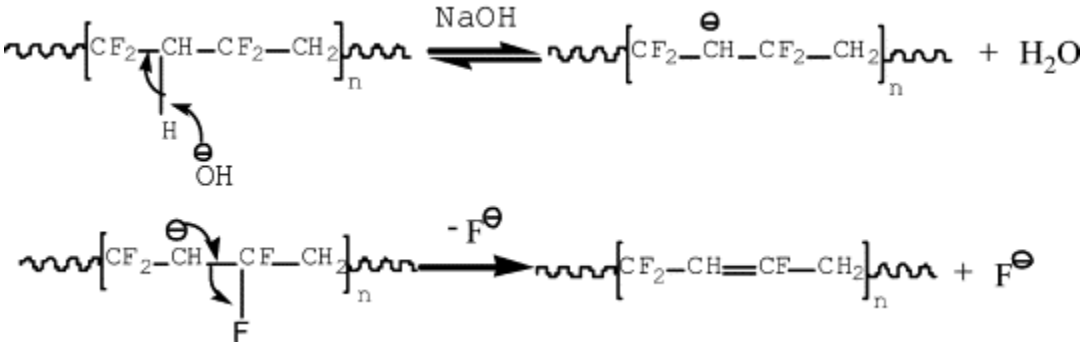


Figure 19 : Proposition de mécanisme de dégradation du PVDF en milieu alcalin (Ross et al., 2000). Image issue de Zhang et al., (2006).

De nombreux chercheurs (e.g. Pellegrin *et al*., 2013 ; Touffet *et al*., 2015 ; Hanafi *et al*., 2016) ont convenus que la dégradation de la PVP était responsable majoritairement des baisses de performances générales des membranes. Xie *et al*. (2015) ont d'ailleurs montré que cet additif hydrophile pouvait être le précurseur de sous-produits chlorés, sous l'action de l'ion hypochlorite ClO^-.

I.3.3.4 Proposition de mécanisme de dégradation pour la PVP

La sensibilité de la PVP vis-à-vis de l'hypochlorite de sodium a été démontrée par Roesink *et al*., (1991) et Wienk *et al*., (1995). Afin d'expliquer l'impact d'une exposition au chlore sur des membranes en PES/PVP, Wienk *et al*., (1995) ont mené des expériences sur un mélange de PES/PVP en contact avec du chlore à 3000 $mg.L^{-1}$ à trois pH différents, 3,9, 6,9 et 11,5. Ils ont proposé deux mécanismes pour expliquer la dégradation de la PVP aux différents pH, un par voie radicalaire et un par voie moléculaire. Pour la première proposition de mécanisme qui suggère la rupture de chaine de la PVP (Figure 20), Wienk *et al*., (1995) ont repris le mécanisme radicalaire proposé par Holst (1954) (Éq. 2 à Éq. 5)

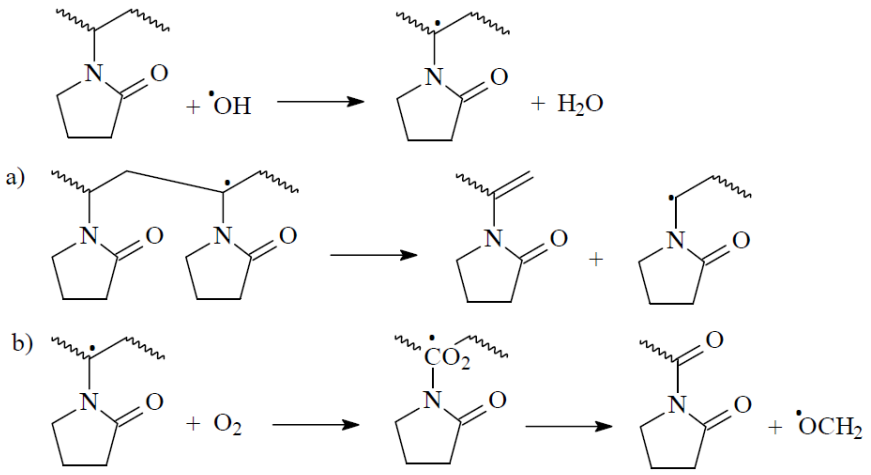


Figure 20: Proposition de mécanisme radicalaire de rupture de chaîne de la PVP par Wienk et al., (1995). Image issue de Prulho et al., (2013).

Pour leur seconde proposition de mécanisme, Wienk *et al*., (1995) propose une ouverture de cycle de la PVP par voie moléculaire (Figure 21).

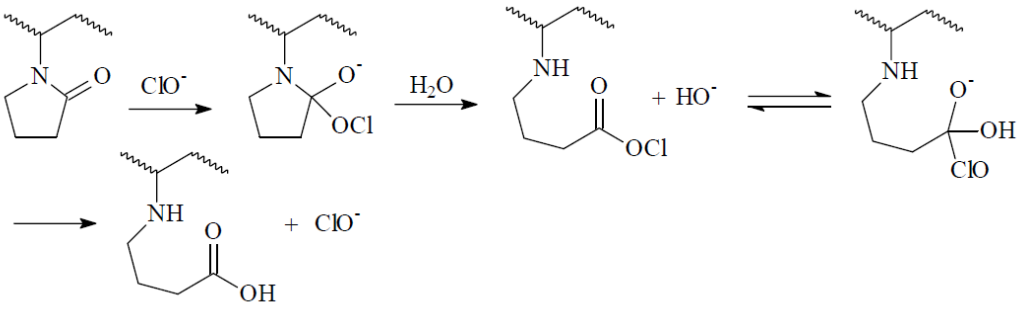


Figure 21: Proposition de mécanisme réactionnel par voie moléculaire décrivant l'ouverture du cycle de la PVP par Wienk et al., (1995). Image issue de Prulho et al., (2013).

Les deux propositions de mécanisme sont en accord avec la diminution du poids moléculaire de la PVP déterminée par SEC.

Prulho *et al*., (2013) ont proposé plusieurs mécanismes pour expliquer la dégradation de la PVP en présence de chlore. Le premier mécanisme par voie radicalaire (Figure 22) indique la formation de groupements succinimides dont la présence a été démontrée en ATR-FTIR (1770 cm^{-1}).

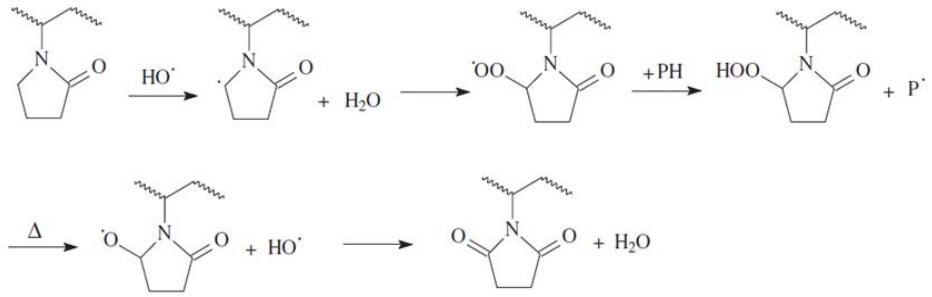


Figure 22 : Proposition de mécanisme radicalaire conduisant à la formation de succinimide par Prulho et al., (2013). Image issue de Prulho et al., (2013).

Le second mécanisme a été suggéré par Hassouna *et al*., (2009) dans le cadre d'une étude sur la photooxydation de la PVP (Figure 23). En présence d'ions H^+, l'hydrolyse du succinimide entraine l'ouverture du cycle et conduit à la formation d'amides secondaires et d'acides carboxyliques. Ces deux groupements ont été détectés en IR respectivement à 3340 et 1720-1730 cm^{-1}. Un traitement en milieu basique a permis de confirmer la présence d'acides carboxyliques par la détection en IR de groupements carboxylates (1590 cm^{-1}).

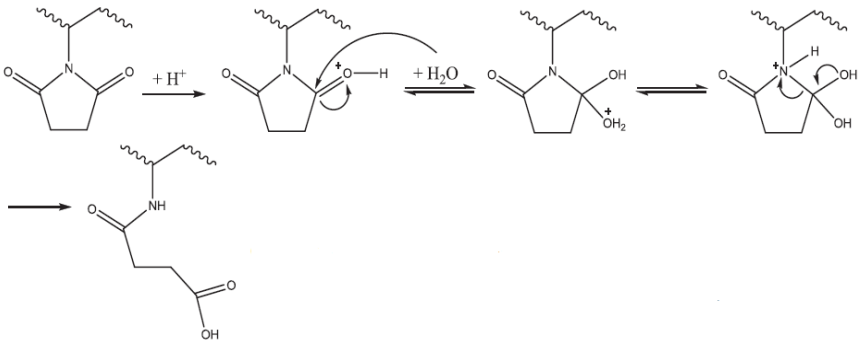


Figure 23 : Proposition de mécanisme pour l'ouverture du succinimide par Hassouna et al., (2009). Image issue de Prulho et al., (2013).

Pastoriza *et al*., (2016) ont étudié les mécanismes de N-chloration de composés hétérocycliques azotés dont la pyrrolidone et le succinimide et ont déterminé les constantes de vitesse associées. L'étude a été menée en milieu aqueux dans une large gamme de pH à 25 ± 0,1°C. La N-chloration de la pyrrolidone est de premier ordre par rapport aux concentrations des réactifs. Conformément au mécanisme réactionnel présenté en Figure 24, les auteurs ont établi l'équation de vitesse globale de réaction (Éq. 11) afin de déterminer les constantes cinétiques de chaque étape du mécanisme (Tableau 7), sachant que les valeurs expérimentales de l'étude de l'influence du pH sur les constantes de vitesse ont révélé une relation complexe entre les deux paramètres. En effet, pour des valeurs de pH inférieures au pKa de HOCl (7,50), la constante de vitesse apparente k_{obs} augmente avec le pH avec une pente qui semble égale à 1. Entre les pKa de HOCl et de la pyrrolidone (15,93) la pente diminue et est proche de 0. Au-delà du pKa de la pyrrolidone, la pente de la courbe augmente et semble proche de 1.

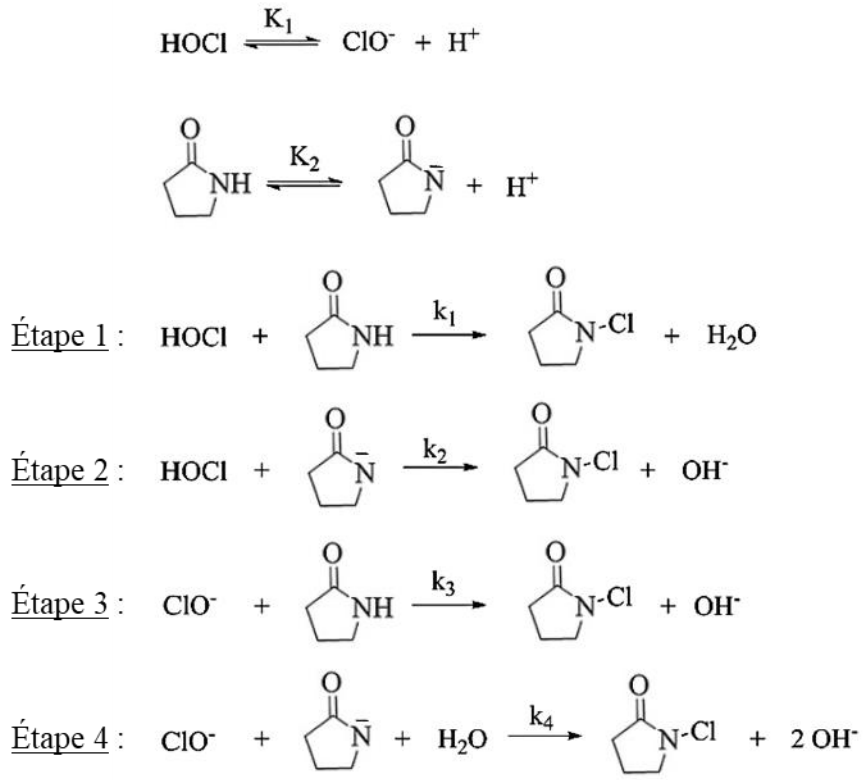


Figure 24 : Proposition de mécanisme réactionnelle de formation de la N-chloro-pyrrolidone avec HOCl par Pastoriza et al., (2016). Image issue et adaptée de Pastoriza et al., (2015).

$$k_{obs} = \left(\frac{k_1[H^+]^2 + k_2[H^+]K_2 + k_3[H^+]K_2 + k_4K_1K_2}{(K_1 + [H^+])(K_2 + [H^+])}\right) \times [\text{pyrrolidone}] \qquad \textit{Éq. 11}$$

Avec k_1, k_2, k_3, k_4, les constantes de vitesse des réactions conduisant à la formation de la N-chloro-pyrrolidone au cours des étapes 1 à 4 et K_1 et K_2, les constantes d'acidité des couples HOCl/ClO^- et C_4H_6ONH/ $C_4H_6ON^-$ (Figure 24).

Selon les auteurs, l'influence du pH sur les constantes cinétiques, peut s'expliquer par le fait que :

- l'étape 1 n'est significative qu'en milieu fortement acide,
- les étapes 2 et 3 sont similaires du point de vue cinétique car elles ont la même dépendance vis-à-vis du pH,
- l'étape 4 n'est significative qu'en milieu fortement basique.

Tableau 7 : Constantes cinétiques du mécanisme de formation de la N-chloro-pyrrolidone (Pastoriza et al., 2016)

k_1 ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	0,012 ± 0,003
k_2 ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	(1,29 ± 0,02).10^7
k_3 ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	0,2 ± 0,1
k_4 ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	(0,47 ± 0,2).10^2

Au regard des valeurs obtenues, dans les conditions de pH favorables, (6 < pH < 8), l'étape 2 est celle qui conduit le plus rapidement à la formation de N-chloro-pyrrolidone.

La N-chloration du succinimide est également de premier ordre par rapport aux concentrations des réactifs. L'évaluation de l'influence du pH sur les constantes de vitesse a montré que pour des pH inférieurs au pKa de HOCl, la pente de la courbe des constantes de vitesse était proche de 1. Pour des pH compris entre les pKa de HOCl et du succinimide (9,62), la pente de la courbe est proche de 0, tandis que pour des valeurs de pH supérieures au pKa du succinimide, la pente était de -1. Pour le N-chloro-succinimide, les auteurs ont proposé le même mécanisme que pour la N-chloro-pyrrolidone, en supposant toutefois que les étapes 2 et 3 ne pouvaient survenir simultanément. Ils ont donc proposé deux chemins de réaction. Les constantes cinétiques des différentes étapes du mécanisme figurent dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Constantes cinétiques du mécanisme de formation du N-chloro-succinimide (Pastoriza et al., 2016)

k_1 ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	1,2 ± 0,4	1,2 ± 0,4
k_2 ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	$(2,2 \pm 0,1).10^7$	-
k_3 ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	-	$(1,6 \pm 0,1).10^5$
k_4 ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	$(2,0 \pm 2,0).10^3$	$(2,0 \pm 2,0).10^3$

Les valeurs du Tableau 8 montrent que la formation du N-chloro-succinimide la plus probable est l'étape 2.

Les auteurs ont souligné également la déviation importante des valeurs expérimentales et théoriques à un pH supérieur à 11,20. Ils ont justifié cette déviation par la formation de l'acide succinamique (hydrolyse du succinimide) conduisant à une réaction de N-chloration de l'acide ($k_5 = (1,8 \pm 0,1).10^5$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$). Par conséquent, à un pH supérieur à 11,20, les deux N-chlorations (succinimide et acide succinamique) rendent l'étude cinétique plus complexe.

Dernièrement Fouquet *et al.*, (2016) se sont intéressés à la dégradation de la PVP exposée au chlore par l'utilisation de la technique du MALDI-TOF-MS (pour *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time-Of-Flight-Mass Spectrometry*) et le défaut de masse de Kendrick. La PVP a été exposée au chlore à pH 11 pendant 6 jours (la concentration n'a pas été spécifiée par les auteurs). La première étape de l'investigation a été la comparaison de la PVP vierge et de celle exposée au chlore par MALDI-TOF-MS. L'analyse a révélé une différence entre les deux PVP au niveau de la distribution des pics. Pour la PVP vierge, la distribution d'un seul pic est espacée de 111,1 Da alors que pour la PVP exposée au chlore, la distribution de pics comprend deux écarts, un de 111,1 Da et l'autre de 14,0 Da. Cette distribution suivant une unité de répétition nouvelle a été attribuée au vinylsuccinimide (VSI). L'analyse du défaut de masse de Kendrick a souligné la présence

d'un copolymère par l'obtention d'un schéma typique de forme triangulaire. Les échantillons de PVP ont été ensuite analysés par ESI-MS^n (pour *Electrospray Ionization/multi-stage Mass Spectrometry*) afin de valider la structure du copolymère. D'après l'analyse du défaut de masse de Kendrick, la structure du copolymère peut être de trois sortes : PVP, P(VP-co-VSI) et PVSI. Les trimères relatifs à ces structures sont VP_3 (m/z 416,3), VP_2VSI_1 (m/z 430,2), VP_1VSI_2 (m/z 444,2) et (VSI_3 (m/z 458,1). Les quatre adduits sodium ont été soumis à la dissociation induite par collision. Le spectre du premier adduit sodium ($[VP_3+Na-H_2O]^+$) montre la perte d'eau (-18,0 Da) et de pyrrolidone (-85,1 Da). Les spectres du deuxième et du troisième adduit sodium ($[VP_2VSI_1+Na]^+$ et $[VP_1VSI_2+Na]^+$) ont témoigné de la perte d'eau (-18,0 Da), de pyrrolidone (-85,1 Da) et d'un fragment neutre (-99,0 Da) issu des ions parents $[VP_2VSI_1$-99 Da+Na$]^+$ (m/z 345,1) et $[VP_1VSI_2$-99 Da+Na$]^+$ (m/z 331,1). La perte du fragment neutre (-99 Da) témoigne de l'oxydation d'un groupement pyrrolidone en succinimide. Le spectre du quatrième adduit sodium $[VSI_3+Na]^+$ a quant à lui témoigné de la perte -32,0 Da (attribuée de manière hypothétique à O_2) dont les auteurs n'ont pas su expliquer le mécanisme. La troisième étape a consisté à différencier les deux trimères VP_2VSI_1 (m/z 430,2) et VP_1VSI_2 (m/z 444,2) puisque leur schéma de fragmentation est le même. Une analyse supplémentaire ESI-MS^3 a été effectuée avec les ions parents $[VP_2VSI_1$-99 Da+Na$]^+$ (m/z 345,1) et $[VP_1VSI_2$-99 Da+Na$]^+$ (m/z 331,1). De par les compositions des spectres, le premier témoigne de la perte de deux fragments, -85,0 et -99,0 Da et le deuxième uniquement de la perte d'un fragment -85 Da. Ainsi par extrapolation les auteurs en ont déduit les étapes de fragmentation des copolymères et ont pu valider la structure vinylpyrrolidone/vinylsuccinimide.

Cette première partie s'est appliquée à revoir les spécificités des PHM qui sont de plus en plus utilisés dans le domaine du traitement de l'eau. Dans un premier temps il a été question du phénomène de colmatage qui est un inconvénient intrinsèque à la filtration membranaire. Dans un second temps, la synthèse bibliographique s'est centrée autour du vieillissement membranaire qui découle des nettoyages effectués pour remédier au colmatage. En particulier les facteurs de performances des membranes et les méthodes de caractérisation ont été mis en relation afin de souligner les écueils existant. Les mécanismes de dégradation proposés dans la littérature ont également été revus. Malgré de nombreuses études sur le sujet, certains axes de ce phénomène complexe demeurent inexpliqués. La seconde partie de cette synthèse bibliographique s'intéresse à la survenue de nouveaux micropolluants ainsi qu'aux traitement appliqués pour les éliminer.

I.4 Rétention de micropolluants émergents

I.4.1 Les micropolluants

L'une des principales préoccupations actuelles est l'élimination des micropolluants dont la présence dans les milieux aquatiques est de plus en plus détectée. Les micropolluants sont des substances détectées dans l'environnement avec des concentrations variant entre le $\mu g.L^{-1}$ et le $ng.L^{-1}$ et présentant un risque pour l'environnement et/ou l'homme (Margot *et al*., 2013). La majorité des composés qui correspondent à cette définition sont de nature anthropique. L'émergence de nouvelles techniques analytiques conduit à une meilleure détection des micropolluants connus mais conduit également à la détection de nouveaux composés. Une étude de Busch *et al*., (2016) sur les micropolluants détectés dans les eaux de rivières européennes a décrit leur répartition suivant les différentes catégories dans lesquelles ils sont regroupés. Ainsi 41% des micropolluants détectés dans les eaux de rivières européennes sont des pesticides, 30% sont des produits pharmaceutiques, 16% sont des produits chimiques issus du milieu industriel, 5% sont des biocides et les 8% restant sont des drogues, des produits de beauté et de soin, des sous-produits, des constituants alimentaires et des composés naturels.

I.4.2 Présence des micropolluants dans les milieux aquatiques

En fonction des types d'eaux, la présence des micropolluants est due à diverses sources. Pour les eaux arrivant en station d'épuration (STEP), la source des micropolluants provient essentiellement des eaux usées domestiques et industrielles, d'effluents hospitaliers et des eaux de ruissellement agricoles. Concernant les eaux de surface, il a été montré qu'une des sources principales de micropolluants sont les rejets d'effluents de stations d'épuration (Kasprzyk-Hordern *et al*., 2009). De ce fait les micropolluants se retrouvent dans les milieux naturels où ils sont susceptibles de persister et de s'accumuler (Zhou *et al*., 2009). Cependant, les micropolluants dans les eaux de surface ont des concentrations plus faibles que les effluents de STEP (Gros *et al*., 2007). Cela s'explique par des effets de dilution, notamment dus aux précipitations, et par les possibles voies de dégradation chimiques et biologiques (Monteiro *et* Boxall, 2010; Pal *et al*., 2010). Les eaux souterraines sont susceptibles d'être contaminées par les micropolluants principalement à cause du lessivage des sols, des interactions eaux souterraines-eaux de surface ou encore suite à l'infiltration d'eau contaminée provenant de terres agricoles (Luo *et al*., 2014). La présence de micropolluants dans ces eaux est la raison pour laquelle leur présence est détectée dans les eaux de boisson. L'efficacité des traitements appliqués en STEP et en usine de production d'eau potable est d'une importance capitale à cause de l'émergence de nouveaux micropolluants. C'est pourquoi il est nécessaire d'être dans une démarche d'amélioration continue (Westerhoff *et al*., 2005).

I.4.3 Les PMOCs, de nouveaux micropolluants

Une catégorie de micropolluants a été définie dans le cadre d'un projet européen (PROMOTE) focalisé sur les nouvelles menaces auxquelles les ressources en eau potable font face. Les PMOCs (pour *Persistant and Mobile Organic Compounds*) sont des produits chimiques très polaires de nature anthropique qui se dégradent très lentement dans l'environnement (Reemtsma *et al*., 2016). Du fait de leur dégradation lente, ces composés sont susceptibles de se concentrer dans les milieux naturels. Jusqu'à présent le seul moyen de diminuer leur concentration et de limiter leur impact sur l'environnement est la dilution. Le risque lié à ces molécules impose de savoir si la totalité ou une partie de ces molécules doivent être soumises à la réglementation REACH (Neumann *et* Schliebner, 2017).

Une première étude a été menée afin d'identifier des PMOCs potentiels ainsi que des précurseurs de PMOCs parmi les substances enregistrées sous REACH (Arp *et al*., 2017). À l'issue de cette étude, 2167 composés dont 356 précurseurs ont été jugés comme des éventuels PMOCs. Une deuxième étude s'est intéressée sur le potentiel d'émission dans l'environnement des 2167 substances (Schulze *et al*., 2018). Le processus mené a permis de cibler 1110 substances dont 174 composés précurseurs. Une troisième étude s'est focalisée sur la recherche des PMOCs dans les ressources de trois pays européens (14 échantillons ; Schulze *et al*., 2019). Pour cela des méthodes analytiques spécifiques ont été développées afin d'analyser les PMOCs pour lesquels, de par leurs propriétés intrinsèques (mobilité et polarité), l'extraction et la concentration sont difficiles (Reemtsma *et al*., 2016). Parmi les 1110 substances, 64 substances, dont la majorité est très hydrophile (Log D négatif à pH 7), ont été sélectionnées suivant leur potentiel d'émission, leur persistance et la disponibilité des standards. L'ensemble des méthodes analytiques a été appliqué aux 14 échantillons (eaux de surface, eaux souterraines, eaux issues de filtration sur berge, concentrât et perméat d'osmose inverse), 43 composés ont été détectés dans au moins un des échantillons, 21 ont été trouvés à des concentrations souvent élevées dans au moins la moitié des échantillons. Les 43 PMOCs détectés sont des produits chimiques industriels enregistrés sous REACH avec des valeurs de Log D à pH 7 compris entre -5,6 et 3,4. Enfin les PMOCS ont été classés suivant leur fréquence de détection et leur degré de considération en tant que polluants environnementaux de l'eau (Figure 25).

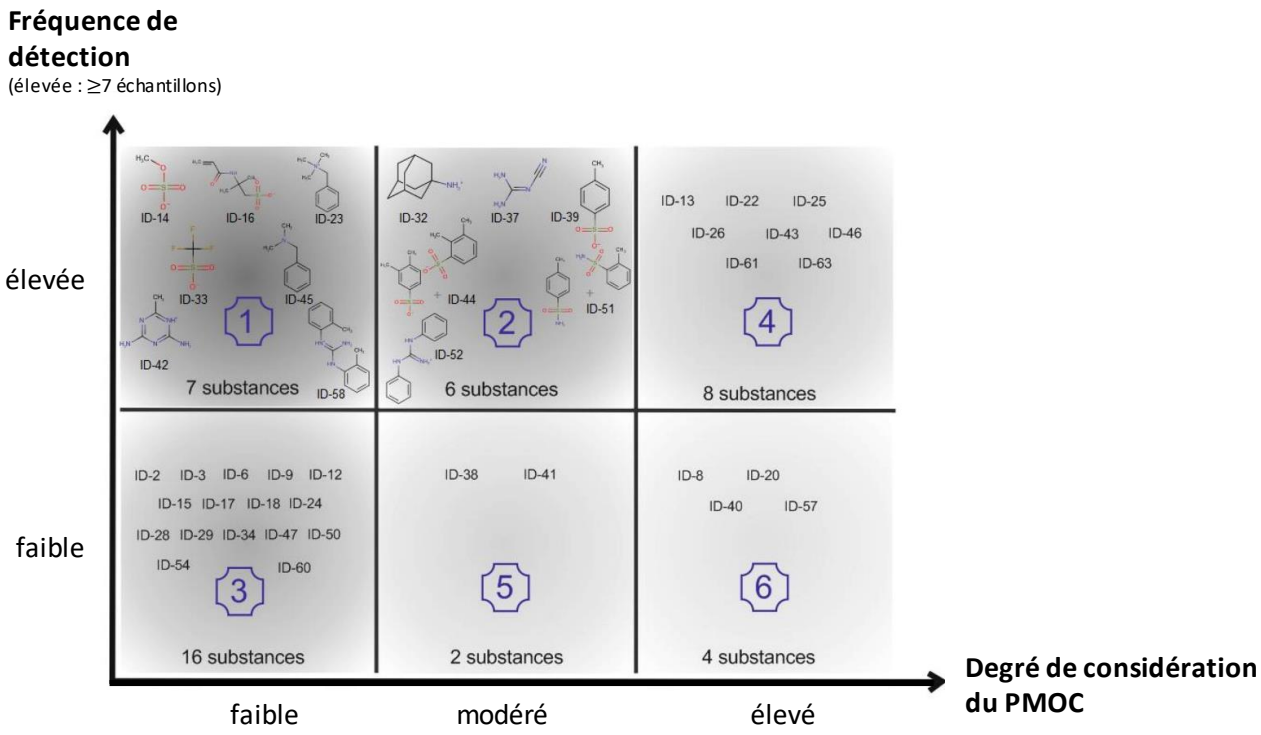


Figure 25 : Classification des PMOCs suivant les classes de priorité (1-6) en fonction de leur fréquence de détection et de leur degré de considération en tant que polluants environnementaux de l'eau. Image issue de Schulze et al., (2009)

Les PMOCs qui présentent le plus de risque sont classés dans les catégories de priorité 1 et 2. Le Tableau 9 résume les concentrations et les sources dans lesquelles ils ont été détectés.

Tableau 9 : PMOCs classés dans les catégories de priorité 1 et 2

Priorité 1		
PMOC	*Source*	*Concentration (ordre de grandeur)*
Méthyl sulfate de sodium	eaux de surface et souterraines	$c > 1000$ ng.L^{-1}
Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) amino] propane-sulfonate	eaux de surface, eaux souterraines, eaux issues de filtration sur berge, concentrât et perméat d'osmose inverse	$100 < c < 1000$ ng.L^{-1}
Chlorure de benzyltriméthyl-ammonium	eaux de surface principalement (eaux souterraine)	$LD< c < 10$ ng.L^{-1}
N,N-diméthylbenzylamine	eaux de surface principalement (eaux souterraine)	$100 < c < 1000$ ng.L^{-1}
Acide trifluoro-méthane-sulfonique	eaux de surface, eaux souterraines, eaux issues de filtration sur berge, concentrât d'osmose inverse	$c > 1000$ ng.L^{-1}

6-méthyl-1,3,5-triazine-diamine	eaux de surface	$10 < c < 100$ ng.L^{-1}
1,3-di-o-tolylguanidine	eaux de surface, eaux souterraines, eaux issues de filtration sur berge, concentrât et perméat d'osmose inverse	$10 < c < 100$ ng.L^{-1}
Priorité 2		
1-adamantylamine	eaux de surface, eaux souterraines, eaux issues de filtration sur berge, concentrât et perméat d'osmose inverse	$10 < c < 100$ ng.L^{-1}
Cyanoguanidine	eaux de surface principalement (eaux souterraine)	$c > 1000$ ng.L^{-1}
Acide p-toluène-sulfonique	eaux de surface, eaux souterraines, eaux issues de filtration sur berge, concentrât et perméat d'osmose inverse	$c > 1000$ ng.L^{-1}
Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique Acide xylène-sulfonique	eaux de surface, eaux souterraines, eaux issues de filtration sur berge, concentrât d'osmose inverse	$100 < c < 1000$ ng.L^{-1}
o-toluènesulfonamide p-toluènesulfonamide	eaux de surface, eaux souterraines, eaux issues de filtration sur berge, concentrât d'osmose inverse	$10 < c < 1000$ ng.L^{-1}
1,3-diphénylguanidine	eaux de surface, eaux souterraines, eaux issues de filtration sur berge, concentrât et perméat d'osmose inverse	$100 < c < 1000$ ng.L^{-1}

Les méthodes analytiques (extraction, concentration et chromatographie) ont prouvé leur efficacité pour l'analyse des PMOCs, sachant que 75% des PMOCs analysés ont été détectés dans les échantillons d'eau sélectionnés. Cette étude montre qu'il existe probablement des centaines de substances présentes dans les eaux non découvertes à ce jour dont le risque n'a pas été évalué et qui, par conséquent, sont susceptibles de présenter une menace pour la qualité des ressources en eau potable.

Les traitements les plus efficaces pour l'élimination des micropolluants sont l'adsorption sur charbon actif, l'ozonation et les procédés d'oxydation avancée, ainsi que les traitements membranaires (Hernández-Leal *et al*., 2011; Sahar *et al*., 2011). Les parties suivantes s'intéressent en particulier à l'adsorption sur CAP ainsi qu'à la nanofiltration et l'osmose inverse. En effet, par rapport aux autres

traitements, l'adsorption sur charbon actif et les traitements membranaires ont l'avantage de ne pas générer de sous-produits de désinfection.

I.4.4 L'adsorption sur charbon actif

L'efficacité d'adsorption sur charbon actif dépend principalement des propriétés du charbon et des micropolluants, de la matrice dans laquelle est effectuée l'adsorption, ainsi que des conditions opératoires (dose de CA et temps de contact) (Snyder *et al*., 2007; De Ridder *et al*., 2010; Nguyen *et al*., 2013).

I.4.4.1 Influence des propriétés des charbons et des composés organiques

Les caractéristiques des charbons qui influent sur les performances d'adsorption sont la granulométrie, la présence de groupements fonctionnels, la teneur en matière minérale, la taille des pores et la surface spécifique du charbon (de Ridder *et al*., 2010). Les deux dernières grandeurs sont reliées par l'indice d'iode qui rend compte de la capacité d'adsorption d'un charbon. Plus sa valeur est élevée, plus la capacité d'adsorption du charbon pour de petites molécules est grande (Newcombe *et al*., 2002). Selon Çeçen *et* Aktas, (2011) la structure mésoporeuse des charbons serait la plus efficace pour la rétention de micropolluants. De nombreuses études ont révélé l'impact des propriétés physico-chimiques des micropolluants vis-à-vis de l'adsorption sur charbon actif (e.g. Li *et al*., 2002; Snyder *et al*., 2007; De Ridder *et al*., 2011; Margot *et al*., 2013). Les principales propriétés en question sont la taille, la charge, l'aromaticité, la polarisabilité et l'hydrophobie des molécules. L'adsorption de composés hydrophobes peut jouer un rôle important dans la rétention des micropolluants. Le coefficient de partage octanol-eau (Log K), souvent utilisé pour décrire le caractère hydrophobe, est une mesure de la concentration à l'équilibre d'un composé entre l'octanol et l'eau. Un autre paramètre le Log D est le rapport entre les concentrations à l'équilibre de toutes les espèces (ionisées et non ionisées) d'une molécule donnée dans la phase octanol et dans la phase aqueuse. Il diffère du Log K dans le sens où les espèces chargées et la forme neutre de la molécule sont considérées. Il est généralement admis que les composés dont le Log K est supérieur à 2 (ou à 2,5) sont hydrophobes (Yangali-Quintanilla *et al*., 2009).

Lors de leur étude sur l'élimination des micropolluants à l'échelle pilote, Mailler *et al*., (2015) ont montré que la charge des micropolluants avait un impact important sur leur rétention. En effet, toutes les molécules positivement chargées ont été retenues à plus de 80%. Les phénomènes mis en jeu étant l'attraction électrostatique du fait du caractère légèrement chargé du CAP. Les composés de poids moléculaires très élevés n'ont pas été retenus de façon efficace (taux de rétention de 50 à 60%). Les auteurs ont justifié cette tendance par des effets d'exclusion stérique ainsi que par des effets de compétition avec les autres micropolluants et la MO. D'autre part les auteurs ont établi une corrélation

positive entre la rétention de molécules non chargées et leur hydrophobie (coefficient de Spearman de 0,59 ; p-value inférieure à 0,05 ; $\alpha = 0,05$). Ainsi cela semble indiquer que l'adsorption de ces micropolluants sur le CAP est gouvernée par leur caractère hydrophobe. Pour les composés négativement chargés, en accord avec Moreno-Castilla *et al*., (2003), Mailler *et al*., (2015) ont indiqué que deux paramètres étaient impliqués dans leur adsorption : leurs structures et les interactions spécifiques avec la surface du CAP. Ainsi pour une molécule négativement chargée comme l'ofloxacine l'importante rétention peut s'expliquer par son aromaticité. Kovalova *et al*., (2013) se sont intéressés à l'élimination de micropolluants présents dans des effluents hospitaliers. Ils ont montré que l'adsorption de certains micropolluants polaires anioniques pouvait s'expliquer par l'attraction électrostatique du fait que dans leur condition le charbon utilisé était chargé positivement. Par ailleurs, ces auteurs ont établi des relations entre la rétention des micropolluants évalués et leur Log D. Ainsi, ils ont montré que l'adsorption des micropolluants augmentait avec le Log D. Les composés avec un Log D supérieur à 2, soit les composés considérés hydrophobes, sont complètement retenus tandis que les composés avec un Log D inférieur à 2 présentent des taux de rétention plus faibles.

Löwenberg *et al*., (2014) ont comparé l'efficacité de deux traitements CAP/UF (pressurisé et immergé) pour l'élimination de micropolluants présents dans des effluents de STEP. Ces auteurs ont montré que les deux types de traitement étaient autant efficaces pour l'élimination des micropolluants. Pour les molécules positivement chargées dans les conditions de l'étude, telles que le benzotriazole et la carbamazépine, les taux de rétention élevés (~ 90%) ont pu être corrélés avec leur Log D respectivement de 1,44 et 2,45. De plus, les faibles taux de rétention obtenus pour le sulfaméthoxazole (56 et 68% pour les deux traitements) et le mécoprop (68% et 85%) ont confirmé cette relation puisque ces composés sont négativement chargés et présentent des Log D respectivement de -1,51 et de -1,04.

I.4.4.2 Influence de la matrice et des conditions opératoires

Concernant l'influence de la matrice et des conditions opératoires des traitements, il a été montré que la présence de matières organiques avait un impact sur les performances d'adsorption d'un charbon actif (Boehler *et al*., 2012). Snyder *et al*., (2007) ont étudié l'élimination d'un large éventail de perturbateurs endocriniens et de produits pharmaceutiques et de soin par des procédés de traitement de l'eau potable et des eaux usées, à différentes échelles (laboratoire, pilote et usine). Les procédés étudiés regroupent différentes configurations couplant le traitement membranaire et l'action du charbon actif afin d'évaluer l'efficacité pour différentes matrices d'eaux. Les rendements d'élimination ont été déterminés en mesurant simultanément les analytes ciblés dans de l'eau dopée à

des concentrations proches de celles retrouvées dans les conditions réelles et dans des eaux réelles pour les expériences menées à l'échelle d'installations pilotes et à grande échelle. Les auteurs ont montré que le CAP avait une importante efficacité pour l'élimination de perturbateurs endocriniens et de produits pharmaceutiques, la majorité des micropolluants étudiés étant retenus avec un taux de rétention supérieur à 90%. Cependant l'efficacité des charbons a été fortement réduite du fait de la présence de matières organiques. Cela est dû à un effet de compétition entre les micropolluants et la MO dont l'affinité pour le CAP est plus grande. Par ailleurs, les résultats obtenus ont révélé un impact significatif de la dose de charbon sur le taux de rétention des micropolluants. En effet, avec une dose de charbon de 5 $mg.L^{-1}$, les taux de rétention de la majorité des micropolluants étaient de 40%, lorsque pour la plupart des molécules le taux de rétention avoisinait 90 % avec une dose de charbon de 35 $mg.L^{-1}$.

Margot *et al*., (2013) se sont intéressés au traitement des micropolluants présents dans des eaux usées municipales et ont montré que l'action combinée du CAP avec l'UF était efficace pour la rétention de micropolluants. Avec une dose de CAP comprise entre 10 et 20 $mg.L^{-1}$, le taux de rétention pour les molécules étudiées était supérieur à 80%. Cependant, Sheng *et al*., (2016)ont remis en cause cette efficacité pour l'élimination de micropolluants à l'état de traces. Ces auteurs ont étudié l'élimination de produits pharmaceutiques à l'état de traces par adsorption sur CAP comme prétraitement de l'UF. En traitement seul, l'adsorption sur CAP avec une dose appliquée de 10 $mg.L^{-1}$ a révélé une faible efficacité (taux de rétention de 50%). Combiné à l'UF et avec une dose 10 fois supérieure, le taux de rétention atteint a été de 90,3%. Ces résultats ont montré la faible efficacité de l'adsorption sur CAP pour l'élimination de micropolluants à l'état de traces. Mailler *et al*., (2015) ont évalué l'élimination d'un large éventail de micropolluants présents dans les effluents de STEP par le procédé CarboPlus®. Les micropolluants étudiés sont principalement des produits pharmaceutiques et des hormones. Le taux de rétention de ces micropolluants était d'environ 53% avec une dose de 5 $mg.L^{-1}$ de CAP, de 76% avec une dose de 10 $mg.L^{-1}$ et de plus de 83% avec une dose 20 $mg.L^{-1}$. Comme pour les études précédemment citées, un meilleur taux de rétention (> 90%) a été obtenu en augmentant la dose de CAP (70 $mg.L^{-1}$).

Partant de ce constat, les traitements appliqués pour l'élimination des micropolluants comprennent souvent des traitements membranaires comme la nanofiltration et l'osmose inverse.

I.4.5 Nanofiltration et osmose inverse

I.4.5.1 Définition

La nanofiltration est une technique de filtration membranaire pour laquelle les membranes ont une taille des pores de l'ordre du nanomètre.

En osmose inverse la séparation des solutés d'un solvant se fait par un gradient de concentration. Lorsque deux solutions contenant des concentrations différentes en soluté sont séparées par une membrane semi-perméable, le solvant a tendance à passer des concentrations les plus faibles à celles les plus élevées jusqu'à atteindre un équilibre chimique. Lorsqu'une pression est appliquée dans la région à forte concentration en soluté, le transfert de solvant de la concentration en soluté la plus faible vers celle la plus élevée diminue. Un équilibre est atteint lorsque la pression appliquée est égale à la pression osmotique. Le phénomène d'osmose inverse se produit lorsque la pression appliquée dépasse la pression osmotique.

La pression osmotique d'une solution est exprimée en fonction de la concentration en soluté selon la loi de Van't Hoff (équation Éq. 12) :

$$\pi = iCRT \qquad \textit{Éq. 12}$$

Où π représente la pression osmotique en bar; i le nombre d'ions dissociés dans le cas d'un électrolyte (e.g. pour NaCl, i = 2); C la concentration du soluté en $mol.L^{-1}$; R est la constante des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T la température en K.

À l'issue du processus d'osmose inverse, le perméat est le fluide qui a traversé la membrane et le concentrat est le fluide dans lequel les sels ont été retenus par la membrane.

I.4.5.2 Propriétés des membranes

Le dessalement à base d'osmose inverse (OI) est l'une des technologies les plus importantes et les plus largement utilisées pour la production d'eau pure à partir d'eau salée. Les membranes OI nécessitent des pressions très élevées allant jusqu'à 80 bar. De telles pressions sont nécessaires pour surmonter la pression osmotique de l'eau de mer, qui est d'environ 25 bar. La performance de ces membranes est généralement régie par le flux d'eau et le rejet du sel. Une membrane OI idéale peut avoir un rejet de sel de plus de 99%. Semblables aux membranes OI, les membranes NF sont performantes pour la séparation de sels et de petites molécules organiques. Les principales caractéristiques distinctives des membranes NF sont la faible rétention des ions monovalents, une forte rétention des ions divalents et un flux plus élevé par rapport aux membranes OI (Mohammad *et al.*, 2015). Ces propriétés ont permis à la NF d'être utilisée dans de nombreuses applications, notamment pour le traitement de l'eau potable et des eaux usées.

I.4.5.2.1 Le seuil de coupure

La taille des pores d'une membrane est souvent évaluée en termes de seuil du coupure ou calculée en tant que rayon de pore effectif à partir des données de rejet d'une molécule non chargée. Le seuil de

coupure correspond au poids moléculaire critique pour lequel 90 % des solutés sont retenus par la membrane. Mohammad *et al*., (2015) ont indiqué que les membranes NF possédaient une taille de pores type de 1 nm, ce qui correspond à un seuil de coupure compris entre 300 à 500 Da. En revanche, la notion de pores n'est généralement pas acceptée pour les membranes d'osmose inverse, considérées comme denses et non poreuses (Dražević *et al*., 2017). Le seuil de coupure peut être utilisé pour prédire la capacité d'une membrane à rejeter les solutés. Cependant, Van der Bruggen *et al*., (1999) ont démontré que le seuil de coupure d'une membrane de NF n'était que faiblement corrélé avec le rejet des composés étudiés, et en tant que valeur unique, ne pouvait fournir qu'une estimation approximative des phénomènes de rétention. De plus, ce paramètre ne permet pas de prédire la rétention d'une molécule de taille inférieure au seuil de coupure.

I.4.5.2.2 La porosité

La porosité et la distribution de taille de pores sont deux paramètres considérés utiles pour estimer le rejet de composés organiques (Bellona *et al*., 2004). En règle générale, une membrane avec des pores de taille plus petite peut avoir une plus grande capacité à retenir les solutés si les propriétés physico-chimiques des solutés et de la membrane ne sont pas prises en compte. En effet, Košutić *et* Kunst, (2002) se sont intéressés à la rétention d'antibiotiques par des membranes d'OI et de NF avec différentes tailles de pores. Ils ont obtenu des taux de rétention plus faibles pour les 3 membranes de nanofiltration de taille des pores respective de 1,02 nm ; 1,3 nm ; 2,0 nm, que pour les membranes d'OI et d'OI basse pression (NF90), de taille de pores respective de 0,67 et 0,84 nm. Yoon *et al*., (2005) ont obtenus des taux de rétention pour le 2-propanol supérieure à 65% pour des membranes d'OI et d'OI basse pression d'une taille de pores de 0,34 nm et proche de 50% pour une membrane NF de taille de pores de 0,45 nm. Ainsi la porosité et la distribution de taille de pores sont des paramètres prépondérant pour la détermination des performances de la membrane (Bellona *et al*., 2004).

I.4.5.2.3 Le degré de dessalement

Le degré de dessalement d'une membrane est généralement rapporté comme le pourcentage de rejet d'une solution de chlorure de sodium ou de sulfate de magnésium à 500-2000 $mg.L^{-1}$ (Bellona *et al*., 2004). Il est souvent utilisé en association avec le seuil de coupure pour évaluer les performances de rétention des solutés d'une membrane en NF. Kiso *et al*., (2001) ont constaté que les membranes présentant un degré de dessalement élevé possédaient des taux de rétention important pour les pesticides.

I.4.5.2.4 La charge membranaire

La plupart des membranes commerciales NF et OI sont des membranes composites à film mince (TFC pour Thin Film Composite), et la couche barrière sélective est souvent constituée de polyamide aromatique. Lorsque ces membranes entrent en contact avec une solution aqueuse, il se produit une dissociation des groupes carboxyliques et des groupes acides sulfoniques dans la membrane. Ce phénomène se traduit par une surface chargée négativement, permettant d'une part de réduire au maximum l'adsorption de composés chargés négativement et d'autre part d'améliorer les performances de rétention par répulsion électrostatique (Plakas *et* Karabelas, 2012).

I.4.5.3 Mécanismes de transfert

Il est communément admis que le mécanisme de transfert de la nanofiltration consiste en de la diffusion, de la convection et de l'électromigration. La diffusion correspond aux transferts de molécules dus au gradient de concentration. Lors des phénomènes de convection, la molécule se déplace avec le flux, comme lors d'une filtration avec une membrane de taille de pore plus grande (i.e. microfiltration). L'électromigration se rapporte au mouvement par attraction ou répulsion des charges à l'intérieur ou à proximité de la membrane.

La membrane d'osmose inverse étant dense et non poreuse, le mécanisme de convection n'est pas adapté (Nghiem *et* Coleman, 2008). Le mécanisme de sorption-diffusion (S-D) est actuellement accepté plus largement. Selon le modèle S-D, l'eau et le sel sont adsorbés et dissous d'un côté de la membrane, puis les molécules diffusent à travers la membrane sous un gradient de concentration et de pression, et sont finalement désorbées de l'autre côté (Ismail *et* Matsuura, 2018).

Le flux d'eau à travers la membrane peut être défini comme (équation Éq. 13) :

$$J_A = A\,(\Delta p - \Delta \pi) \qquad \textit{Éq. 13}$$

Où J_A est le flux d'eau à travers la membrane, A est le coefficient de perméabilité à l'eau, Δp est la différence de pression transmembranaire et $\Delta \pi$ est la différence de pression osmotique entre les deux côtés de la membrane.

Considérant que le transport de l'eau et du soluté à travers la membrane sont indépendants l'un de l'autre, le transport de soluté se produit lorsqu'il y a une différence de concentration dans la solution entre les deux côtés de la membrane.

Par la suite, le passage du soluté à travers la membrane peut être défini par l'équation Éq. 14 :

$$J_B = B\,(C_f - C_p) \qquad \textit{Éq. 14}$$

Où J_B est le flux de soluté, B est le coefficient de perméabilité du soluté et C_f et C_p sont les concentrations du soluté à la surface de la membrane du côté alimentation et dans le perméat ($mol.L^{-1}$).

I.4.5.4 Mécanismes de rétention

Les mécanismes de rétention des molécules organiques comprennent l'exclusion stérique (mécanisme de tamisage), les interactions électrostatiques (répulsion) et les interactions hydrophobes (adsorption) entre la molécule et la membrane NF/OI (Shenvi *et al*., 2015). Lors de l'évaluation de la rétention d'un soluté par une membrane NF/OI, les propriétés membranaires vues précédemment (I.4.5.2), les propriétés des solutés (i.e. le poids moléculaire, la charge, le caractère hydrophobe) et les propriétés de la matrice d'eau sont essentielles.

Le taux de rétention d'un soluté organique est donné par l'équation Éq. 15 :

$$R = \left(1 - \frac{Cp}{Cf}\right) \qquad \textit{Éq. 15}$$

Où C_f est la concentration de soluté dans l'alimentation ($mol.L^{-1}$) et Cp la concentration de soluté dans le perméat ($mol.L^{-1}$).

I.4.6 Influence de différents paramètres

I.4.6.1 Influence du poids moléculaire et de la taille moléculaire

L'efficacité des membranes d'OI et de NF vis-à-vis de l'élimination des micropolluants reposent sur leur taille de pores qui est très petite. En ce sens, Kimura *et al*., (2003) ont montré dans leur étude, que la rétention de composés non chargés était principalement influencée par la taille des composés.

Le paramètre le plus simple pour décrire la taille d'un micropolluant est le poids moléculaire. Cependant, le poids moléculaire ne peut pas toujours être un paramètre précis permettant de prédire la rétention d'une molécule. Agenson *et al*., (2003) ont observé que la rétention du phosphate de triéthyle était plus élevée que pour des molécules de poids moléculaire similaire telles que la diphénylamine et le phtalate de diméthyle. De la même façon le phosphate de tris (2-chloréthyle) qui a un poids moléculaire plus élevé que celui du phosphate de tributyle, a une rétention plus faible par rapport à la membrane NF (UTC-60). En revanche, les valeurs de largeur moléculaire de ces composés ont permis de mieux décrire la rétention de ces molécules. Il semble que la largeur moléculaire soit plus pertinente pour expliquer la rétention de molécules de taille similaire. Ainsi, le diamètre de Stokes est souvent utilisé pour décrire la taille moléculaire. Il est défini par l'équation Éq. 16 :

$$d_s = 2\frac{kT}{6\pi\mu Ds} \qquad \text{Éq. 16}$$

Où d_s est le diamètre de Stokes (m), Ds le coefficient de diffusion du soluté dans l'eau ($m^2.s^{-1}$), k la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$), T la température absolue (K) et μ la viscosité de l'eau ($N.s.m^{-2}$).

Pour appliquer cette relation, le soluté est considéré comme une sphère (Van der Bruggen *et al*., 1999). En utilisant cette approche, Yoon *et al*., (2005) ont montré que le rayon de la créatine (0,37 nm ; M = 131,2 $g.mol^{-1}$) était supérieur à celui du 2-(2-Butoxyéthoxy)éthanol (0,32 nm ; M = 162,2 $g.mol^{-1}$), expliquant ainsi le taux de rétention plus élevé de la créatine. Ils ont également montré que la rétention de l'urée était considérablement inférieure à celle du 2-propanol, alors que ces deux composés ont le même poids moléculaire (60,1 $g.mol^{-1}$). Ils ont expliqué cela par le fait que le rayon de l'urée (0,18 nm) est inférieur à celui du 2-propanol (0,26 nm). Les auteurs ont conclu que le rayon du soluté est un meilleur paramètre pour prédire la rétention des solutés que le poids moléculaire. D'autre part, Van der Bruggen *et al*., (1999) ont étudié l'influence du diamètre de Stokes sur la rétention de solutés par filtration membranaire et ont constaté que la corrélation avec la rétention était meilleure en utilisant le diamètre de Stokes que le poids moléculaire. La limite du rayon de Stokes réside dans le fait que pour de nombreuses molécules organiques, les diffusivités ne sont pas toujours disponibles. Par ailleurs, le rayon de Stokes est basé sur l'hypothèse que les molécules sont rigides et de forme sphérique, ce qui n'est pas toujours vrai (Kiso *et al*., 1992). Kiso *et al*., (1992) ont développé les paramètres STERIMOL pour déterminer la taille moléculaire en utilisant des descripteurs de forme moléculaire tels que la longueur et la largeur. Outre la largeur moléculaire, la taille moléculaire moyenne a été développée. Ils ont démontré que la taille moléculaire moyenne présentait une meilleure corrélation avec les rayons de Stokes que la largeur moléculaire et pouvait également constituer une mesure efficace de la taille moléculaire. En outre, comparé à la taille moléculaire moyenne et au poids moléculaire, leur étude a montré que la largeur moléculaire était le meilleur paramètre pour décrire les effets de tamisage lors de la rétention d'alcools et de saccharides par des membranes de NF possédant de très petits pores.

I.4.6.2 Influence de l'hydrophobicité du soluté et de la membrane

Shen *et* Schäfer, (2014) ont démontré grâce au Log K et au Log D que les matières organiques neutres hydrophobes peuvent s'adsorber sur la membrane, sachant que la plupart des membranes haute pression sont considérées comme hydrophobes. Yangali-Quintanilla *et al*., (2009) ont étudié les relations entre l'hydrophobie, le taux de rétention et l'adsorption de composés sur des membranes NF. La corrélation entre le taux de rétention et le Log K n'a pas été montrée de façon évidente. À l'inverse il a été montré qu'il existait une bonne corrélation entre l'adsorption et le Log D. Ces observations

sont en accord avec les recherches de Kiso *et al*., (2001), qui ont mis en évidence une faible corrélation entre la rétention de pesticides aromatiques tel que l'atrazine et le Log K, mais une bonne corrélation entre l'adsorption et Log D.

Par ailleurs, Yangali-Quintanilla *et al*., (2009) ont constaté que l'adsorption de micropolluants ne pouvait pas être considérée comme un mécanisme d'élimination à long terme car, avec le temps, la rétention est susceptible de diminuer suite à la saturation de la membrane. En ce sens, Kim *et al*., (2018) ont indiqué dans leur étude que l'adsorption de composés organiques à l'état de traces sur une membrane NF était le principal mécanisme d'élimination en début de filtration, tandis qu'à un stade ultérieur, la rétention des composés étant inférieure aux prévisions, reposait uniquement sur un mécanisme d'exclusion stérique. Les auteurs ont expliqué que la séparation et la diffusion ultérieure à travers la matrice membranaire entraînaient un taux de rétention faible, tandis que l'exclusion stérique était le mécanisme de rétention dominant aux derniers stades de la filtration membranaire. Košutić *et al*., (2007) ont montré également que les composés hydrophobes ont tendance à s'adsorber à la fois sur la surface membranaire mais aussi plus en profondeur dans la structure de la membrane. Ainsi, ils peuvent diffuser à travers la phase polymérique dense de la membrane et aboutir à une rétention inférieure à celle attendue uniquement par mécanisme d'exclusion stérique. Une étude similaire réalisée par Van der Bruggen *et al*., (1999) a rapporté que pour les composés de poids moléculaires similaires, les composés chargés et hydrophiles pourraient être mieux rejetés que les composés hydrophobes. Cela est dû au fait que la taille apparente des composés chargés et hydrophiles augmente en raison de l'hydratation une fois qu'ils sont en solution aqueuse. D'autre part, une adsorption suivie d'une diffusion à travers les membranes NF et OI pourrait constituer un mécanisme de transfert non négligeable pour les composés hydrophobes.

I.4.6.3 L'influence des conditions de fonctionnement

I.4.6.3.1 Influence du pH

Une recherche menée par Mohammad *et al*., (2015) s'est intéressée à l'influence de différentes conditions de fonctionnement sur la rétention de médicaments par deux membranes de NF. Il a été observé pour les deux membranes de NF, que la rétention d'acétaminophène augmentait à mesure que le pH augmentait. Ce soluté est déprotoné et présente une charge négative lorsque le pH augmente, la rétention peut donc être supérieure en raison de la répulsion électrostatique entre la charge négative croissante de la membrane et le soluté chargé négativement. Ozaki *et* Li, (2002) ont examiné la rétention de l'urée et de l'acide acétique, tous deux de même poids moléculaire, dans une gamme de pH comprise entre 3 et 9 par une membrane d'OI basse pression. Ils ont constaté que la rétention de l'urée non dissociée entre pH 3 et pH 9 était faible (34,7%). Par contre une augmentation du taux de rétention pour l'acide acétique a été observée (34,3% à 99,7%) lorsque le pH augmente de 3 à 9 car l'acide acétique est dans un état non dissocié lorsque le pH est inférieur à 4,7. Lorsque le pH augmente, il se dissocie et les répulsions électrostatiques entre la membrane et l'acide acétique conduisent à une augmentation de la rétention. Cette étude a également été corroborée par une précédente étude, qui avait révélé que les acides de faible poids moléculaire ont de meilleurs taux de rétention que les substances organiques neutres de poids moléculaire plus élevé (Schäfer *et al*., 2002). De façon générale, l'effet de charge devient important lorsque la taille des pores d'une membrane est beaucoup plus grande que celle des molécules. En ce qui concerne les matières organiques non chargées, la situation peut être différente, Yoon *et al*., (2002) ont rapporté qu'à pH élevé (8-10), la rétention des solutés non chargés diminuait alors que le flux de perméat augmentait. Une explication plausible a été donnée selon laquelle la répulsion électrostatique entre les groupes fonctionnels acides dans la membrane entraînait une augmentation de la taille des pores d'une membrane.

I.4.6.3.2 Influence de la pression

Mohammad *et al*., (2015) ont évalué l'impact de la pression transmembranaire sur la rétention de tétracycline. En théorie, la rétention de soluté augmente lorsque la pression transmembranaire augmente, car le flux d'eau augmente avec la pression d'alimentation appliquée alors que la pression appliquée n'a qu'un impact négligeable sur le flux de soluté. Les résultats ont montré que le rejet de tétracycline augmentait avec l'augmentation de la pression transmembranaire pour la membrane SR2 (NF). Pour la membrane SR3 (NF), la rétention variait entre 95 et 98%. Cependant, Nghiem *et al*., (2004) ont également montré que, pour les solutés organiques qui interagissent fortement avec les polymères membranaires, la rétention peut diminuer avec la pression.

I.4.6.3.3 Influence de la vitesse d'écoulement tangentiel

En général, la rétention par la membrane OI augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement tangentiel, ce qui réduit la polarisation à l'interface membrane-solution. Doederer *et al*., (2014) ont étudié l'influence de la vitesse d'écoulement tangentiel sur la rétention de sous-produits de désinfection par des membranes OI et NF. Ils ont observé qu'une variation de la vitesse d'écoulement tangentiel de 0,04 à 0,16 $m.s^{-1}$ à travers la membrane OI entraînait une augmentation du taux de rétention de petites molécules (de 8 à 11% des acétonitriles dihalogénés et de 5 % pour le dichloroacétamide). Les effets sont moins évidents pour des molécules plus grosses (trihalométhanes et trihalométhanes iodés). Par ailleurs aucune influence n'a été observée pour la rétention de sous-produits de désinfection par la membrane NF. Nghiem *et al*., (2004) qui se sont également intéressés à l'impact de la vitesse d'écoulement tangentiel, n'ont observé aucun effet sur la rétention d'estrone. Les auteurs ont justifié cela par le fait que l'estrone s'adsorbe à la surface de la membrane et que la concentration en estrone dans la membrane peut être supérieure à celle de la couche de polarisation. Par conséquent, l'effet de concentration de polarisation semble être négligeable dans ce cas.

I.4.6.3.4 Influence de la force ionique

La force ionique peut affecter la rétention de composés organiques en modifiant les propriétés de la membrane et des molécules. Une augmentation de la concentration en ions peut augmenter partiellement l'étendue de la charge membranaire associée aux composés polaires réduisant leur rayon hydrodynamique et conduisant à une taille de soluté apparente plus petite. L'étude réalisée par Doederer *et al*., (2014) ont montré que la rétention de dichloroacétamide augmentait de 15% avec une augmentation de la force ionique de 7 à 70 mM NaCl. Il a été indiqué qu'au fur et à mesure que la force ionique augmentait, la compression de la double couche électrique entraînait une diminution de la charge globale des membranes OI et NF. Comme suggéré par Van der Bruggen *et al*., (1999), la charge opposée du dipôle d'un composé est dirigée vers la charge de la membrane par attraction électrostatique, ainsi les molécules pénètrent plus facilement dans les structures membranaires. Par conséquent, la rétention plus élevée à cause d'une force ionique croissante résulterait d'une augmentation de la répulsion électrostatique entre la surface active de la membrane et les molécules.

I.5 Conclusions et objectifs des travaux

L'ensemble de cette bibliographie tend à dresser l'état de l'art sur les procédés hybrides, notamment celui couplant l'adsorption sur CAP et l'UF, dans le traitement de l'eau potable aussi bien au niveau des avantages que des inconvénients.

La première partie de la synthèse bibliographique sur le vieillissement membranaire ainsi que les méthodes de caractérisation actuelles met en lumière la complexité du phénomène. Malgré de nombreuses études sur le sujet, certains axes restent inexpliqués (i.e. devenir des agents hydrophiles). La démarche adoptée propose un axe de recherche didactique afin de mieux comprendre les mécanismes qui régissent ce phénomène. Dans une démarche d'amélioration continue, la connaissance des caractéristiques des procédés hybrides est nécessaire. Ainsi dans un premier temps, les principales performances et vulnérabilités des traitements membranaires ont été identifiées. Les facteurs de performances ainsi que les multiples outils analytiques ont été mis en relation afin de souligner les écueils existant. Le principal obstacle identifié demeure la dégradation des matériaux membranaires liée aux lavages chlorés afin de pallier le colmatage. Malgré l'émergence de nouveaux matériaux membranaires résistants chimiquement, il semble que ce phénomène tend à persister dans la mesure où les mécanismes demeurent confus.

De plus la survenue de nouveaux micropolluants donne une importance significative à cette recherche et conduit à la seconde problématique à savoir l'amélioration des performances vis-à-vis de l'élimination de ces micropolluants.

Cette seconde partie définie dans un premier temps les risques et les problèmes rencontrés face aux micropolluants émergents que sont les PMOCs. La méconnaissance manifeste de ces composés impose de s'y intéresser. Aussi la présente synthèse bibliographique a visé à présenter trois procédés actuels mis en place pour l'élimination des micropolluants. L'élimination des micropolluants par adsorption sur CAP, nanofiltration et osmose inverse repose principalement sur l'exclusion stérique, les interactions électrostatiques et hydrophobes. Selon cette revue de la littérature, les paramètres décrivant les phénomènes de rétention ne sont pas suffisants pour prédire la rétention des micropolluants et en particulier des PMOCs ainsi que l'efficacité des traitements. Par ailleurs, les études menées sur l'influence des propriétés liées au CAP, aux membranes, aux micropolluants, aux matrices d'eau et aux conditions opératoires révèlent les limites mais également les pistes d'amélioration des traitements. En effet, en application individuelle, l'adsorption sur CAP semble présenter certaines faiblesses, au contraire de la nanofiltration et de l'osmose inverse.

Les objectifs des travaux sont en premier lieu de mieux comprendre les phénomènes de dégradation des matériaux membranaires liés à la présence de chlore. Pour cela une étude préliminaire est

effectuée sur une membrane d'UF pour laquelle de nombreuses conditions de vieillissement sont étudiées. À partir des résultats obtenus, les conditions de vieillissement pertinentes seront déterminées pour mener une étude comparative sur les modifications de performances de différentes membranes d'UF et ainsi pouvoir déterminer les meilleures caractéristiques pour une membrane.

Les objectifs des travaux suivants sont de déterminer les performances d'élimination des PMOCs par adsorption sur CAP. Par la suite, il a été choisi d'évaluer et de comparer la rétention de différents PMOCs, puis de définir une corrélation entre la rétention et les propriétés physico-chimiques des molécules et d'expliquer l'impact des conditions opératoires. Bien que les résultats de l'expérience puissent différer de ceux obtenus à l'échelle industrielle, ces travaux sont une première approche quant à l'évaluation de l'efficacité des traitements membranaires industriels.

Chapitre 2 Matériel et méthodes

Le présent chapitre décrit dans une première section l'ensemble des expérimentations menées dans le cadre de l'étude sur le vieillissement membranaire. Ces expérimentations se rapportent aux résultats des Chapitres 3 et 4. La seconde section de ce chapitre se réfère au Chapitre 5 qui porte sur l'élimination de composés organiques polaires.

II.1 Étude du vieillissement membranaire et de son impact sur les performances de filtration

II.1.1 Critères de sélections et choix des membranes

La Figure 26 présente le processus de sélection des membranes. Parmi 61 membranes commercialisées et référencées dans le monde, de caractéristiques différentes, 5 ont été sélectionnées.

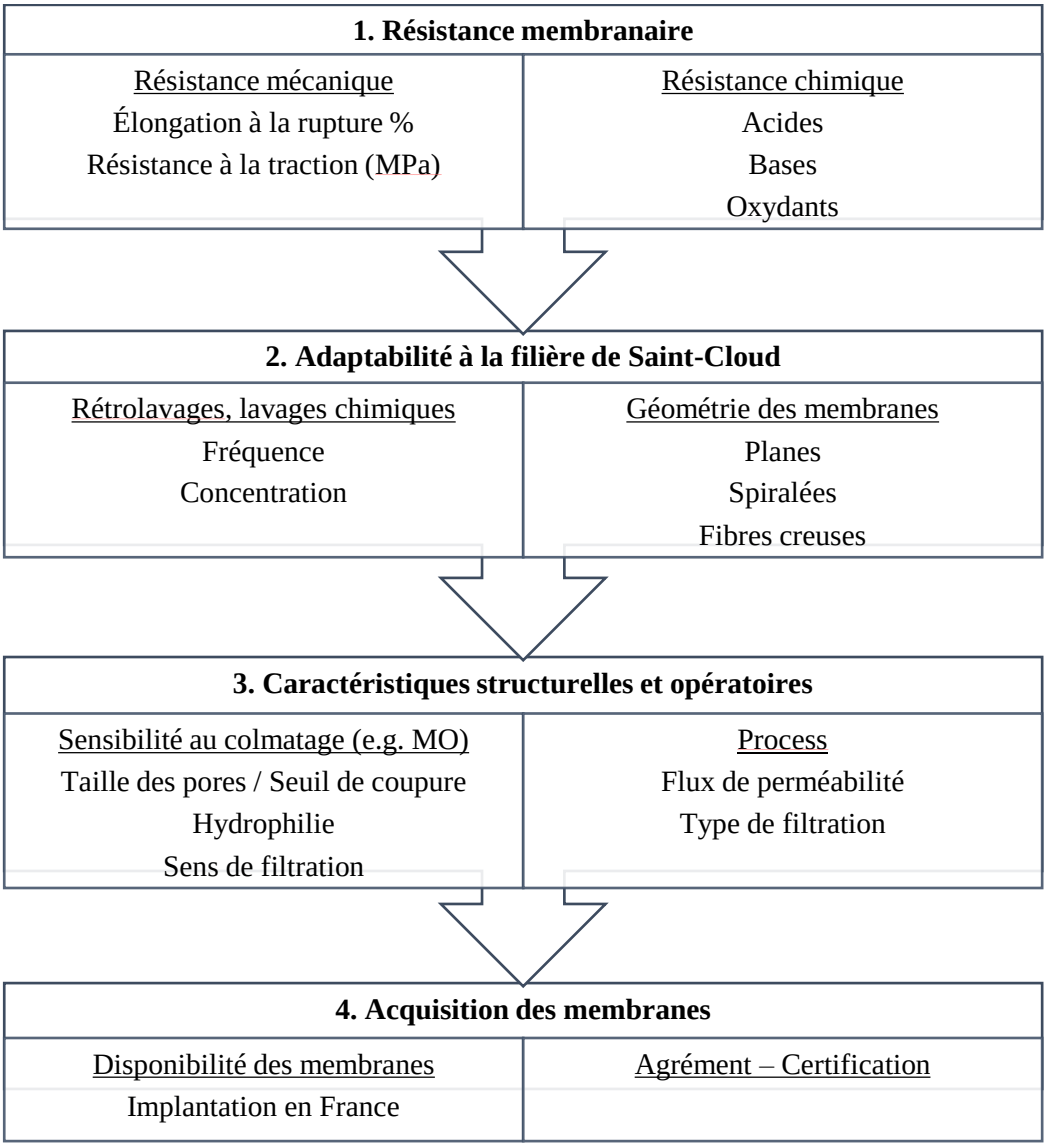


Figure 26 : Processus de sélection des membranes

Les caractéristiques des membranes neuves d'UF choisies sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Caractéristiques des fibres creuses d'ultrafiltration

	Membranes organiques				
Membrane #	A	B	C	D	E
Matériaux	PES/PVP	PES/PVP	PSU/PVP	PVDF/PVP	PVDF/PVP
Sens de filtration	Interne/Externe	Interne/Externe	Externe/Interne	Externe/Interne	Externe/Interne
Taille de pore / Seuil de coupure	0,02 µm/150 kDa	0,02 µm /150 kDa	0,01 µm	0,02 µm	0,015 µm
Nombre de canaux par fibre	7	1	1	1	1
Diamètre interne	0,9 mm	0,83 mm	0,38 mm	NC	0,38 mm
Diamètre externe	4,0 mm	1,3 mm	0,72 mm	0,66 mm	0,72 à 0,74 mm
Nettoyage - gamme de pH	1-13	2-12	2-12	2-12	2-12
Agrément	ACS NSF KWWA	USA : NSF Standard 61 UK : DWI Regulation 31 Allemagne : KTW et W270/DVGW Pays-Bas : KIWA-ATA	NSF-ANSI 61 : modules UF240S2 inox ACS : éléments membranaires UF2555	NSF : module	NSF-ANSI 61 : modules UF240S2 inox ACS : éléments membranaires UF2555
Flux de filtration ($L.m^{-2}.h^{-1}$)	60-180	NC	54,9	NC	50-100
Flux de rétrolavage ($L.m^{-2}.h^{-1}$)	230-300	NC	NC	NC	100-200
Perméabilité à 20°C ($L.h^{-1}.bar^{-1}.m^{-2}$)	1000 (± 200)	1000 (± 200)	~300	NC	~400
Concentration maximum en chlore pour les rinçages	200 000 $mg.h.L^{-1}$ à pH 9,5	250 000 $mg.h.L^{-1}$ à pH ≥10	NC	1000 $mg.L^{-1}$	NC
PTM de filtration (bar)	0,1-1,5	2,0-3,0	0,1 à 1,5	0-2,76	0,1 à 1,5
PTM de rétrolavage (bar)	0,3-3,0	1,5-3,0	2,5	NC	2,5

*NC : Non connu

Les membranes ont été choisies car elles présentent les meilleures caractéristiques pour une utilisation dans une usine de traitement d'Eau de Paris. Les quatre critères de la Figure 26 sont indispensables. Cependant, lorsque certaines sous-catégories constituent des conditions sine qua non, comme le fait que les membranes soient des fibres creuses, les autres critères tels que l'agrément sont optionnels.

De plus, les fournisseurs n'indiquent pas les mêmes caractéristiques sur les spécifications. Les points communs de ces 5 membranes sont leur géométrie, excepté la membrane A qui est une membrane multicanaux. Ces fibres creuses partagent un seuil de coupure similaire et une large tolérance de gamme de pH.

Les 5 membranes retenues sont constituées de matériaux différents. A priori selon les données recueillies des fournisseurs, le seul additif hydrophile des cinq membranes organiques est le même, à savoir la PVP. Cependant les proportions sont inconnues.

Les trois sections suivantes exposent les étapes effectuées pour évaluer l'impact de l'exposition au chlore sur les performances des membranes et leurs propriétés physico-chimiques. La première étape décrit les conditions pour reproduire le vieillissement des membranes, la deuxième étape détaille les expériences menées pour évaluer les performances des membranes et la troisième précise les outils analytiques employés pour la caractérisation des matériaux membranaires.

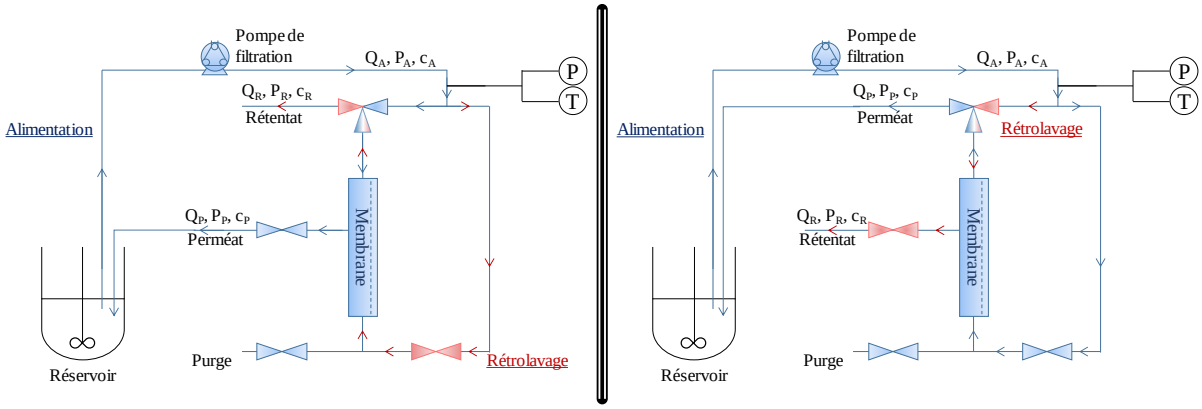
II.1.2 Simulations du vieillissement

II.1.2.1 Préparation et déconditionnement des membranes

Les membranes sont préalablement empotées à l'aide d'une résine époxydique (Araldite® 2012/B) afin de créer un mini-module constitué de quelques fibres (de 7 à 10). Quelle que soit la fibre considérée, la surface de filtration est fixe et égale à 50 (± 6) cm². Les filtrations sont effectuées en interne – externe ou en externe – interne en fonction de la membrane. La Figure 27 montre le schéma du dispositif expérimental de filtration.

Les membranes sont positionnées dans un carter en polytétrafluoroéthylène (PTFE) d'un volume de 28 (± 4) mL (0,8 cm x 35 (± 5) cm). Avant l'étape d'exposition au chlore, les membranes sont déconditionnées à l'eau MilliQ afin d'éliminer les éventuels agents de conservation (e.g. glycérine, bisulfite de sodium). Un débit allant de 2 à 15 $mL.min^{-1}$ est appliqué durant 24 h minimum. Un test de filtration à l'eau MilliQ est réalisé dans les conditions de filtration pour vérifier l'état du mini-module (membrane et empotage) et en déterminer la perméabilité initiale (Tableau 11) en s'assurant qu'elle correspond aux valeurs données par les

fournisseurs. Pour les membranes A, B et D, une différence maximale de 20% avec les valeurs données par les fournisseurs est acceptée. Pour la membrane C, la différence maximale acceptée est augmentée à 50% suite à un défaut de conservation. Cependant il a été montré par la suite que cette variation de perméabilité initiale n'altère en rien les propriétés intrinsèques de la membrane. Un test d'intégrité à l'air est effectué avant et après l'exposition au chlore de la membrane. Il consiste à remplir le module d'eau puis à injecter de l'air à l'intérieur de la fibre jusqu'à une pression de 2,0 ± 0,1 bar. La perte de pression est mesurée en continu. L'intégrité de la membrane est confirmée si la perte de pression maximale est inférieure à 200 mbar après 10 minutes (USEPA, D6908-06(2017)).



Fibres en interne – externe	Fibres en externe – interne
Membrane A et B	Membrane C, D et E

Figure 27 : Schéma du dispositif expérimental du pilote de filtration (interne – externe à gauche et externe- interne à droite). Les flèches bleues indiquent le sens de filtration de la solution de vieillissement et les flèches rouges celui de la solution lors des lavages. P est le capteur de pression et T, le capteur de température. Q_A, P_A, c_A, Q_P, P_P, c_P, Q_R, P_R, et c_R désignent respectivement le débit, la pression et la concentration de l'alimentation, du perméat et du rétentat

Tableau 11 : Perméabilités initiales (valeurs moyennes) des mini-modules

Membrane	A	B	C	D	E
Lp ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)	875 ± 225	855 ± 150	177 ± 48	607 ± 87	327 ± 47
Nombre de répétition	32	16	17	14	13

II.1.2.2 Conditions de vieillissement

Différentes expériences de vieillissement ont été réalisées en laboratoire sur le pilote présenté en Figure 27. De manière générale les membranes ont été mises en contact lors d'une filtration à flux constant avec une solution d'hypochlorite de sodium à différents pH pour une dose maximale d'exposition de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$. Il a été choisi de procéder à une exposition « dynamique » au chlore, c'est-à-dire en filtration, afin se rapprocher des conditions d'exploitation de l'usine de traitement d'eau potable.

Une étude plus approfondie du vieillissement membranaire a été réalisée sur la membrane A. Pour cela, ces membranes ont été mises en contact avec différentes concentrations en chlore et différentes doses d'exposition. Le détail des conditions de vieillissement accéléré est donné ci-dessous et les différents tests en fonction des fibres sélectionnées sont résumés dans le Tableau 1 en Annexes (page à rabat).

II.1.2.3 Impact de la durée d'exposition au chlore

Quelle que soit la membrane étudiée, la concentration en hypochlorite de sodium a été fixée à 30 $mgCl_2.L^{-1}$ de chlore libre afin de réaliser les essais en 150 h pour atteindre une exposition maximale de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$. Cette concentration et cette durée d'exposition ont été jugées raisonnables afin de visualiser les variations de l'état des membranes. En effet, une dose d'exposition maximale de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$ (à 30 $mgCl_2.L^{-1}$ à pH 7,5 eau MilliQ, 20°C) correspond à une exposition de 7 ans d'une membrane sur l'usine de Saint-Cloud. Pour réaliser cette estimation, il a été supposé que l'impact des expositions au chlore est additif. Dans les installations de production d'eau potable, des rétrolavages au chlore sont effectués toutes les 65 minutes (i.e. 22 fois par jour) avec une concentration en chlore libre de 4 $mgCl_2.L^{-1}$. Les lavages durent 70 secondes. Donc, la dose d'exposition au chlore par jour est de 1,7 $mgCl_2.h.L^{-1}$.

Le débit de filtration est fixé à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex®L/S® Cole -Parmer®) pour obtenir un flux transmembranaire de 195 ± 5 $L.m^2.h^{-1}$. Le pH (sonde pH SenTix WTW), le débit et la concentration en chlore libre sont mesurés trois fois par jour et ajustés si nécessaire.

La concentration en chlore libre est maintenue durant la filtration par ajout d'une solution concentrée (Univar à 150 $g.L^{-1}$). La pression transmembranaire et la température de la solution sont mesurées par des détecteurs de pression et de température (Endress+Hauser®) avec un relevé toutes les minutes (enregistreurs de données Comark®).

Afin de déterminer les performances hydrauliques des membranes, la perméabilité corrigée à 20°C ($Lp^{20°C}$, $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$) est calculée selon la loi de Darcy (Éq. 17).

$$Lp^{20°C} = \frac{Q_P}{S \times \Delta P_m} \times e^{\left(3{,}056 \times \frac{(20-T)}{(105-T)}\right)} \qquad \textit{Éq. 17}$$

Où ΔP_m est la pression transmembranaire en bar, Q_p, le débit volumétrique de perméation ($L.h^{-1}$), S, la surface effective de la membrane (m^2) et T, la température en °C.

Le calcul du rapport entre la perméabilité à une exposition donnée (Lp_{Ct}) et la perméabilité initiale de la membrane ($\frac{Lp_{Ct}}{Lp_0}$) permet de comparer les résultats obtenus pour les différentes conditions de vieillissement en fonction de l'exposition au chlore.

Des essais à différents pH ont été menés pour identifier les effets du chlore ainsi que les espèces responsables de la dégradation des matériaux membranaires. Les concentrations en chlore libre sont alors fixées à 30 et 60 $mgCl_2.L^{-1}$ pour toutes les membranes et l'exposition maximale au chlore libre à 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$. Les essais ont été réalisés à pH 2,0, pH 7,5 et pH 12,0 pour la membrane A, puis uniquement à pH 7,5 et 12,0 pour les autres membranes.

Au début des expositions, le perméat des solutions de vieillissement est jeté durant les cinq premières minutes afin de renouveler l'eau présente dans les circuits et utilisée lors du déconditionnement, puis les solutions de chlore sont filtrées en circuit fermé.

À la fin de l'exposition, les membranes sont rincées pendant 24 h par une solution d'eau MilliQ en rétrolavage afin d'éliminer les traces d'hypochlorite de sodium.

II.1.2.4 Expériences spécifiques de vieillissement réalisées sur la membrane A

Une première série d'expériences de vieillissement accéléré a été effectuée sur la membrane A avec de l'hypochlorite de sodium (NaOCl, Univar) à différentes concentrations en chlore libre à pH 7,5. Ces essais ont pour but d'évaluer l'impact de la concentration sur les performances des membranes. La durée des essais est fixée à 8h et en fonction de la concentration en chlore libre (égale à 15,6 ; 31,3 ; 62,5 ; 125 ; 312,5 ; 562,5 mg L^{-1}), l'exposition maximale varie ainsi entre 125 et 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$.

Le flux de filtration a été fixé à 195 ± 5 $L.m^{-2}.h^{-1}$ à 20°C en interne-externe. Des analyses de chlore libre sont réalisées trois fois par jour pour ajuster la concentration à la valeur souhaitée tout au long de la période d'exposition. Les essais étant menés dans l'eau MilliQ (absence de matière organique dissoute), la demande en chlore est supposée négligeable.

Dans un second temps, l'impact de la durée d'exposition au chlore a été évalué en réalisant une série d'expérience dans les conditions décrites à la section II.2.2.1 (30 mg L^{-1} à pH 7,5) mais avec des durées d'exposition différentes égales à 4,2 ; 8,3 ; 16 ,7 ; 33,3 ; 90 et 150 h afin de simuler différentes expositions comprises entre 125 et 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$.

La concentration en chlore libre est mesurée par une méthode colorimétrique basée sur l'absorption dans le visible de composés produits par la réaction de l'hypochlorite et du sulfate de N,N-diéthyl-p-phénylènediamine (DPD). Le DPD est oxydé en une substance de couleur

rouge présentant des maxima d'absorption à 510 et 550 nm. Le dosage du chlore libre est effectué à l'aide d'un Pocket Colorimeter II™ Hach®. Le domaine de validité est limité à une concentration maximale de 2,0 $mgCl_2.L^{-1}$ en chlore libre.

La dernière série d'expériences réalisées sur la membrane A a pour but d'évaluer l'impact d'ions ferriques sur le vieillissement membranaire. En effet, le fer est présent en solution dans certaines eaux brutes mais aussi dans les eaux clarifiées avec du chlorure ferrique. Pour déterminer le rôle d'ions ferriques dans le processus de dégradation des matériaux membranaires, une quantité fixe de chlorure ferrique a été ajoutée à la solution chlorée (0,2 $mgFe^{III}.L^{-1}$). Pour confirmer les résultats obtenus pour chaque membrane, les simulations sont effectuées au moins deux fois. Le fer présent en solution (dissous ou sous forme colloïdale) est analysé par une torche à plasma avec une détection par spectrométrie de masse (ICP MS, NEXION 300X) après acidification de l'échantillon par de l'acide nitrique 63%, suivant la norme NF EN ISO 5667-3.

Comme indiqué dans le Chapitre 1, la présence de fer durant l'exposition au chlore peut engendrer des mécanismes de vieillissement membranaire faisant intervenir des radicaux hydroxyles. Cependant les résultats sont toujours controversés. Ainsi afin d'apporter des éléments complémentaires à ces mécanismes de chloration, il a été décidé de suivre la concentration en $HO^{\bullet}$ potentiellement présente durant l'exposition des membranes. Pour cela, la présence de radicaux a été évaluée avec une sonde moléculaire, l'acide para-chlorobenzoïque (pCBA), lors du vieillissement de la membrane A. Le pCBA est une molécule qui ne réagit pas avec le chlore et dont la réactivité avec le radical hydroxyle est connue. Sa disparition peut ainsi être associée à la présence de radicaux hydroxyles ($HO^{\bullet}$), espèce aux propriétés oxydantes dont la présence est associée au vieillissement dans la littérature (Holst, 1954 ; Wienk *et al*, 1995 ; Causserand *et al*., 2006 et 2008 ; Prulho *et al*., 2013 ; Pellegrin *et al*., 2013). La constante de vitesse de réaction du pCBA avec $HO^{\bullet}$, $k_{HO^{\bullet}+\,pCBA}$ est de $5{,}0.10^{9}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$ (pCBA sous forme déprotonée ; Buxton *et al*., (1988)). Les conditions de ces essais sont résumées dans le Tableau 12. Le pCBA (M = 156,57 $g.mol^{-1}$) a été ajouté en excès à 0,8 $mg.L^{-1}$, soit $5{,}1.10^{-6}$ $mol.L^{-1}$, pour réagir avec des radicaux hydroxyles. Des expériences témoins ont été effectuées avec de l'eau MilliQ aux trois pH.

Tableau 12 : Conditions de vieillissement des membranes pour l'étude de la réactivité des radicaux HO•

Conditions de vieillissement	1	2	3	4	5	6	7	8
$[Cl_2]_{libre}$ ($mgCl_2.L^{-1}$)	30	30	30	30	30	30	30	30
$[Fe^{III}]$ ($mg.L^{-1}$)				0,2	0,2	0,2		0,2
[pCBA] ($mg.L^{-1}$)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8		
pH	2	7,5	12	2	7,5	12	2	2

Le pCBA est analysé par chromatographie liquide haute performance couplée à un spectromètre de masse en tandem (HPLC-MS/MS, HPLC Quattro Micro™ Tandem Quadrupole Waters®). La phase stationnaire est une phase inverse RP-Amide 2,7 µm dans une colonne 100 mm x 2,1 mm. La phase mobile est constituée d'un mélange d'eau MilliQ additionnée de 0,05 % (v/v) d'acide formique et d'acétonitrile. Un gradient allant de 5% d'acétonitrile à un maximum de 70% d'acétonitrile en 19 minutes est utilisé puis la composition de la phase mobile est maintenue constante pendant 6 minutes.

La détection du pCBA est effectuée en mode négatif sur trois transitions m/z allant de :

- 110,70 à 34,70 avec une tension de cône de 30 V et une énergie de collision de 10 eV,
- 154,70 à 34,70 avec une tension de cône de 20 V et une énergie de collision de 20 eV,
- et 154,70 à 110,70 avec une tension de cône de 20 V et une énergie de collision de 15 eV.

Le temps de rétention est de 12,1 min.

II.1.3 Evaluation des performances de filtration

II.1.3.1 Simulation du colmatage des membranes

Le but de ces essais est d'évaluer l'impact du vieillissement des membranes vis-à-vis de leur résistance au colmatage par des matières organiques. Par ailleurs, ces travaux visent à comparer les phénomènes de colmatage qui surviennent pour les membranes neuves et les membranes exposées au chlore. Deux natures de matières organiques et un composé synthétique ont été utilisés : la matière organique extraite des sources de l'Avre, des sels d'acides humiques (Aldrich) et un polymère anionique utilisé pour la floculation (Floerger SNF AN911).

II.1.3.1.1 Extraction de la MON des sources de l'Avre

Les matières organiques naturelles présentes dans les eaux alimentant l'aqueduc de l'Avre (ouest de Paris, Dreux) ont été concentrées à l'aide d'un pilote d'osmose inverse conçu par l'IC2MP (Figure 28). Les résines échangeuses d'ions permettent l'échange des ions calcium par des ions sodium pour éviter la précipitation de carbonate de calcium sur la membrane d'osmose inverse. Le débit d'alimentation du pilote est fixé à 150 $L.h^{-1}$. La concentration

initiale en MON de l'eau souterraine est d'environ 0,6 mg.L^{-1} en COT. La concentration finale obtenue est d'environ 65 mg.L^{-1} soit un facteur de concentration de 130. La solution concentrée a été conservée à 4°C à l'abri de la lumière avant utilisation. En fin d'extraction, les résines sont régénérées à l'aide d'une solution de chlorure de sodium et la membrane d'osmose inverse est nettoyée avec de la soude (0,5 mol.L^{-1}) et de l'acide sulfurique (0,5 mol.L^{-1}). La concentration des eaux a été réalisée sur site durant le mois de mars 2017.

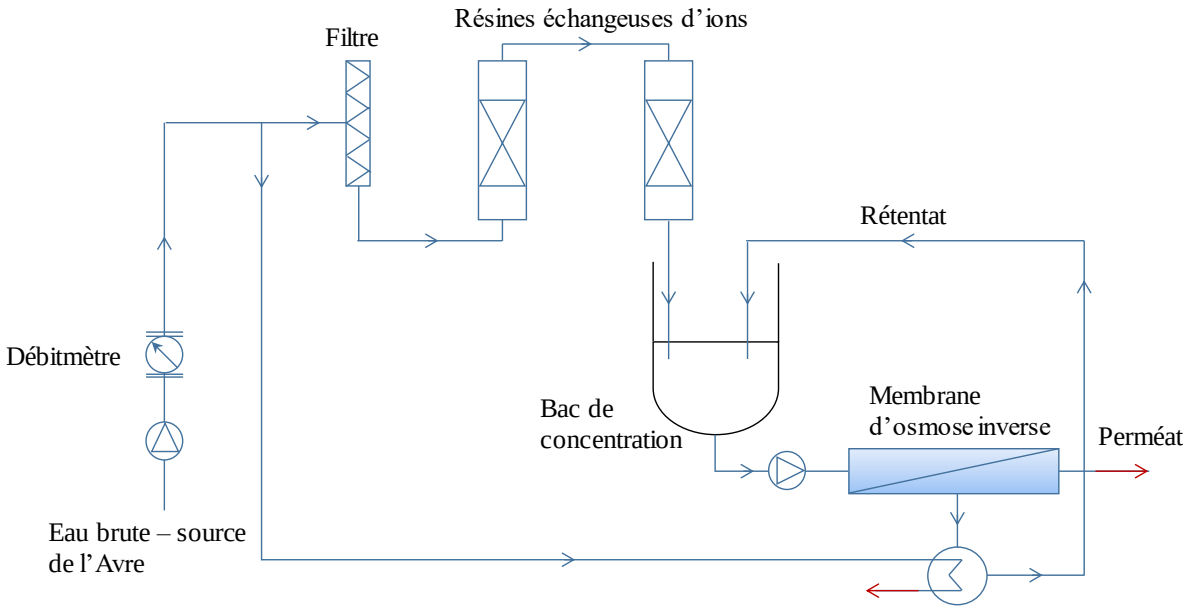


Figure 28 : Schéma du pilote d'osmose inverse pour l'extraction et la concentration de matière organique (→ : vers le milieu naturel)

II.1.3.1.2 Substances humiques Aldrich

La purification des acides humiques Aldrich consiste à dissoudre 1,0 g du produit commercial dans une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 mol.L^{-1}) et de fluorure de sodium (0,01 mol.L^{-1}). La suspension est mélangée pendant 12 h puis centrifugée à 4000 g pendant 20 minutes à 20°C afin d'éliminer les silicates précipités (Collet, 2013). Par la suite, le surnageant est acidifié à pH 1 avec de l'acide chlorhydrique (1,0 mol.L^{-1}) puis centrifugé à 4000 g pendant 20 minutes à 20° C afin de séparer les acides humiques précipités. Le culot contenant les acides humiques purifiés est finalement rincé trois fois (au minimum) avec de l'eau MilliQ pour éliminer les ions chlorure.

II.1.3.1.3 Préparation des solutions de filtration

Pour les simulations de colmatage, la solution concentrée de MONs des sources de l'Avre est diluée à une concentration en COT égale à 2,5 ± 0,2 mg.L^{-1} dans l'eau MilliQ et est nommée

par la suite « Solution MON extraite ». Afin d'obtenir une conductivité et des concentrations en ions réalistes, la solution-mère d'AH purifiés est diluée dans l'eau du réseau, également à une concentration égale à 2,5 ± 0,2 mg.L^{-1} en COT. La solution de polymère anionique est préparée par dissolution dans l'eau MilliQ du polymère en poudre afin d'obtenir une solution concentrée à 2,5 mg.L^{-1} représentant une valeur de COT d'environ 1,0 mg.L^{-1}. Le pH des solutions est ajusté à 7,6 ± 0,2 avant le début des essais. Les caractéristiques des solutions de MO d'alimentation sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Compositions des eaux utilisées pour les essais de colmatage

	Solution MON extraite	Solution MON (AH) dans l'eau du réseau
pH	7,7 (22°C)	7,8 (21°C)
Turbidité (NFU)	<0,1	6,7
Absorbance UV à 254 nm (cm^{-1})	0,065	0,296
Conductivité (µS.cm^{-1})	923	454
COT (mg.L^{-1})	2,45	2,77
[Cl^-](mg.L^{-1})	38,9	21,1
[NO_3^-] (mg.L^{-1})	32,4	19,4
[SO_4^{2-}] (mg.L^{-1})	63,6	22,5
Σ anion (meq)	9,46	4,74
[Ca^{2+}] (mg.L^{-1})	<1,0	86,3
[K^+] (mg.L^{-1})	0,5	2,0
[Mg^{2+}] (mg.L^{-1})	<0,1	2,7
[Na^+] (mg.L^{-1})	214,5	9,2
Σ cation (meq)	9,40	4,79
Balance ionique (%)	0,64	1,05
Force ionique (mmol.L^{-1})	6,8	5,5
Titre Alcalimétrique (°F)	<0,2	<0,2
Titre Alcalimétrique Complet (°F)	32,6	16,8
Titre Hydrotimétrique (°F)	0,7	22,7

II.1.3.1.4 Conditions des simulations de colmatage

Les essais de colmatage pour la MON extraite durent 24 heures et consistent en des cycles de 18 minutes de filtration et de 2 minutes de rétrolavage à l'eau MilliQ (soit 72 cycles). Pour les essais de colmatage avec la MON Aldrich purifiée et le polymère, la durée d'un essai varie entre 24 et 48 heures afin de pouvoir visualiser le phénomène de colmatage. Les cycles de filtration durent 59,5 minutes et les cycles de rétrolavage 0,5 minute. Les rétrolavages sont effectués avec le perméat récolté. Le flux de filtration est fixé à 100 L.m^{-2}.h^{-1} et le flux de rétrolavage à 150 L.m^{-2}.h^{-1}. Les flux appliqués pour la filtration et le rétrolavage correspondent aux flux appliqués sur des sites de production d'eau potable (Touffet, 2014). Les essais de colmatage sont automatisés à l'aide de quatre électrovannes régulées par un minuteur

permettant de contrôler le sens de filtration. Le Tableau 14 récapitule les conditions opératoires des simulations de colmatage.

Tableau 14 Conditions opératoires appliquées pour les essais de colmatage

	MON extraite		MON purifiée et polymère	
Phase du cycle	Filtration	Rétrolavage	Filtration	Rétrolavage
Flux appliqué	100 $L.m^{-2}.h^{-1}$	150 $L.m^{-2}.h^{-1}$	100 $L.m^{-2}.h^{-1}$	150 $L.m^{-2}.h^{-1}$
Durée du cycle	18 minutes	2 minutes	59,5 minutes	0,5 minute
Taux de conversion	83 %		99 %	

Durant les essais de colmatage, les pressions et températures sont suivies en continu afin de déterminer l'évolution de la perméabilité. Au début et à la fin des essais de filtration, des analyses des solutions d'alimentation et du perméat sont effectuées. Les paramètres analysés sont l'absorbance UV à 254 nm, le pH, la turbidité, le COT, la balance ionique et la conductivité. Ces analyses permettent de déterminer le taux de rétention de la membrane. À la fin des essais, les membranes sont lavées à la soude à 0,5 $mol.L^{-1}$ pendant 5 minutes à un flux de 150 $L.m^{-2}.h^{-1}$ pour dissoudre l'éventuelle MO précipitée sur la membrane puis à l'acide sulfurique pendant 5 minutes à un flux de 150 $L.m^{-2}.h^{-1}$ pour éliminer les carbonates. Un lavage final à l'eau MilliQ est effectué pour revenir à un pH proche de la neutralité pendant 30 minutes à un flux de 150 $L.m^{-2}.h^{-1}$. Après ces lavages, une mesure de perméabilité est réalisée pour évaluer l'impact des lavages chimiques sur les membranes colmatées (disparition ou non du colmatage irréversible survenu malgré les rétrolavages à l'eau MilliQ lors des cycles). Il est important de noter qu'une même membrane a servi pour effectuer la simulation de colmatage avec la solution MON (AH) et la solution de polymère anionique. Les dispositifs expérimentaux sont représentés sur la Figure 29. Le montage du pilote varie selon le mode de filtration dépendant de la membrane testée (interne/externe et externe/interne).

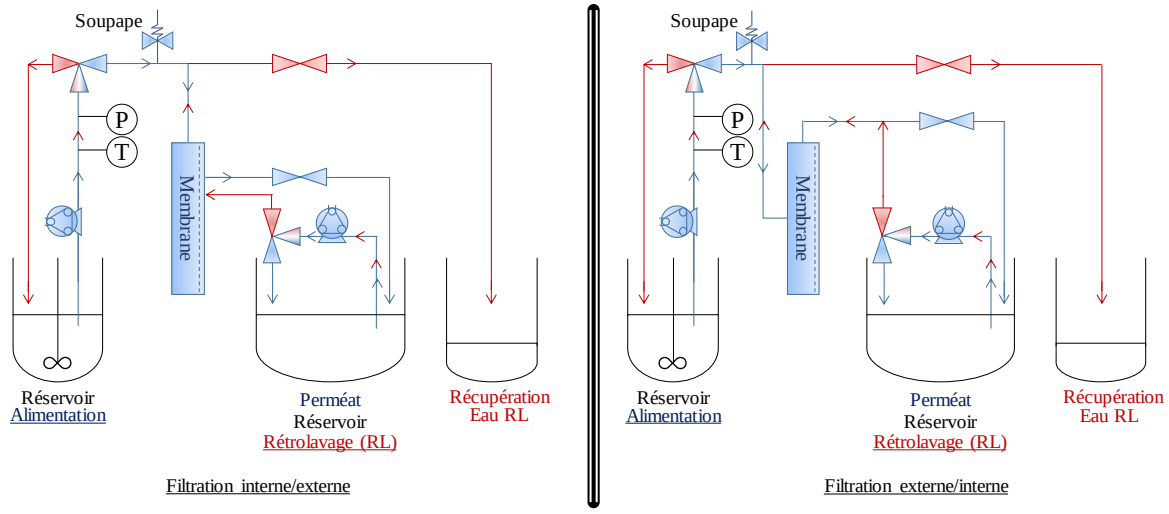


Figure 29 : Dispositif expérimental pour les essais de colmatage en mode interne/externe (a) et externe/interne (b)

II.1.3.1.5 Caractérisation des solutions de matières organiques

La mesure de l'absorbance UV à 254 nm est effectuée avec un spectromètre UV Agilent. Cette mesure caractérise la MON insaturée et complète la mesure du COT qui est effectuée sur un COTmètre de la marque SHIMADZU V-WS.

Les mesures de pH, turbidité et de conductivité sont automatisées et mesurées à l'aide d'un appareil Robotic Titrosampler Methrom.

La balance ionique est calculée à partir des concentrations des principaux ions en solution (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+},K^{+},SO_4^{2-},Cl^{-} et NO^{3-}). La concentration des cations est mesurée par spectrométrie à plasma à couplage inductif. La chromatographie ionique permet de mesurer la concentration des anions en solution.

II.1.3.1.6 Caractérisation du colmatage

Le colmatage a été caractérisé par le volume filtré critique (CFV) et la vitesse de colmatage irréversible α comme défini par Touffet (2014) (Figure 30). Cette vitesse est calculée par rapport à l'évolution de la perméabilité entre deux cycles de filtration en fonction du temps dès que le colmatage irréversible se produit. Le colmatage est considéré irréversible dès l'instant où les rétrolavages à l'eau ultrafiltrée recouvrent moins de 90% de la perméabilité initiale. La vitesse α ($m^{-1}.h^{-1}$) est définie par l'équation Éq. 18.

$$\alpha = \frac{\frac{1}{L_{p_n}} - \frac{1}{L_{p_{n-1}}}}{dt} \times \frac{1}{\mu} \qquad \text{Éq. 18}$$

Où Lp_n et Lp_{n-1} ($L.h^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$) sont les perméabilités au début des cycles n et n-1, dt, la durée entre deux cycles (h) et μ, la viscosité de l'eau à 20°C ($2{,}78.10^{-7}$ Pa.h).

Une vitesse de colmatage réversible $\bar{\alpha}_{rév}$ est également calculée à partir de l'équation Éq. 18 pour chaque cycle (équation Éq. 19) :

$$\bar{\alpha}_{rév} = \frac{\frac{1}{L_{p_f}} - \frac{1}{L_{p_i}}}{dt} \times \frac{1}{\mu} \qquad \text{Éq. 19}$$

Où Lp_i et Lp_f ($L.h^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$) sont respectivement les perméabilités au début et à la fin d'un cycle i, dt, la durée d'un cycle (h).

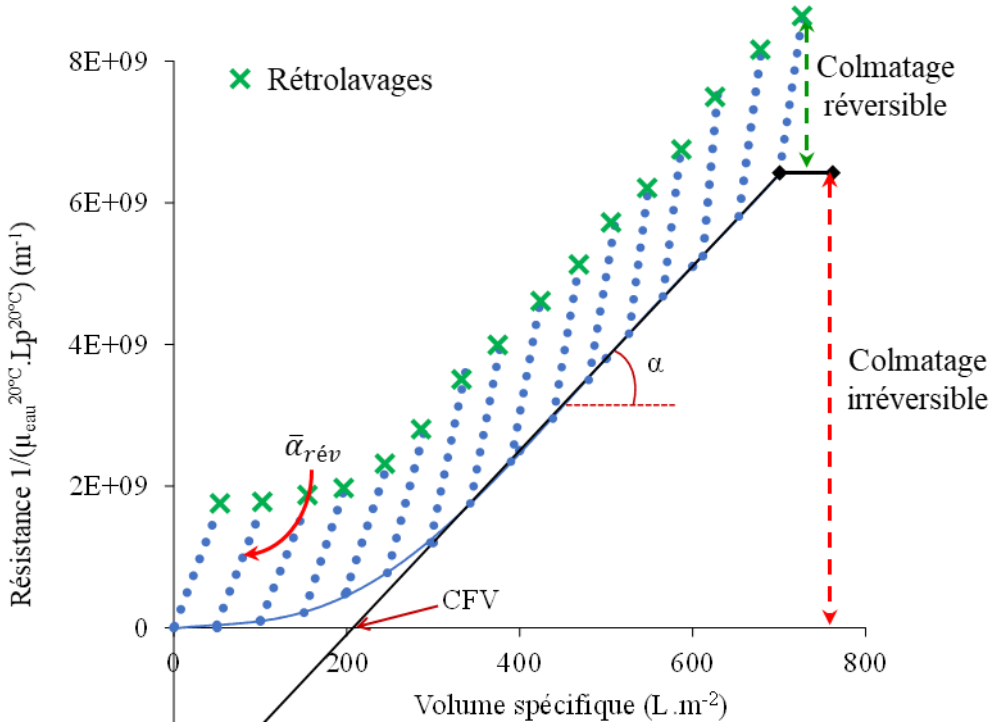


Figure 30 : Détermination du CFV et de α à partir de la courbe d'évolution de l'inverse de la perméabilité relative par rapport au volume filtré par unité de surface

II.1.3.2 Évaluation des performances de sélectivité par filtration de suspensions virales

Le but des filtrations de suspensions virales est de déterminer une modification structurelle des membranes suite aux expositions au chlore, notamment concernant la taille des pores et la charge de surface. La rétention virale est une donnée intéressante car elle peut renseigner sur

les mécanismes de rétention. Les rendements d'élimination sont évalués et comparés entre les membranes neuves et exposées au chlore.

II.1.3.2.1 Préparation des suspensions virales

Les suspensions virales sont préparées à partir d'un concentrât de trois virus : les adénovirus de type 5, les coxsackievirus B5 et les bactériophages MS2. Le concentrât de virus d'un volume moyen de 1 mL contient environ 10^7 particules pour chaque type de virus et est conservé à -80°C. Après décongélation à température ambiante, le concentrât est dilué dans un volume maximum de 4L d'eau d'Évian (pH 7,2) sous agitation dans un récipient préalablement autoclavé. Le volume des suspensions d'alimentation est fixé afin d'effectuer des filtrations simultanées durant lesquelles chaque membrane filtre un volume d'un litre environ. Avant de procéder à la filtration, un volume de 20 mL de la suspension initiale est prélevé dans un tube stérile Falcon® après quelques minutes d'agitation. Le tube est conservé à 4°C jusqu'à analyse par RT-qPCR pour déterminer la quantité initiale (N_0) de chaque virus dans les suspensions d'alimentation.

II.1.3.2.2 Filtration des suspensions virales

Successivement à l'exposition au chlore, les membranes vieillies sont coupées afin d'avoir une surface de filtration d'environ 30 cm^2. La perméabilité des membranes est vérifiée par filtration à l'eau MilliQ puis un rétrolavage ($J \approx 150$ $L.m^{-2}.h^{-1}$) et une filtration ($J \approx 100$ $L.m^{-2}.h^{-1}$) sont effectuées à l'eau d'Évian.

Lors de la filtration, les données de pression et de température sont enregistrées en continu. Les 500 premiers mL ne sont pas conservés et servent à s'assurer de l'équilibre du système ainsi qu'à rincer le circuit (élimination des solutions de nettoyage). Les 500 mL restant sont récupérés dans un flacon stérile et conservés à 4°C avant analyse. La configuration du pilote impose un fonctionnement à flux constant qui a été fixé à 100 $L.m^{-2}.h^{-1}$. Deux à trois réplicas de filtration par membrane sont effectués.

La manipulation se poursuit par une phase de rétrolavage des membranes. Le premier lavage est opéré avec une solution chlorée à 50 $mgCl_2.L^{-1}$ en chlore libre à un pH supérieur à 11 et sert à éliminer les virus restant dans le circuit de filtration. Ce nettoyage d'une durée de 20 minutes (dose d'exposition correspondante à 17 $mgCl_2.h.L^{-1}$ par lavage) est suivi par un lavage avec une solution d'eau MilliQ acidifiée à un pH inférieur à 2 (acide sulfurique 0,5 $mol.L^{-1}$) durant 10 minutes. Un rétrolavage final d'au moins 30 minutes est réalisé avec de l'eau d'Évian ou avec de l'eau MilliQ pour la dernière filtration.

II.1.3.2.3 Analyses microbiologiques

L'analyse des suspensions virales comprend trois étapes dont deux doivent être effectuées dans les 4 heures suivant la fin de la filtration ; la dernière étape peut être exécutée jusqu'à 24 h après la fin de la filtration. La première étape d'analyse est la concentration des suspensions virales, afin de réduire le volume des échantillons à 20 mL.

II.1.3.2.3.1 Concentration des suspensions virales

Pour les échantillons prélevés dans la suspension d'alimentation (V = 20 mL), une première étape de dilution dans l'eau d'Évian permet d'atteindre un volume de 250 mL. Cette dilution assure le même traitement pour tous les échantillons (i.e. perméats et alimentations). La première concentration se fait par le biais de membranes d'ultrafiltration Vivacell 250 (Sartorius®, seuil de coupure de 30 kDa). Les membranes des concentrateurs sont préalablement hydratées par filtration de 50 mL d'eau MilliQ, ce qui permet également d'éliminer les agents de conservation. Les échantillons sont ultrafiltrés sous agitation lente à 4 bar. Les virus concentrés sur la membrane sont récupérés à l'aide d'une solution d'élution de 20 mL à pH 7,0 contenant du tampon phosphate salin (PBS 1X), du Tween 80 (0,005%), de l'antimousse silicone (Antifoam B, 0,005%) et du Triphosphate de sodium (0,01%). La seconde concentration permet de réduire le volume de 20 mL à 200 µL grâce à l'utilisation de tubes Vivaspin 20 (seuil de coupure 30 kDa). Les membranes des concentrateurs sont préalablement hydratées et les agents de conservation éliminés par filtration de 5 mL d'eau MilliQ. Les tubes sont centrifugés à 4000 g en *rotor swing* jusqu'à réduire le volume à 200 µL.

II.1.3.2.3.2 Rendement de concentration

Deux méthodes de concentration ont été comparées pour réduire le volume des échantillons à 20 mL, l'ultrafiltration sur Vivacell 30 kDa et la précipitation par polyéthylène glycol 6000 (PEG 6000) et chlorure de sodium. La concentration par ultrafiltration a donné des rendements de 2,7% et 43,1% respectivement pour les adénovirus et les MS2, tandis que la concentration par précipitation sur PEG a donné des rendements de 0,5% et 0,1% respectivement pour les adénovirus et les MS2. Devant les rendements très faibles obtenus par précipitation sur PEG, la méthode de concentration par ultrafiltration sur Vivacell 30 kDa a été retenue.

II.1.3.2.3.3 Extraction des acides nucléiques

L'extraction des acides nucléiques est couplée à un traitement au bromure d'éthidium monoazide (EMA) qui sert à différencier les particules virales viables des particules non

intègres. Ainsi, 8 µL d'une solution d'EMA à 2,5 mmol.L^{-1} sont ajoutés au 200 µL d'échantillon, avant incubation pendant 30 minutes à 4°C puis photo-activation pendant 15 minutes avec le système BluePhast (Prevost *et al.*, 2015). L'extraction des échantillons est réalisée avec un kit Total nucleic acid à l'aide d'un extracteur automatique MagNA Pure Compact (Roche®). À la fin de l'extraction, les inhibiteurs potentiels de PCR et l'EMA résiduel sont éliminés sur une colonne de résine du kit « OneStep PCR Inhibitor Removal » (Zymo Research). Les acides nucléiques extraits dans 100 µL peuvent être conservés à -20°C durant 24 h avant l'amplification génique par RT-qPCR.

II.1.3.2.3.4 Amplification génique

Un mélange réactionnel composé de 5 µL de mix enzymatique 4X (TaqMan Fast Virus 1-Step Master Mix) et de 5 µL de préMix 4X (amorces et sondes de chaque virus décrites par Wurtzer *et al.*, (2014) et Prevost *et al.*, (2015)) est préparé pour n+1 réactions. 10 µL de mélange réactionnel sont déposés par puit d'une plaque de 96 puits auxquels sont ajoutés 10 µL d'échantillon ou 10 µL de contrôle négatif ou 10 µL de contrôle positif. Trois répétitions d'analyse par échantillons sont effectuées. L'amplification génique est réalisée selon le protocole suivant :

- 1 cycle : 5 minutes à 50°C,
- 1 cycle : 20 secondes à 95°C,
- 45 cycles : 5 secondes à 95°C, puis 40 secondes à 60°C.

La fluorescence est mesurée sur les canaux FAM, HEX/YakimaYellow et TAMRA à la fin de l'étape d'élongation à 60°C. Les cycles de quantification (Cq) estimés pour chaque virus dans chaque échantillon sont déterminés pour extrapoler les quantités de virus intègres présents initialement dans l'échantillon par le biais d'équations des courbes d'étalonnage (Tableau 15).

Tableau 15 : Équations des courbes d'étalonnage des trois virus

Virus	Nombre de virus par réaction dans un puit de 10 µL
Adénovirus (AdV)	$N_{AdV} = 10^{\frac{C_q - 39,28}{-3,54}}$
Entérovirus (EV)	$N_{EV} = 10^{\frac{C_q - 39,11}{-2,93}}$
Bactériophages MS2	$N_{MS2} = 10^{\frac{C_q - 38,75}{-3,80}}$

Pour les trois types de virus, lorsque le nombre de virus dans l'alimentation est inférieure à 4.10^5 individus, l'essai est rejeté et les résultats ne sont pas interprétés. Afin d'optimiser le matériel utilisé et la durée dédiée aux expériences, certaines filtrations ont été effectuées simultanément. De ce fait les volumes des suspensions d'alimentation pour la filtration de

suspensions virales sont compris entre 1 L et 4 L. En supposant que la quantité de virus est homogène dans l'ensemble de la suspension, la quantité initiale de virus présente dans la suspension filtrée par une membrane notée N_{alim} est calculée suivant l'équation Éq. 20.

$$N_{alim} = \frac{N_0 \times V_{perméat}}{V_{alimentation}} \qquad \textit{Éq. 20}$$

Avec N_p , la quantité de virus présente dans la suspension globale, déterminée directement par RT-qPCR, $V_{perméat}$ = 0,5 L et 1 L< V_{alim} < 4 L.

Un abattement viral (LRV, *Log Removal Value*) est ensuite calculé selon l'équation Éq. 21.

$$LRV = \log\left(\frac{N_{alim}}{N_{perm}}\right) \qquad \textit{Éq. 21}$$

Avec N_{alim} et N_{perm} les quantités de virus dans la suspension d'alimentation filtrée par une membrane et le perméat.

Pour chaque membrane testée, les répétitions de filtrations permettent d'obtenir le LRV moyen et un écart type.

II.1.4 Caractérisation des matériaux membranaires

II.1.4.1 Microscopie électronique à balayage MEB

Les analyses microscopiques ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage (MEB) ultra haute résolution (JSM-7900F/LV, JEOL). Cette technique a été utilisée afin d'observer les différentes zones des membranes ainsi que les éventuels changements structurels liés à l'exposition au chlore.

II.1.4.2 Porométrie liquide-liquide

Les mesures de distribution de taille de pores ont été réalisées par l'Institut de Filtration et des Techniques Séparatives (IFTS, Foulayronnes, France). La mesure de porométrie liquide-liquide (L/L) est effectuée par un porosimètre fluide-fluide IFTS. Le mélange L/L est composé d'isobutanol et d'eau afin d'obtenir une tension interfaciale de 1,7 dynes.cm^{-1}. La distribution relative de diamètres de pores (de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres) est déterminée à partir des mesures de flux de perméat pour des pressions appliquées de 0 à 1500 mbar. Une cellule spécifique est nécessaire pour effectuer ce test et, par conséquent, uniquement les fibres A ont été analysées.

II.1.4.3 Potentiel zêta

Pour caractériser l'effet de la concentration en chlore, une analyse a été effectuée par P. Loulergue et A. Szymczyk (Université de Rennes, France) par mesure d'écoulement tangentiel (Hanafi *et al*., 2016). Une cellule spécifique est nécessaire pour effectuer ce test et, par conséquent, uniquement les fibres A ont été analysées. Le but de l'analyse du potentiel zêta est de déterminer l'évolution de la charge de surface des membranes en fonction de la concentration à laquelle elles ont été exposées.

II.1.4.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée (ATR-FTIR)

Les membranes ont été analysées avant et après exposition au chlore par spectroscopie FTIR dans le but de mettre en évidence les groupes caractéristiques de leurs constituants principaux. Les échantillons de membrane fonctionnant en interne-externe ont été coupés au centre de la fibre dans le sens de la longueur avec un scalpel afin d'analyser la surface interne d'un canal. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier NEXUS 6700 Thermo Nicolet, dans une plage de nombres d'ondes allant de 4 000 à 600 cm^{-1}. 16 scans ont été réalisés avec une vitesse de balayage de 0,63 $cm.s^{-1}$ et la résolution spectrale est de 4 cm^{-1}. Le cristal est un diamant et le détecteur est un DTGS (sulfate de triglycine deutéré).

II.1.4.5 Analyse spectroscopique par corrélation 2D (2DCoS)

La spectroscopie à corrélation bidimensionnelle est utilisée afin de déterminer les variations significatives des intensités spectrales vis-à-vis d'une variable de perturbation (Zhou *et al*., 2017). Avant l'analyse 2DCoS, tous les spectres ont été normalisés et la ligne de base a été corrigée à l'aide du package ChemoSpec (version 4.4.97) de R-Studio (Hanson *et al*., 2018). La perturbation externe appliquée au système est la dose d'exposition (Ct) utilisée lors du vieillissement dynamique de la membrane. Cette méthode est de plus en plus utilisée pour déterminer les corrélations entre les modifications spectrales et séquentielles de groupes fonctionnels induits par une perturbation. En référence aux études de Noda (Noda, 2004), les spectres dynamiques $\tilde{A}(\nu, Ct)$ (équation Éq. 22), synchrones $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ et asynchrones $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ (équations Éq. 24 et Éq. 25) sont définis :

$$\tilde{A}(\nu, Ct) = \{A(\nu, Ct) - \bar{A}(\nu)\} \text{ quand } Ct_{min}<Ct<Ct_{max} \text{ ; 0 sinon} \qquad \textit{Éq. 22}$$

Où le spectre de référence $\widetilde{A}(\nu)$ est le spectre moyen entre l'exposition minimale et maximale au chlore (Ct_{min} et Ct_{max} à savoir, 0 et 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$, respectivement) ν, le nombre d'onde dans les spectres ATR-FTIR. $\overline{A}(\nu)$ est défini par l'équation Éq. 23 :

$$\overline{A}(\nu) = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m} A(\nu, Ct) \qquad \textit{Éq. 23}$$

Où m, le nombre de spectres.

À partir des spectres dynamiques et selon la méthode de transformation de Hilbert-Noda (Noda, 2000), les cartes spectrales de corrélation 2D synchrone ($\Phi(\nu_1,\nu_2)$) et asynchrone ($\Psi(\nu_1,\nu_2)$) peuvent être générées (Zhou *et al*., 2017). Les spectres synchrones $\Phi(\nu_1,\nu_2)$ et asynchrones $\Psi(\nu_1,\nu_2)$ sont donnés respectivement dans les équations Éq. 24 et Éq. 25 (Park *et al*., 2015 ; Noda, 2018) :

$$\Phi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{m-1}\sum_{i=1}^{m} \widetilde{A}(\nu_1, Ct_i).\widetilde{A}(\nu_2, Ct_i) \qquad \textit{Éq. 24}$$

$$\Psi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{m-1}\sum_{i=1}^{m} \widetilde{A}(\nu_1, Ct_i).\sum_{j=1}^{m} N_{ij}\widetilde{A}(\nu_2, Ct_j) \qquad \textit{Éq. 25}$$

Le terme N_{ij} est l'élément de la matrice de transformation de Hilbert-Noda, donnée par l'équation Éq. 26 :

$$N_{ij} = \begin{cases} 0 \text{ quand } i = j \\ \dfrac{1}{\pi(j-i)} \text{ sinon} \end{cases} \qquad \textit{Éq. 26}$$

La valeur de $\Phi(\nu_1,\nu_2)$ d'un spectre synchrone représente les modifications observées aux nombres d'onde ν_1 et ν_2 pendant l'intervalle de l'exposition au chlore considéré (Ct_{min} et Ct_{max}). En revanche, la valeur de $\Psi(\nu_1,\nu_2)$, dans les spectres asynchrones, peut renseigner sur les changements d'ordre séquentiel du nombre d'ondes ν_1 et ν_2 au cours de la variation de la variable de perturbation considérée (à savoir la dose d'exposition). L'analyse par spectroscopie de corrélation 2D FTIR a été réalisée à l'aide du logiciel R-Studio utilisant le package corr2D version 0.2.0 (Geitner *et al*., 2018).

Conformément aux règles de Noda, les spectres synchrone $\Phi(\nu_1,\nu_2)$ et asynchrone $\Psi(\nu_1,\nu_2)$ sont composés de deux sortes de signaux, les auto-pics et les cross-pics. Par définition, les auto-pics sont situés sur la diagonale et les cross-pics sont localisés sur l'ensemble des spectres hors de la diagonale. Sur les spectres synchrones, l'intensité des auto-pics est toujours positive (corrélation positive) alors qu'elle est nulle sur les spectres asynchrones. Les cross-pics décrivent la modification des corrélations spectrales entre deux nombres d'onde différents par rapport à la variable de perturbation (i.e. exposition au chlore).

Pour interpréter la variation des cross-pics dans les spectres synchrones et asynchrones, les règles de Noda ont été résumées en quatre points :

- Les spectres synchrones renseignent sur la nature de la corrélation (positive i.e. pics de couleur rouge ou négative i.e. pic de couleur bleue) et les spectres asynchrones définissent la chronologie des variations.
- Sur un spectre synchrone, si l'intensité d'un cross-pic de coordonnées (ν_1, ν_2) est positive (i.e. Φ (ν_1, ν_2)> 0; pic de couleur rouge) ou négative (i.e. Φ (ν1, ν2) <0; pic de couleur bleue), la variation de l'intensité des bandes d'absorption IR évolue respectivement dans le même sens ou dans le sens opposé.
- Si un cross-pic est de la même couleur sur les spectres synchrone et asynchrone, alors l'intensité mesurée en ν_1 varie avant celle observée au nombre d'onde ν_2.
- Si un cross-pic est de couleur différente sur les spectres synchrone et asynchrone, alors l'intensité mesurée en ν_1 varie après celle observée au nombre d'onde ν_2.

Cette analyse par spectroscopie à corrélation bidimensionnelle n'a pu être réalisée que sur la membrane A exposée au chlore pour différentes durées Ct_{min} = 125 $mgCl_2.h.L^{-1}$ à Ct_{max} = 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$, soit 7 spectres IR.

II.1.4.6 Microscopie couplée à l'Infrarouge

L'analyse est effectuée à l'aide d'un microscope Hyperion 3000 FTIR couplé à un spectromètre Tensor27 (Bruker, Billerica, USA). Les échantillons ont été préparés conformément aux travaux publiés précédemment par Nachtnebel *et al*. (2016). La fibre creuse est incorporée dans une résine époxy (EpoHeat® à faible réponse FTIR), puis coupée horizontalement en fines rondelles de 20 µm. La cartographie a été obtenue par transmission, le mode ATR n'étant pas adapté à la surface de l'échantillon. Afin d'étudier les modifications des matériaux membranaires en fonction de l'exposition à la dose de chlore, les analyses FTIR ont été ciblées

sur les nombres d'ondes de 1570 cm^{-1} (liaison cyclique C=C) et 1650 cm^{-1} (liaison C=O) pour l'identification respective du PES et de la PVP. Ces analyses ont été effectuées à l'université technologique de Graz (Autriche) uniquement sur les membranes A vieillies à différents temps d'exposition pour une concentration en chlore libre de 30 $mgCl_2.L^{-1}$.

II.1.4.7 Analyse thermogravimétrique (ATG) / analyse thermique différenciée (DSC)

Toutes les membranes sélectionnées ont été caractérisées avant et après vieillissement par analyses thermiques ATG/DSC. Ces analyses permettent d'évaluer les interactions inter et intramoléculaires des matériaux vis-à-vis d'une perturbation externe imposée par un changement de température. Cette analyse est effectuée au sein de l'IC2MP à Poitiers en utilisant un appareil SDT Q600 de chez TA Instrument. Un échantillon de membrane de masse variable (4 – 15 mg) est déposé à l'intérieur d'un creuset pour une calcination sous air, à 800°C, à raison d'une rampe de température de 10°C par minute.

II.2 Étude de l'élimination des composés organiques mobiles et polaires (PMOCs)

Les molécules étudiées dans cette partie sont des composés organiques polaires mobiles et peu biodégradables. Ces composés ont reçu en anglais l'acronyme PMOC pour *Persistent Mobile Organic Chemicals* (Reemtsma *et al*., 2016). L'élimination des PMOCs a été évalué sur deux procédés : l'adsorption sur charbon actif en poudre et la filtration membranaire (nanofiltration et osmose inverse). L'élimination des PMOCs par adsorption a été évaluée en mélange avec vingt-deux PMOCs. Afin de s'affranchir d'éventuels effets de compétition neuf PMOCs ont été sélectionnés et étudiés individuellement pour définir les isothermes d'adsorption. Le matériel et les méthodes mis en œuvre concernant cette étude sont détaillés dans les sections suivantes.

II.2.1 Adsorption sur charbon actif en poudre de composés organiques polaires en mélange.

Les vingt-deux molécules sélectionnées sont répertoriées dans le Tableau 16. Ces PMOCs font partie de la liste des molécules identifiées lors du projet européen Water JPI PROMOTE et dont la liste a été publiée par Schulze *et al*. (2019). Ils ont été sélectionnés par rapport à leur forte occurrence dans les échantillons prélevés dans le cadre du projet.

Tableau 16 : Liste des vingt-deux PMOCS

PMOC	Formule
1,3-di-o-tolylguanidine	$C_{15}H_{17}N_3$
1,3-diphenylguanidine	$C_{13}H_{13}N_3$
1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane	$C_6H_{12}N_2$
1-adamantylamine	$C_{10}H_{17}N$
4,4′-sulfonyldiphénol	$C_{12}H_{10}O_4S$
6-méthyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	$C_4H_7N_5$
Acésulfame K	$C_4H_4KNO_4S$
Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique	$C_8H_{10}O_3S$
Acide 3,5-ditertbutyl-salicylique	$C_{15}H_{22}O_3$
Acide naphtalène-1-sulfonique	$C_{10}H_8O_3S$
Acide p-toluène-sulfonique	$C_7H_8O_3S$
Acide sulfanilique	$C_6H_7NO_3S$
Acide trifluoro-méthane-sulfonique	CHF_3O_3S
Amétryne	$C_9H_{17}N_5S$
Chlorure de benzyltriméthylammonium	$C_{10}H_{16}ClN$
Ɛ-caprolactame	$C_6H_{11}NO$
Mélamine	$C_3H_6N_6$
Méthyl sulfate de sodium	CH_3NaO_4S
N,N-diméthylbenzylamine	$C_9H_{13}N$
Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) amino]propane-sulfonate	$C_7H_{12}NNaO_4S$
Sodium xylène sulfonate	$C_8H_9NaO_3S$
Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate (TCPP)	$C_9H_{18}Cl_3O_4P$

L'adsorption des PMOCs sur charbon actif en poudre a été testée avec le charbon Chemviron Carbon Pulsorb RD 90 (indice d'iode 1100 $mg.g^{-1}$, diamètre moyen des particules de 10 µm, aire spécifique de 1100 $m^2.g^{-1}$).

Huit solutions d'un mélange de PMOCs ($C_0 = 10^{-6}$ $mol.L^{-1}$, pH 7,7) d'un volume de 1 L ont été préparées dans l'eau du réseau de Poitiers avec des taux de traitement en CAP de 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90 et 100 $mg.L^{-1}$. Les caractéristiques de l'eau du réseau sont présentées dans le Tableau 17. Une suspension-mère de CAP à 1 $g.L^{-1}$ a été préparée pour faciliter l'ajout de CAP aux solutions de PMOCs. Au préalable le CAP a été rincé trois fois avec de l'eau MilliQ afin d'en éliminer les impuretés. Les solutions ont été analysées par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (LC/HRMS, cf. section II.2.4) après un temps de contact sous agitation rotative de 24 heures à 20°C. Afin d'éliminer le charbon actif, les échantillons sont passés sur filtre seringue 0,45 µm (PVDF).

Tableau 17 : Paramètres analytiques de l'eau du réseau

COT ($mg.L^{-1}$)	0,4
[Ca^{2+}] ($mg.L^{-1}$)	91
[Cl^-]($mg.L^{-1}$)	31
[K^+] ($mg.L^{-1}$)	2
[Mg^{2+}] ($mg.L^{-1}$)	12
[Na^+] ($mg.L^{-1}$)	17
[NO_3^-] ($mg.L^{-1}$)	35
[SO_4^{2-}] ($mg.L^{-1}$)	19
Chlore libre ($mg.L^{-1}$)	0,6
Chlore total ($mg.L^{-1}$)	0,7
Conductivité à 25°C ($\mu S.cm^{-1}$)	581
Équilibre calco-carbonique	Légèrement incrustante
pH	7,7
Température de l'eau (°C)	14
Titre Alcalimétrique Complet (°f)	21,9
Titre Hydrotimétrique (°f)	27
Turbidité (NFU)	<0,30

II.2.2 Adsorption individuelle sur charbon actif en poudre de neuf PMOCs

Les neuf PMOCs sélectionnés pour les essais d'adsorption individuelle sont la 1,3-di-o-tolylguanidine, la 1,3-diphénylguanidine, la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine, la N,N diméthylbenzylamine, la 1-adamantylamine, le chlorure de benzyltriméthyl-ammonium, le ε-caprolactame, le 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane et l'amétryne. Pour chaque molécule, huit solutions concentrées à 10^{-6} $mol.L^{-1}$ (pH 7,7) d'un volume de 1 L ont été préparées dans de l'eau du réseau de Poitiers préalablement déchlorée (pH 7,8, TAC = 30°F, COT = 0,8 $mg.L^{-1}$)

avec des doses de charbon de 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50 mg.L^{-1}. Les solutions ont été analysées par LC/HRMS après un temps de contact sous agitation rotative de 48 heures à 20°C. Afin d'éliminer le charbon actif, les échantillons sont passés sur filtre seringue 0,45 µm. Les concentrations en solution et adsorbées ont été utilisées pour déterminer les constantes d'adsorption selon les modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin (Éq. 27 à 29) :

- Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n}$ $q_e = K_F C_e^{RT/Q_0}$ *Éq. 27*
- Langmuir $q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$ *Éq. 28*
- Temkin $q_e = q_m \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0 C_e)$ $q_e = B \ln(K_0 C_e)$ *Éq. 29*

avec :

- q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mol.g^{-1})
- q_m est la capacité maximale d'adsorption (mol.g^{-1})
- C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mol.L^{-1})
- K_F est la constante de Freundlich (L.g^{-1})
- n est le coefficient de Freundlich
- Q_0 est constante énergétique de distribution numérique des sites (kJ.mol^{-1})
- K_L est la constante de Langmuir (L.mol^{-1})
- B est la constante de Temkin (mol.g^{-1})
- K_0 est la constante de Temkin (L.mol^{-1})
- R est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1})
- T est la température (K)
- ΔQ est la variation de l'énergie d'adsorption (kJ.mol^{-1})

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique décrivant une adsorption multicouche sur une surface adsorbante hétérogène car les sites d'adsorption ont des énergies qui suivent une distribution exponentielle (Ferrandon *et al.*, 1995). La constante K_F illustre la capacité d'adsorption et n la force d'adsorption. L'adsorption est favorable quand n<1 (Z. Zhang *et al.*, 2013).

Le modèle de Langmuir décrit une adsorption monocouche sur des sites à l'énergie d'adsorption identique ne pouvant fixer qu'une seule molécule. La surface adsorbante est considérée homogène (Li *et al.*, 2019). Selon le modèle de Langmuir, le facteur de séparation R_L permet de caractériser l'adsorption (Éq. 30).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \qquad \text{Éq. 30}$$

Avec K_L est la constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$) et C_0, la concentration en CAP ($mg.L^{-1}$).

L'adsorption est défavorable quand $R_L > 1$, favorable quand $0 < R_L < 1$ et irréversible quand $R_L \rightarrow 0$ (Sidiras *et al*., 2011).

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement $\theta = \frac{q_e}{q_m}$. Il est le seul modèle permettant d'obtenir la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ (Ferrandon *et al*., 1995).

II.2.3 Rétention par membrane d'osmose inverse et nanofiltration

Les expériences ont été conduites à l'échelle du laboratoire sur un pilote de filtration membranaire (Figure 31) constitué d'une cellule Osmonics (SEPA II, General Electric-USA), d'un réservoir d'alimentation de 50L avec une cuve thermostatée (Lauda Proline RP845, France), d'une pompe haute pression (Wanner G13, Axflow, France), d'un vérin (Spx Power Team) pour maintenir la cellule et d'un déverseur à ressort permettant de fixer la pression transmembranaire (Swagelock).

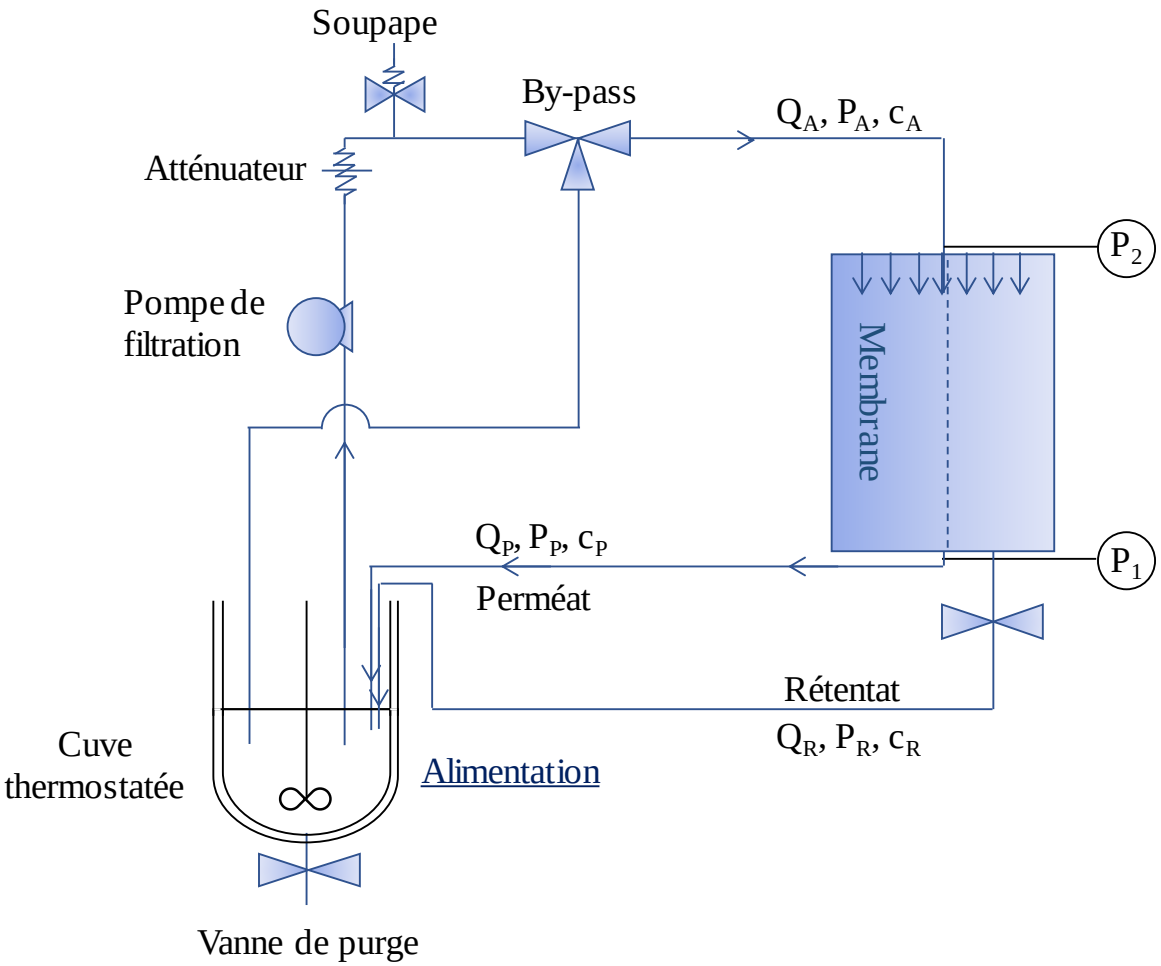


Figure 31 : Schéma du pilote de filtration membranaire(nanofiltration et osmose inverse). P_1 et P_2 sont les capteurs de pression. Q_A, P_A, c_A, Q_P, P_P, c_P, Q_R, P_R, et c_R désignent respectivement le débit, la pression et la concentration de l'alimentation, du perméat et du rétentat

Une membrane plane de 140 cm^2 de surface active est insérée dans la cellule entre les espaceurs du perméat et de l'alimentation (espaceurs Filmtech module BW30). La cellule, le réservoir d'alimentation et tous les tubes ont été fabriqués en acier inoxydable afin de minimiser les phénomènes de corrosion et d'adsorption de composés sur des surfaces autres que la membrane lors du processus de filtration. Le volume mort du système est de 0,85 L. La température de la solution d'alimentation a été maintenue à 21 ± 1°C et les essais ont été exécutés en circuit fermé, le perméat et le rétentat retournant à l'intérieur du réservoir d'alimentation. Le débit du perméat est déterminé via une balance électronique (VIC Series, Acculab France) connectée à un ordinateur.

II.2.3.1 Préparation des membranes

Les membranes d'osmose inverse BW30 et les membranes de nanofiltration NF90 testées proviennent de Filmtech Dow. Les caractéristiques des membranes et leurs performances de rejet communiquées par le fabriquant sont indiquées dans le Tableau 18. Avant chaque expérience, une nouvelle membrane est trempée dans de l'eau MilliQ pendant 24h afin d'enlever les agents de conservation de la membrane. Elle est ensuite compactée à 20 bar pendant au moins 1 h par filtration d'eau MilliQ jusqu'à l'obtention d'un flux de perméat stable.

Tableau 18 : Propriétés des membranes données par le fournisseur

Membrane	**Surface active du module (m^2)**	**Débit d'eau ($m^3.j^{-1}$)**	**Rejet de sel (%)**	**Température maximale (°C)**	**Pression maximale (bar)**	**Gamme de pH**
BW30LE-440	41	44	99,0[1]	45	41	2-11
NF90	7,6	7,6	>97[2]	45	41	2-11

1. Essai réalisé avec 2000 ppm NaCl à 1,0 MPa, T = 25°C, pH = 8 avec 15% de récupération.
2. Essai réalisé avec 2000 ppm $MgSO_4$ à 4,8 bar, T = 25°C avec 15% de récupération.

La perméabilité des membranes à l'eau MilliQ a été mesurée par palier de pression de 10 minutes à 10, 15 et 20 bar (débit tangentiel Q_R = 200 $L.h^{-1}$). La membrane est utilisée si l'écart entre la perméabilité calculée et celle donnée par le fournisseur ne dépasse pas 20%.

II.2.3.2 Evaluation de la rétention des PMOCs

Une solution d'alimentation d'un volume de 14 L contenant les 22 PMOCs (Tableau 16) a été préparée dans de l'eau du réseau de Poitiers préalablement déchlorée (pH 7,8, TAC = 30°F, COT = 0,8 $mg.L^{-1}$) à partir d'une solution-mère concentrée à 10^{-4} $mol.L^{-1}$ dans l'eau MilliQ. Après la mesure de perméabilité à l'eau MilliQ, la solution des 22 PMOCs est versée dans le réservoir d'alimentation.

Afin de permettre un bon mélange entre la solution d'alimentation et le volume mort du pilote, la solution circule sans pression transmembranaire à un débit de 200 $L.h^{-1}$ pendant 3 h. La pression est ensuite élevée à 8, 10 ou 15 bar pour une durée de filtration totale de 78,5 h. Des échantillons de la solution d'alimentation et du perméat sont prélevés à 6, 23, 30, 46, 54, 70 et 78,5h. Pour chaque essai de filtration, une nouvelle membrane est utilisée. La perméabilité est mesurée simultanément au prélèvement des échantillons du perméat. Tous les échantillons ont été recueillis dans des vials adaptés pour l'analyse LC/HRMS.

II.2.4 Analyse des PMOCs par chromatographie en phase liquide et spectrométrie de masse

La technique choisie pour l'analyse de ces composés est la LC/HRMS. Les PMOCs sont séparés par chromatographie liquide ultra haute performance (Dionex Ultimate 3000 standard system, Thermo Scientific, USA) sur une colonne F5 (2,1x150 mm, 1,7 µm; Kinetex, Phenomenex, USA) à un débit de 0,3 $mL.min^{-1}$. La chromatographie liquide est couplée à un spectromètre de masse hybride quadripôle à temps de vol (Impact HD, Bruker, USA) utilisant une source d'ions de type electrospray, fonctionnant en mode positif et négatif . La composition de la phase mobile et le gradient utilisé pour la séparation chromatographique sont résumés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Paramètres de la chromatographie en phase liquide

Colonne	Kinetex F5		
Phase Mobile	Acétonitrile + 0,1% d'acide formique (C)		
	Eau Ultrapure + 0.1% d'acide formique (D)		
Débit	0,3 $mL.min^{-1}$		
Gradient d'élution	Temps (min)	C (%)	D (%)
	0 – 2	5	95
	2 – 16	90	10
	16 – 18	90	10
	18 – 19	5	95
	19 – 23	5	95
Période d'analyse par injection	23 minutes		
Volume d'injection	20 µL		

II.2.5 Limites de détection et de quantification des composés organiques polaire par LC/HRMS

En premier lieu, les vingt-deux molécules ont été analysées en infusion afin de déterminer leur mode d'ionisation et leur paramètre m/z (Tableau 20).

Tableau 20 : Liste des vingt-deux PMOCS

PMOC	Formule	Mode d'ionisation	m/z
1,3-di-o-tolylguanidine	$C_{15}H_{17}N_3$	Positif	240
1,3-diphenylguanidine	$C_{13}H_{13}N_3$	Positif	212
1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane	$C_6H_{12}N_2$	Positif	113
1-adamantylamine	$C_{10}H_{17}N$	Positif	152
4,4′-sulfonyldiphénol	$C_{12}H_{10}O_4S$	Négatif	249
6-méthyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	$C_4H_7N_5$	Positif	126
Acésulfame K	$C_4H_4KNO_4S$	Négatif	162
Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique	$C_8H_{10}O_3S$	Négatif	185
Acide 3,5-ditertbutyl-salicylique	$C_{15}H_{22}O_3$	Négatif	249
Acide naphtalène-1-sulfonique	$C_{10}H_8O_3S$	Négatif	207
Acide p-toluène-sulfonique	$C_7H_8O_3S$	Négatif	171
Acide sulfanilique	$C_6H_7NO_3S$	Négatif	172
Acide trifluoro-méthane-sulfonique	CHF_3O_3S	Négatif	149
Amétryne	$C_9H_{17}N_5S$	Positif	228
Chlorure de benzyltriméthylammonium	$C_{10}H_{16}ClN$	Positif	150
Ɛ-caprolactame	$C_6H_{11}NO$	Positif	114
Mélamine	$C_3H_6N_6$	Positif	127
Méthyl sulfate de sodium	CH_3NaO_4S	Négatif	111
N,N-diméthylbenzylamine	$C_9H_{13}N$	Positif	136
Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) amino]propane-sulfonate	$C_7H_{12}NNaO_4S$	Négatif	206
Sodium xylène sulfonate	$C_8H_9NaO_3S$	Négatif	185
Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate (TCPP)	$C_9H_{18}Cl_3O_4P$	Positif	327

Le Tableau 21 répertorie les paramètres du spectromètre de masse pour la détection des PMOCs en mode positif et négatif.

Tableau 21 : Paramètres d'optimisation de la méthode LC/HRMS

MS	Type de source	ESI Positive	ESI Négative
	Plage de balayage	20 – 1000 m/z	50 – 1000 m/z
	Tension du capillaire	2500 V	3000 V
	Offset « end plate »	-500 V	
	Tension de charge	2000 V	
	Pression du gaz nébuliseur	2,1 bar	
	Température du gaz séchant	200 °C	
	Débit du gaz séchant	8,0 $L.min^{-1}$	9,0 $L.min^{-1}$
LC	Débit éluant	0,3 $mL.min^{-1}$	
	Volume d'injection	20 µL	

Les limites de détection et de quantification ont été déterminées à partir des courbes d'étalonnage des molécules pour différentes matrices. Trois séries d'analyses ont été effectuées pour obtenir les courbes de calibration des molécules en mélange dans de l'eau MilliQ, de l'eau du réseau de distribution d'eau potable et de l'eau du réseau de distribution d'eau potable dont le chlore résiduel a été éliminé (nommée par la suite eau déchlorée). Pour chaque matrice et chaque molécule, la courbe de calibration, la LOD et la LOQ sont déterminées grâce au package « chemCal » du logiciel R (Ranke, 2018). Le package « chemCal » permet de tracer des fonctions d'étalonnage linéaires, de calculer les LOD et les LOQ et d'estimer les erreurs types pour les mesures conformément au Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A de Massart *et al*., (1997). Les fonctions s'appuient sur des objets-modèles issus de régressions linéaires (éventuellement pondérées) du package « MASS ». Les Tableau 22 et 23 reprennent les paramètres obtenus par « chemCal » suite à l'élaboration des courbes d'étalonnage des PMOCs dans les différentes matrices. Les valeurs expérimentales, les courbes de calibration et les limites de confiance pour chaque molécule sont présentées dans la partie Annexes (Tableaux 3 à 24). L'effet de la matrice est évalué via l'élaboration de courbes d'étalonnage des molécules en mélange dans l'eau MilliQ, l'eau du réseau et l'eau déchlorée. Pour cette dernière matrice, des courbes d'étalonnage ont été réalisées pour neuf molécules analysées individuellement pour déterminer les isothermes d'adsorption.

Tableau 22 : Équations des courbes d'étalonnage, limites de détection et de quantification, temps de rétention des PMOCs en mélange dans trois matrices différentes (eau du réseau, eau MilliQ, eau déchlorée) et en individuel dans l'eau déchlorée, pour les molécules ionisées en mode positif

		Courbe d'étalonnage dans l'eau du réseau (mélange)			**Courbe d'étalonnage dans l'eau MilliQ (mélange)**			**Courbe d'étalonnage dans l'eau déchlorée (mélange)**			**Courbe d'étalonnage dans l'eau déchlorée (individuel)**		
PMOC	t_R (min)	Équation	LOD	LOQ	Équation	LOD	LOQ	Équation	LOD	LOQ	Équation	LOD	LOQ
			($mol.L^{-1}$)			($mol.L^{-1}$)			($mol.L^{-1}$)			($mol.L^{-1}$)	
1,3-di-o-tolylguanidine (m/z240)	8,4	$y=3,82.10^{13}x+5,84.10^{6}$	$3,45.10^{-8}$	$5,91.10^{-8}$	$y=9,17.10^{13}x+9,86.10^{4}$	$1,10.10^{-9}$	$1,91.10^{-9}$	$y=3,93.10^{13}x+3,22.10^{6}$	$2,14.10^{-7}$	$4,97.10^{-7}$	$y=4,91.10^{13}x-2,21.10^{4}$	$1,78.10^{-9}$	$3,15.10^{-9}$
1,3-diphénylguanidine (m/z212)	7,1	$y=2,84.10^{13}x+1,15.10^{5}$	$1,27.10^{-8}$	$2,22.10^{-8}$	$y=5,73.10^{13}x+8,18.10^{4}$	$3,56.10^{-9}$	$6,16.10^{-9}$	$y=3,54.10^{13}x+1,52.10^{6}$	$1,22.10^{-7}$	$2,79.10^{-7}$	$y=3,14.10^{13}x-1,37.10^{4}$	$6,22.10^{-9}$	$1,09.10^{-8}$
1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane (m/z113)	1,1	$y=1,37.10^{12}x+9,73.10^{4}$	$2,61.10^{-8}$	$4,61.10^{-8}$	$y=1,14.10^{13}x-1,03.10^{2}$	$2,04.10^{-9}$	$3,54.10^{-9}$	$y=3,36.10^{12}x+3,33.10^{5}$	$2,50.10^{-7}$	$5,95.10^{-7}$	$y=3,13.10^{12}x+6,43.10^{4}$	$4,88.10^{-8}$	$8,52.10^{-8}$
1-adamantylamine (m/z152)	5,7	$y=8,86.10^{12}x+3,8.10^{4}$	$2,13.10^{-8}$	$3,72.10^{-8}$	$y=2,55.10^{13}x+4,12.10^{4}$	$4,26.10^{-9}$	$7,37.10^{-9}$	$y=2,27.10^{13}x+2,99.10^{5}$	$3,40.10^{-8}$	$8,02.10^{-8}$	$y=1,25.10^{13}x+8,44.10^{4}$	$1,54.10^{-8}$	$2,70.10^{-8}$
6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z126)	1,4	$y=3,57.10^{12}x+4,38.10^{4}$	$2,09.10^{-8}$	$3,64.10^{-8}$	$y=1,20.10^{13}x+1,22.10^{5}$	$2,65.10^{-8}$	$4,56.10^{-8}$	$y=9,94.10^{12}x+2,04.10^{5}$	$5,03.10^{-8}$	$1,18.10^{-7}$	$y=2,84.10^{12}x-2,80.10^{4}$	$7,21.10^{-8}$	$1,29.10^{-7}$
Amétryne (m/z228)	8,7	$y=3,28.10^{13}x+2,31.10^{4}$	$1,00.10^{-8}$	$1,75.10^{-8}$	$y=8,73.10^{13}x+6,19.10^{3}$	$1,28.10^{-9}$	$2,22.10^{-9}$	$y=3,15.10^{13}x+3,26.10^{6}$	$2,94.10^{-7}$	$7,35.10^{-7}$	$y=3,98.10^{13}x-5,53.10^{3}$	$3,08.10^{-9}$	$5,41.10^{-9}$
Chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (m/z150)	4,0	$y=9,39.10^{12}x+4,76.10^{4}$	$1,75.10^{-8}$	$3,06.10^{-8}$	$y=2,19.10^{13}x+1,10.10^{4}$	$8,39.10^{-9}$	$1,45.10^{-8}$	$y=2,17.10^{13}x+1,15.10^{5}$	$1,85.10^{-8}$	$4,42.10^{-8}$	$y=1,02.10^{13}x-3,91.10^{4}$	$2,58.10^{-8}$	$4,63.10^{-8}$
Ɛ-caprolactame (m/z114)	3,9	$y=4,43.10^{12}x-4,27.10^{4}$	$1,12.10^{-8}$	$1,97.10^{-8}$	$y=1,18.10^{13}x+2,20.10^{4}$	$3,03.10^{-8}$	$5,22.10^{-8}$	$y=1,11.10^{13}x+1,34.10^{5}$	$4,60.10^{-9}$	$1,11.10^{-8}$	$y=5,14.10^{12}x+5,81.10^{4}$	$1,80.10^{-8}$	$3,20.10^{-8}$
Mélamine (m/z127)	1,2	$y=1,31.10^{12}x-1,76.10^{5}$	$8,83.10^{-8}$	$1,49.10^{-7}$	$y=2,98.10^{12}x+1,34.10^{4}$	$2,97.10^{-9}$	$5,19.10^{-9}$	$y=1,85.10^{12}x+1,51.10^{5}$	$1,84.10^{-7}$	$4,22.10^{-7}$	$y=8,78.10^{11}x+6,79.10^{4}$	$2,81.10^{-8}$	$5,31.10^{-8}$
N,N-diméthylbenzylamine (m/z136)	3,6	$y=3,43.10^{12}x+3,79.10^{5}$	$2,79.10^{-7}$	$4,86.10^{-7}$	$y=1,89.10^{13}x-3,91.10^{4}$	$4,52.10^{-9}$	$7,80.10^{-9}$	$y=9,37.10^{12}x+9,46.10^{5}$	$3,08.10^{-7}$	$7,87.10^{-7}$	$y=7,91.10^{12}x+1,26.10^{4}$	$1,50.10^{-8}$	$2,63.10^{-8}$
TCPP (m/z327)	11,7	$y=1,90.10^{12}x-1,86.10^{5}$	$2,21.10^{-8}$	$3,87.10^{-8}$	$y=3,86.10^{12}x+1,84.10^{5}$	$1,99.10^{-8}$	$3,43.10^{-8}$	$y=2,46.10^{12}x+2,13.10^{5}$	$2,55.10^{-8}$	$6,05.10^{-8}$	-	-	-

Tableau 23 : Équations des courbes d'étalonnage, limites de détection et de quantification, temps de rétention des PMOCs en mélange dans trois matrices différentes (eau du réseau, eau MilliQ, eau déchlorée), pour les molécules ionisées en mode négatif

		Courbe d'étalonnage dans l'eau du réseau (mélange)			**Courbe d'étalonnage dans l'eau MilliQ (mélange)**			**Courbe d'étalonnage dans l'eau déchlorée (mélange)**		
PMOC	t_R (min)	Équation	LOD	LOQ	Équation	LOD	LOQ	Équation	LOD	LOQ
			($mol.L^{-1}$)			($mol.L^{-1}$)			($mol.L^{-1}$)	
4,4-sulfonyldiphénol (m/z249-1)	8,7	$y=3,83.10^{12}x+2,67.10^{5}$	$2,86.10^{-8}$	$4,90.10^{-8}$	$y=2,55.10^{13}x+5,99.10^{4}$	$1,68.10^{-9}$	$2,91.10^{-9}$	$y=1,25.10^{13}x+5,77.10^{5}$	$1,10.10^{-7}$	$2,52.10^{-7}$
Acésulfame K (m/z162)	3,0	$y=1,26.10^{12}x-4,07.10^{3}$	$2,64.10^{-8}$	$4,60.10^{-8}$	$y=7,87.10^{12}x+1,21.10^{4}$	$9,21.10^{-10}$	$1,60.10^{-9}$	$y=3,32.10^{12}x+1,67.10^{5}$	$1,23.10^{-7}$	$2,81.10^{-7}$
Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique (m/z185-2)	6,2	$y=1,30.10^{12}x-1,17.10^{5}$	$1,15.10^{-8}$	$2,02.10^{-8}$	$y=2,31.10^{12}x+2,76.10^{3}$	$4,77.10^{-9}$	$8,25.10^{-9}$	$y=2,06.10^{12}x+5,09.10^{3}$	$6,48.10^{-9}$	$1,56.10^{-8}$
Acide 3,5-ditertbutyl-salicylique (m/z249-2)	13,4	$y=8,74.10^{12}x+4,05.10^{5}$	$3,05.10^{-8}$	$5,22.10^{-8}$	$y=4,31.10^{13}x+1,61.10^{5}$	$1,30.10^{-9}$	$2,25.10^{-9}$	$y=2,36.10^{13}x+5,82.10^{5}$	$2,62.10^{-8}$	$6,21.10^{-8}$
Acide naphtalène-1-sulfonique (m/z207)	6,7	$y=1,98.10^{12}x+4,37.10^{5}$	$5,52.10^{-7}$	$9,50.10^{-7}$	$y=1,99.10^{13}x+1,84.10^{4}$	$8,96.10^{-10}$	$1,56.10^{-9}$	$y=1,16.10^{13}x+3,^{13}.10^{5}$	$6,85.10^{-8}$	$1,59.10^{-7}$
Acide p-toluène-sulfonique (m/z171)	4,2	$y=3,74.10^{12}x-1,79.10^{4}$	$2,25.10^{-8}$	$3,92.10^{-8}$	$y=8,28.10^{12}x+2,02.10^{4}$	$1,68.10^{-9}$	$2,91.10^{-9}$	$y=4,74.10^{12}x+1,68.10^{5}$	$9,47.10^{-8}$	$2,18.10^{-7}$
Acide sulfanilique (m/z172)	1,3	$y=6,47.10^{11}x+1,45.10^{5}$	$4,40.10^{-7}$	$7,61.10^{-7}$	$y=3,31.10^{12}x+1,13.10^{4}$	$8,56.10^{-9}$	$1,48.10^{-8}$	$y=8,87.10^{11}x+6,75.10^{4}$	$5,22.10^{-8}$	$1,22.10^{-7}$
Acide trifluoro-méthane-sulfonique (m/z149)	2,4	$y=2,44.10^{12}x-1,87.10^{5}$	$1,17.10^{-8}$	$2,08.10^{-8}$	$y=8,15.10^{12}x+5,51.10^{3}$	$9,74.10^{-10}$	$1,69.10^{-9}$	$y=5,61.10^{12}x+6,90.10^{4}$	$2,98.10^{-8}$	$7,06.10^{-8}$
Méthyl sulfate de sodium (m/z111)	1,4	$y=6,49.10^{11}x-6,19.10^{5}$	$1,33.10^{-6}$	$2,22.10^{-6}$	$y=1,95.10^{12}x+4,99.10^{3}$	$4,44.10^{-9}$	$7,68.10^{-9}$	$y=1,07.10^{12}x+3,84.10^{3}$	$2,66.10^{-8}$	$6,31.10^{-8}$
Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) amino]propane-sulfonate (m/z206)	2,2	$y=3,83.10^{12}x-2,02.10^{3}$	$3,70.10^{-8}$	$6,29.10^{-8}$	$y=1,79.10^{13}x+2,53.10^{4}$	$1,05.10^{-9}$	$1,83.10^{-9}$	$y=9,40.10^{12}x+2,57.10^{5}$	$7,03.10^{-8}$	$1,63.10^{-7}$
Sodium xylène sulfonate (m/z185-1)	5,9	$y=3,30.10^{12}x-1,00.10^{5}$	$7,20.10^{-9}$	$1,27.10^{-8}$	$y=7,54.10^{12}x+1,59.10^{4}$	$2,89.10^{-9}$	$5,00.10^{-9}$	$y=6,39.10^{12}x+5,15.10^{4}$	$1,85.10^{-8}$	$4,40.10^{-8}$

De manière générale, les pentes des courbes d'étalonnage effectuées dans l'eau MilliQ sont plus élevées que pour celles effectuées dans l'eau déchlorée qui sont également plus importantes que pour celles effectuées dans l'eau du réseau (Tableau 22 et Tableau 23). Cela démontre une sensibilité plus importante de la méthode dans l'eau MilliQ que dans les autres matrices. Toutefois pour trois molécules, les équations des courbes d'étalonnage effectuées dans l'eau MilliQ et dans l'eau déchlorée sont équivalentes (adamantylamine (m/z152), benzyltrimethylammonium chloride (m/z150), ε-caprolactame (m/z114)). L'effet de la matrice n'est pas négligeable puisque les équations des courbes d'étalonnage sont différentes. Il est ainsi nécessaire d'utiliser les équations des courbes d'étalonnage spécifiques aux matrices pour déterminer les concentrations des molécules. En fonction des eaux dans lesquelles les solutions de PMOCs ont été préparées, les molécules répondent différemment. Par exemple, dans l'eau déchlorée en mélange le ε-caprolactame est la molécule la mieux détectée (LOD = $4{,}60.10^{-9}$ mol.L^{-1}), alors que dans l'eau MilliQ en mélange, la LOD est la plus élevée (LOD = $3{,}03.10^{-8}$ mol.L^{-1}). Aussi il apparait logique que les LOD et LOQ des PMOCs soient plus faibles lorsque les molécules ne sont pas en mélange. Dans l'eau déchlorée, cela est effectivement le cas sauf pour la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine et le ε-caprolactame. Cela montre bien l'effet de matrice sur l'analyse des PMOCs.

Chapitre 3 Étude de l'impact de l'exposition au chlore sur une membrane en PES/PVP

Le premier chapitre de résultats se concentre sur l'étude de la membrane commerciale A en PES/PVP. Les données récoltées sur cette membrane sont nécessaires pour la compréhension du phénomène de vieillissement au chlore. Elles serviront par la suite de base de comparaison de l'impact du chlore sur différentes membranes commerciales exposées dans le Chapitre 4.

Ce chapitre est divisé en quatre parties. Les deux premières parties sont dédiées à l'évaluation des modifications des performances hydrauliques et des propriétés physico-chimiques des membranes suite à une exposition au chlore maximale de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$. Les conditions de dégradation ont été choisies aussi proches que possibles de celles rencontrés sur le site de production d'eau potable. La troisième partie se focalise sur le rôle du fer dans le mécanisme de dégradation des membranes notamment grâce à deux propositions de mécanismes. Enfin la dernière partie s'applique à l'élaboration d'un modèle cinétique pour la dégradation des matériaux membranaires lors des expositions au chlore.

Les expériences initiales ont été menées à trois différents pH, à savoir, pH 2,0, pH 7,5 et pH 12,0 afin d'avoir un aperçu général des modifications survenues lors de l'exposition au chlore des membranes. Les travaux ont été réalisés ensuite essentiellement à pH 7,5.

III.1 Étude des modifications des performances de la membrane A

Le but de cette partie est d'évaluer les changements qui impactent les performances intrinsèques des membranes à savoir la productivité et la sélectivité. Concernant la productivité, les paramètres suivis sont la perméabilité ainsi que la résistance au colmatage. Concernant la sélectivité des membranes, des essais ont été conduits afin de déterminer le maintien de leur capacité à rejeter les particules indésirables telles que des virus. La majorité des études sur le vieillissement des membranes ont été réalisées par trempage. Un des intérêts de la présente étude est d'évaluer l'effet synergique de l'exposition au chlore et de la filtration en continu.

Une étude préliminaire a été effectuée afin de valider l'équivalence entre les contributions de la concentration (C) et du temps (t) sur le paramètre Ct de l'exposition au chlore. Cette évaluation s'appuie sur la comparaison de l'évolution de la perméabilité en faisant varier la concentration en chlore libre d'une part, puis la durée d'exposition d'autre part, lors d'une filtration de solutions chlorées à pH 7,5.

III.1.1 Influence des conditions opératoires sur la perméabilité

III.1.1.1 Influence de la concentration

La Figure 32 montre l'augmentation de la perméabilité relative pour la filtration de solutions chlorées de concentrations croissantes durant huit heures pour des expositions allant de 125 à 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$. Cette augmentation de perméabilité est liée à l'oxydation des polymères de la membrane et en particulier de la PVP par l'acide hypochloreux HOCl (pKa_{HOCl/ClO^-} = 7,54) (Hanafi *et al*., 2014). En effet, en l'absence de chlore, la filtration de l'eau MilliQ à pH 7,5 pendant 130 heures a révélé une perméabilité constante de 699 ± 31 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ (Figure 35).

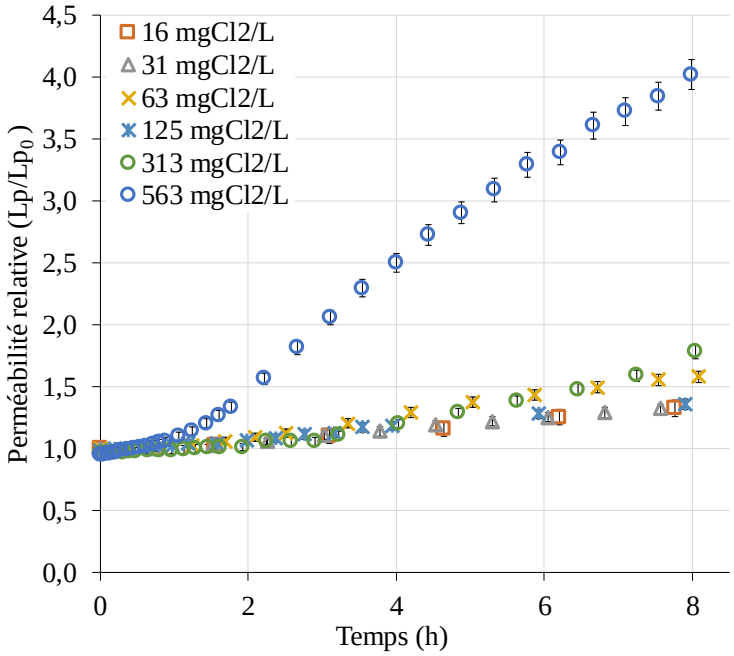


Figure 32 : Évolution des perméabilités relatives en fonction de la durée de filtration pour différentes concentrations en chlore (pH 7,5)

La Figure 32 révèle que pour une durée de huit heures, les évolutions de perméabilité sont analogues pour des concentrations en chlore libre allant de 16 à 313 $mgCl_2.L^{-1}$. Jusqu'à une heure de filtration, la perméabilité est stable pour toutes les conditions. À partir d'une heure de filtration, la perméabilité pour la membrane chlorée à 563 $mgCl_2.L^{-1}$, augmente plus rapidement que pour les autres conditions. De 1 à 6 heures de filtration, l'augmentation de la perméabilité est près de cinq fois inférieure à l'augmentation de perméabilité pour l'exposition en chlore la plus élevée (0,5 h^{-1} contre 0,1 h^{-1}). À partir de 6 heures de filtration la pente de la courbe obtenue à 563 mg $Cl_2.L^{-1}$ diminue et passe de 0,5 h^{-1} à 0,3 h^{-1}. L'impact de la concentration en chlore sur la modification des performances hydrauliques devient plus important que celui du temps pour des concentrations comprises entre 313 et 563 $mgCl_2.L^{-1}$. Les tests d'intégrité à l'air effectués à l'issu de la filtration indiquent que toutes les fibres creuses sont intègres.

III.1.1.2 Influence de la durée de filtration

La Figure 33 montre l'augmentation progressive de la perméabilité relative (Lp/Lp_0), obtenue sur six fibres différentes, pour différentes expositions au chlore avec une concentration constante de 30 $mgCl_2.L^{-1}$.

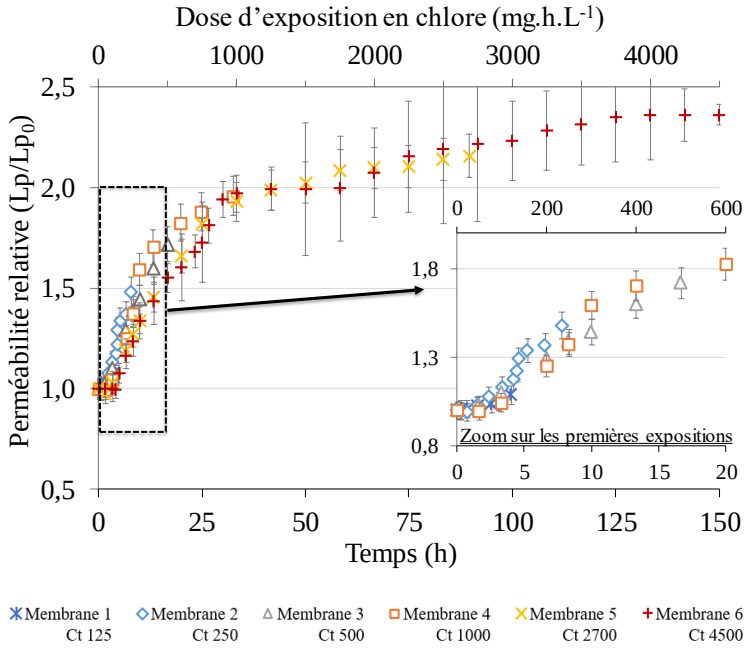


Figure 33 : Évolution des perméabilités relatives à pH 7,5 avec une concentration de 30 $mgCl_2.L^{-1}$ de chlore libre.

Les résultats obtenus pour six fibres creuses différentes confirment la forte reproductibilité de l'augmentation de perméabilité. Durant l'exposition au chlore des fibres, l'évolution de la perméabilité prend la forme d'une sigmoïde. Au début de la filtration, jusqu'à 2h30, la perméabilité est stable. Cela peut être lié à une phase d'initiation lors de la réaction solide-liquide entre HOCl et le polymère. Entre 2h30 et 33 h (soit entre 75 et 1000 $mgCl_2.h.L^{-1}$) une augmentation rapide de la perméabilité est constatée pour atteindre une perméabilité de 1434 ± 15 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ (1,8 fois la perméabilité initiale). À partir de 1000 $mgCl_2.h.L^{-1}$, l'augmentation de la perméabilité est plus lente et la perméabilité tend vers une asymptote. À la fin de l'essai de filtration pour la membrane 6 (Ct = 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$), la perméabilité atteint 1721 ± 30 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$, soit près de 2,5 fois la perméabilité initiale. Les tests d'intégrité à l'air effectués à la fin des filtrations n'ont révélé aucune perte d'intégrité des mini-modules. Ces résultats sont cohérents avec Abdullah et Bérubé (2013) et Causserand *et al.* (2015) qui ont montré une augmentation forte de la perméabilité pour de faibles expositions en chlore et une évolution plus faible pour des expositions plus importantes.

III.1.1.3 Influence de la concentration et de la durée de filtration

La Figure 34 présente l'évolution de la perméabilité relative lors de la filtration de solutions chlorées à 30, 60 et 563 $mgCl_2.L^{-1}$ en fonction du paramètre Ct.

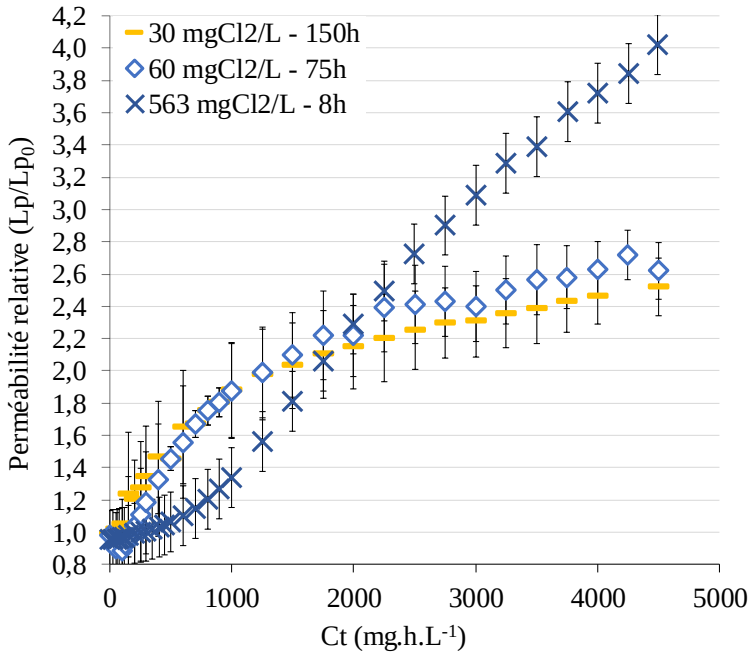


Figure 34 : Évolution des perméabilités relatives à pH 7,5 lors de la filtration de solutions chlorées à 30, 60 et 563 $mgCl_2.L^{-1}$ en fonction du paramètre Ct

La Figure 34 permet de comparer l'évolution des perméabilités relatives de 3 membranes pour une même exposition au chlore de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$. Deux évolutions se distinguent. Pour les membranes exposées au chlore à 30 et 60 $mgCl_2.L^{-1}$, les évolutions sont identiques, c'est-à-dire une première phase de latence dans les premiers instants de filtration, suivie d'une augmentation rapide jusqu'à un Ct de 1000 $mgCl_2.h.L^{-1}$ environ, puis d'un ralentissement (cf. Figure 33). Par contre l'évolution de la perméabilité relative lors de la filtration de la solution chlorée à 563 $mgCl_2.L^{-1}$est différente. Comme pour les deux précédentes évolutions, l'augmentation de la perméabilité relative débute par une phase stable où la perméabilité n'augmente pas. En se référant aux Figures 32 et 33 cette durée est la même (2,5h). Cependant en termes de Ct cela correspond à une exposition plus importante pour la membrane exposée à la plus forte concentration en chlore. Cette phase se poursuit également par une augmentation plus rapide de la perméabilité. La filtration a été arrêtée dès lors que le Ct de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$ a été atteint, cependant, il semble qu'à partir de cette valeur, la pente de la courbe diminue, indiquant un ralentissement de l'augmentation de la perméabilité comme pour les filtrations de solutions chlorées à 30 et 60 $mgCl_2.L^{-1}$. Par conséquent les deux évolutions distinctes de perméabilités

relatives suivent la même tendance mais à des échelles différentes. De ce fait ces essais semblent montrer qu'il existe des plages de concentrations pour lesquelles le paramètre Ct serait valide. Cela expliquerait pourquoi une étude précédente sur la validité du paramètre Ct a abouti à la conclusion que ce paramètre est peu fiable (Regula *et al.*, 2013).

III.1.1.4 Influence du pH

La Figure 35 présente l'évolution des perméabilités au cours du temps pour une concentration en chlore libre de 30 $mgCl_2.L^{-1}$ et des pH de 2,0, 7,5 et 12,0. Dans tous les cas, la concentration en chlore a été maintenue constante.

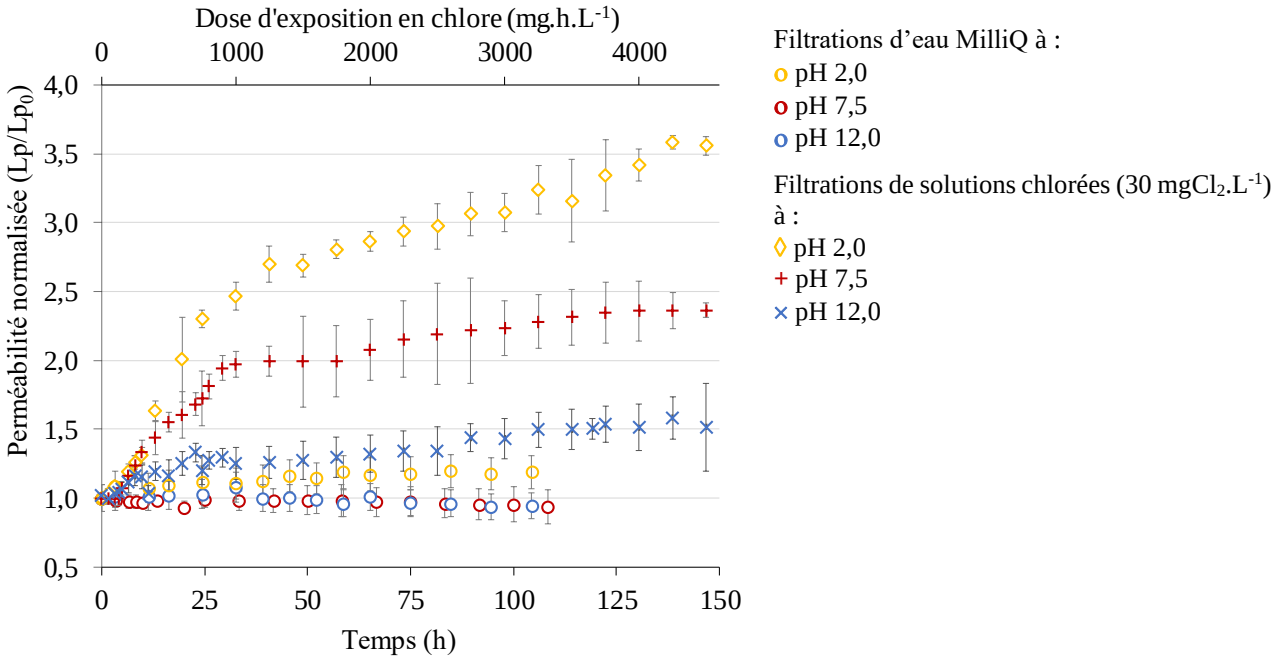


Figure 35 : Impact du pH sur la perméabilité de la membrane en absence et en présence de 30 $mgCl_2.L^{-1}$

Les résultats montrent que les perméabilités restent constantes en absence de chlore pour les 3 valeurs de pH. En l'absence de chlore, des conditions de pH acides (pH 2,0) ou alcalines (pH 12,0) ne modifient pas les perméabilités de la membrane.

En présence de chlore à pH 12,0, la perméabilité a augmenté de 60 % environ après 150 heures soit un Ct de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$. Pour des pH de 7,5 et 2,0, les perméabilités relatives ont augmenté respectivement de 150% et 250% pour les mêmes valeurs d'exposition. Des évolutions similaires ont été reportées pour des vieillissements de membranes PES/PVP au chlore (Prulho *et al.*, 2013 ; Touffet, 2015). La réactivité du chlore en fonction du pH s'explique par sa spéciation et les propriétés intrinsèques des différentes formes de chlore. À pH 12,0, le chlore est présent uniquement sous forme ClO^- peu ou pas réactif vis-à-vis des composés

organiques alors qu'à pH 7,5 le chlore est présent à 50% sous forme de chlore libre actif, HOCl (pKa $_{HOCl/ClO^-}$ = 7,54) et à pH 2,0 sous forme HOCl et Cl_2 uniquement.

Dans la suite de l'étude, les vieillissements ont été réalisés à pH 7,5 comme sur les usines de production d'eau potable d'Eau de Paris.

III.1.2 Impacts de la chloration sur les performances de la membrane

III.1.2.1 Résistance au colmatage par les matières organiques : comparaison des différents états de la membrane

Dans un premier temps, des essais de filtration ont été effectués avec une solution de MONs extraites puis concentrées à partir des sources acheminées par l'aqueduc de l'Avre jusqu'à l'unité de production de Saint-Cloud, d'une part et avec une solution de MONs préparée à partir d'une solution purifiée d'acides humiques commerciaux, d'autre part. Les variations de perméabilité correspondant à ces tests sont présentées dans le Chapitre 4. De manière générale, la membrane A ne colmate pas quelles que soient les conditions de vieillissement avec les deux natures de MONs. Dans ces conditions de filtration, les lavages au chlore n'entrainent pas d'augmentation de la sensibilité au colmatage. La Figure 36 représente l'évolution de la résistance des membranes pendant la filtration d'une solution de polymère floculant (poids moléculaire moyen de 11.10^3 kDa).

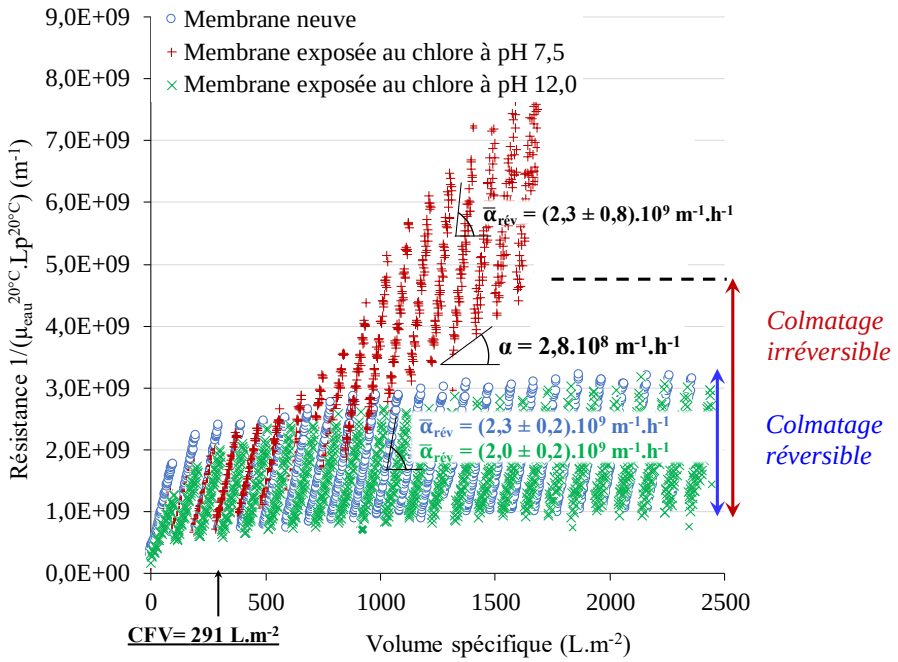


Figure 36 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume filtré par la surface membranaire d'une solution de polymère AN911 à 2,5 mg.L $^{-1}$ pour des membranes, neuve et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12,0

Les résistances de la membrane neuve et de celle exposée au chlore à pH 12,0, restent stables alors que la résistance de la membrane exposée au chlore à pH 7,5 augmente. À partir de 291 $L.m^{-2}$ de solution filtrée, l'évolution de la résistance cesse d'être similaire pour les trois membranes et le colmatage devient irréversible pour la membrane exposée au chlore à pH 7,5. Les vitesses moyennes de colmatage réversible ($\overline{\alpha}_{rév}$) pour les trois membranes sont similaires ($(2,3 \pm 0,2).10^9$ $m^{-1}.h^{-1}$ et $(2,0 \pm 0,2).10^9$ $m^{-1}.h^{-1}$ respectivement pour la membrane neuve et celle exposée au chlore à pH 12,0 et $(2,3 \pm 0,8).10^9$ $m^{-1}.h^{-1}$ pour la membrane exposée au chlore à pH 7,5). Seule la membrane exposée au chlore à pH 7,5 présente un colmatage irréversible avec une vitesse de colmatage irréversible α de $2,8.10^8$ $m^{-1}.h^{-1}$. La filtration de cette solution de polymère indique effectivement que l'exposition au chlore à pH 7,5 a un effet néfaste pour les performances de filtration en présence d'agent extrêmement colmatant. Par ailleurs, une disposition au colmatage moins importante est attendue pour la membrane exposée au chlore à pH 7,5 que pour la membrane neuve ou la membrane exposée au chlore à pH 12. En effet, le polymère possède une charge ionique élevée et la membrane exposée au chlore à pH 7,5 subit une augmentation de sa charge de surface (cf. III.2.7). Par conséquent, cela suggère une augmentation des répulsions électrostatiques entre la membrane exposée au chlore à pH 7,5 et le polymère. Cependant, Touffet *et al*., (2015) ont obtenu des résultats similaires et ont justifié l'augmentation du colmatage par de fortes interactions entre le polymère et le dépôt formé à la surface membranaire. Ainsi cela sous-entend que les nettoyages effectués après les filtrations de MONs (cf. II.1.3.1) ont permis de recouvrer la perméabilité de la membrane après l'exposition au chlore, sans éliminer complètement le dépôt formé.

III.1.2.2 Impact sur la sélectivité de la membrane : rétention de suspensions virales

L'impact du vieillissement sur la sélectivité des membranes a été évalué avec des suspensions virales contenant des entérovirus (coxsackievirus B5, 30 nm) et des bactériophages MS2 (27 nm) en mélange. Deux litres de suspensions virales contenant entre 400 000 et 4 millions de virus ont été filtrés sur une membrane neuve ou sur des membranes vieillies pendant 75 heures à 60 $mgCl_2.L^{-1}$ à pH 7,5 et 12,0. . Le logarithme en base 10 de la rétention virale (LRV pour *Log Removal Value*) a été déterminé sur les derniers 500 mL de suspensions virales filtrées. Le Tableau 24 récapitule les LRV obtenus. Pour toutes les membranes et types de virus les quantités de virus déterminées par PCR après filtration ont toujours été inférieures à la limite de quantification (LOQ) de 80 virus détectés dans 500 mL. La LOQ est de 8 virus par réaction dans 10 µL. L'étape de concentration permet de réduire le volume de 500 mL à 100 µL soit 80 virus par réaction dans 100 µL. Les valeurs de LRV sont ainsi > 3,1 pour les membranes neuves

et vieillies et pour les deux familles de virus ; il n'est pas possible de montrer d'impact du vieillissement au chlore. Par conséquent, les membranes d'ultrafiltration après chloration restent efficaces vis-à-vis de la rétention des entérovirus et des bactériophages MS2 malgré l'augmentation de leur perméabilité.

Tableau 24 : Valeur de LRV pour des rétentions de suspensions virales de membranes exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12,0

	Membranes		
	Neuve	Exposée au chlore à pH 7,5	Exposée au chlore à pH 12,0
LRV Entérovirus	>3,95 ± 0,08	>3,94 ± 0,08	>3,44 ± 0,05
LRV Bactériophages MS2	>3,17 ± 0,07	>3,17 ± 0,07	>3,52 ± 0,20

En conclusion, les résultats présentés dans cette section montrent que :

1- L'exposition au chlore des membranes A aux différents pH étudiés induit une augmentation de la perméabilité en deux étapes, sans perte d'intégrité. À pH neutre (conditions usuelles sur site de production), l'évaluation de l'impact de la concentration en chlore libre et de la durée de filtration a montré que pour des durées de filtration inférieures à huit heures et des concentrations en chlore libre inférieures à 313 $mgCl_2.L^{-1}$, les paramètres concentration, C, et temps, t, ont un impact similaire sur l'évolution de la perméabilité ce qui valide l'utilisation du concept de Ct pour des concentrations en chlore libre comprises entre 16 et 313 $mgCl_2.L^{-1}$. Pour valider complètement l'hypothèse il serait judicieux d'effectuer des filtrations pour des durées d'expositions supérieures à 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$

2- Les tests de sensibilité au colmatage conduits par filtration de solutions de polymère floculant montrent que la membrane exposée au chlore à pH 7,5 a une propension plus importante au colmatage que la membrane non exposée au chlore ainsi que celle exposée au chlore à pH 12,0. L'apparition d'un colmatage irréversible a été observée pour la membrane exposée au chlore à pH 7,5. Les tests réalisés sur des solutions de MONs n'ont montré aucun impact du vieillissement sur les performances de filtration des fibres étudiées (résultats présentés dans le Chapitre 4).

3- Les essais de filtration de solutions virales effectués afin d'évaluer les modifications de performances en termes de sélectivité n'ont révélé aucune différence significative pour les différentes conditions d'exposition au chlore.

La section « Étude des modifications des performances industrielles » a permis, notamment, de présenter les résultats en termes de performances de filtration. La section suivante s'intéresse à la caractérisation physico-chimique des matériaux membranaires à la suite des différentes expositions au chlore des membranes. Les résultats de ces caractérisations seront comparés à ceux obtenus en termes de performances de filtration dans la présente section.

III.2 Étude des modifications physico-chimiques des matériaux membranaires à la suite d'une exposition au chlore à pH 7,5

III.2.1 Caractérisation macroscopique du matériau membranaire par MEB

Dans un premier temps, la section des membranes a été caractérisée par MEB (Figure 37). Des agrandissements ont été effectués au niveau de la peau et du corps de la membrane afin d'observer de potentielles modifications dans la structure.

De légères différences entre les membranes neuve et exposée au chlore à pH 7,5 sont visibles pour les zones 3 à 5. Ces modifications sont situées au niveau de la peau de la membrane et sont sans doute à l'origine d'une augmentation de la taille des pores (voir section III.2.2). Cette augmentation de la taille des pores est due, soit à la perte de l'agent hydrophile i.e. PVP, soit à une modification du polymère majoritaire i.e. PES (rupture de chaine lors de l'oxydation par le chlore). Cependant, la communauté scientifique (Pellegrin *et al.*, 2013 ; Bégoin, 2004 ; Levitsky *et al.*, 2012) conclut qu'à cette exposition (4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$), le PES est faiblement impacté par le chlore, à l'inverse de la PVP. L'absence de modifications majeures de la membrane à l'issue de l'exposition au chlore à pH 7,5 confirme les résultats des tests d'intégrité effectués a posteriori.

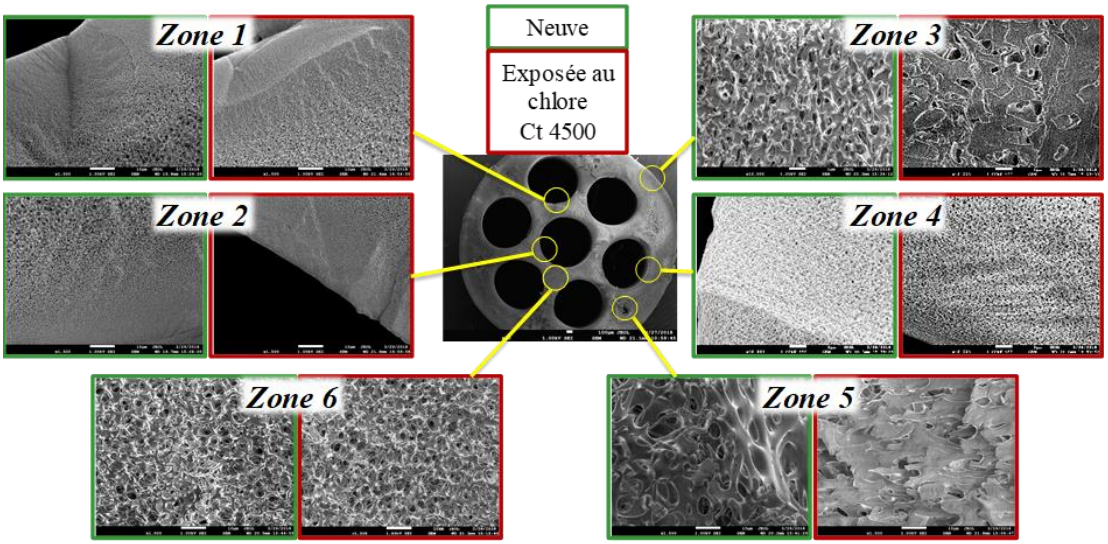
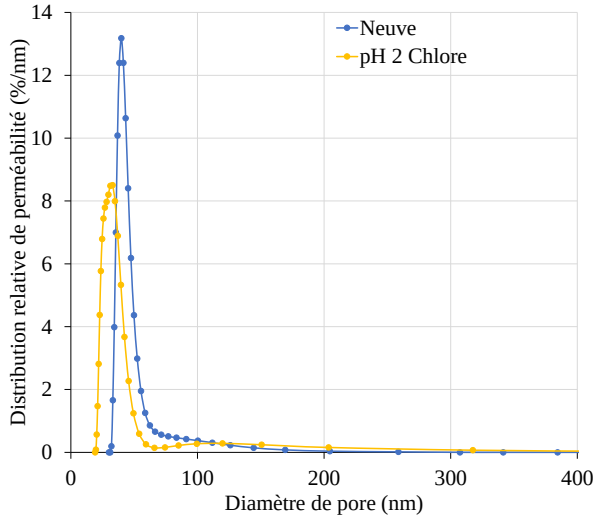


Figure 37 : Images en microscopie à balayage de différentes zones des membranes neuve et exposée au chlore à pH 7,5 (4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$)

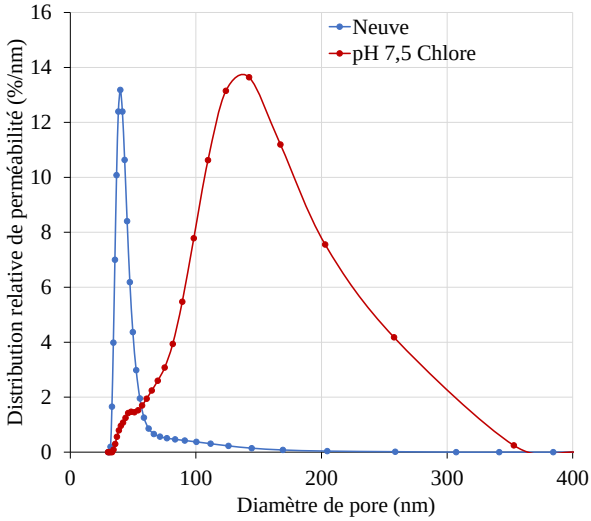
III.2.2 Distribution de taille de pores par porométrie liquide-liquide

Les données expérimentales présentées ci-dessous montrent la distribution relative de la taille des pores des membranes à pH 2,0 (Figure 38a), pH 7,5 (Figure 38b) et pH 12,0 (Figure 38c). Pour chaque pH, les résultats obtenus sur la membrane avant chloration sont présentés pour comparaison. Les membranes neuves ont une majorité de pores de petite taille centrée autour de 40 nm. Cette taille de pores est supérieure à la taille de pores moyenne annoncée par les fabricants de la membrane (20 nm).

a) pH 2,0



b) pH 7,5



c) pH 12,0

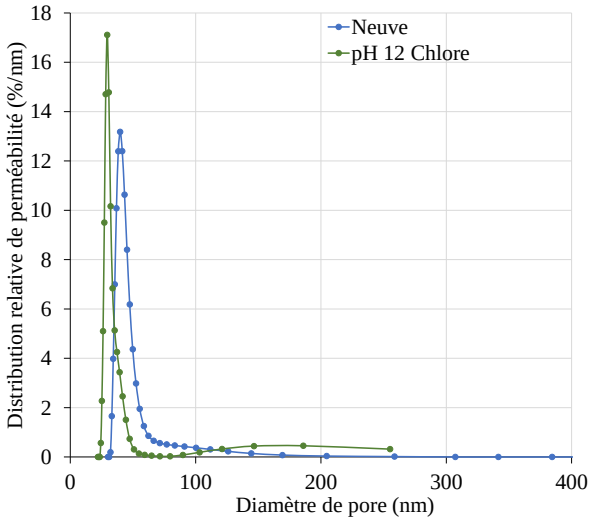


Figure 38 : Évolution de la distribution relative de la taille des pores des membranes exposées au chlore à pH 2,0 (a) 7,5(b) et 12 (c)

La Figure 38a montre que le vieillissement à pH 2,0 par de l'hypochlorite de sodium n'a aucun impact sur le diamètre des pores de la membrane. Pour cette condition, l'augmentation de la perméabilité n'est donc pas associée à une augmentation de la taille des pores.

Pour le vieillissement à pH 7,5, les résultats présentés sur la Figure 38b montrent une augmentation de la taille de pores et une distribution différente. Les plus gros pores sont de l'ordre de 350 nm. Par contre, la proportion de pores avec une taille de 150 nm est majoritaire.

Enfin, la distribution de taille des pores des membranes vieillies à pH 12,0 (Figure 38c) révèle une distribution de taille des pores semblable à celle de la membrane avant chloration.

La distribution relative de la taille de pores est en accord avec l'évolution de la perméabilité des membranes chlorées à pH 7,5 et à pH 12,0. En revanche, l'augmentation de la perméabilité après une chloration à pH 2,0 n'est pas associée à une augmentation visible de la taille de pores. Les modifications des propriétés d'hydrophobicité après chloration pourraient expliquer les résultats de porométrie à pH 2,0.

III.2.3 Caractérisation des modifications chimiques des matériaux membranaires : ATR-FTIR

La Figure 39 présente quatre spectres IR pour une fibre non exposée au chlore et trois fibres creuses exposées au chlore (concentration en chlore libre de 30 $mgCl_2.L^{-1}$; Ct = 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$) pour des pH de 2,0, 7,5 et 12,0.

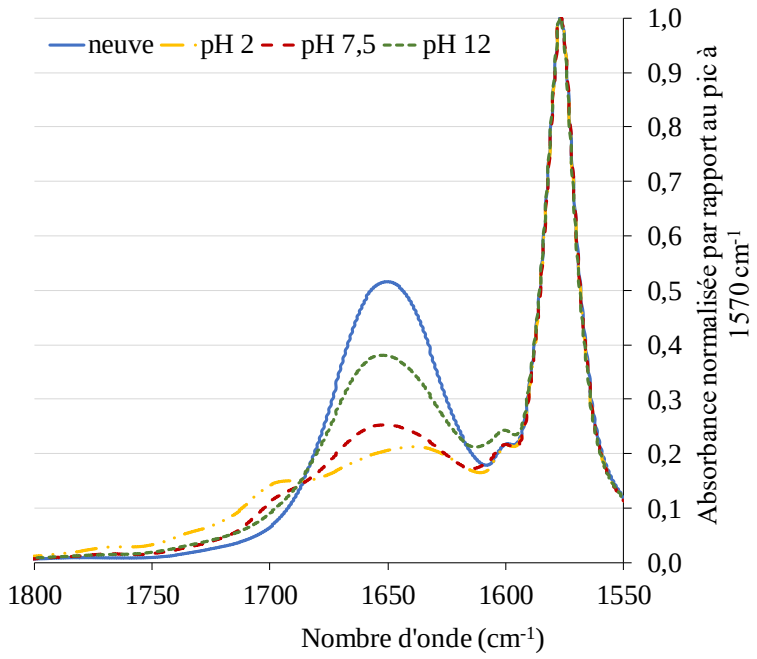


Figure 39 : Spectres FTIR d'une membrane non exposée au chlore et de trois membranes exposées au chlore à pH 2,0, pH 7,5 et pH 12,0, centrés dans la région des nombres d'onde d'intérêt des matériaux membranaires (Ct= 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$)

La totalité des spectres IR est reportée en Annexes (Figure 1). Les spectres de la Figure 39 sont centrés sur la région de 1650 cm^{-1}, caractéristique de la liaison C=O de la PVP.

Pour optimiser les résultats, les valeurs d'absorbance ont été normalisées par rapport à la bande d'absorption à 1570 cm^{-1}, caractéristique du PES. Cette bande d'absorption varie très peu (écart-type de 6%) dans les conditions d'exposition au chlore. Les valeurs des absorbances montrent une diminution de la bande à 1650 cm^{-1} pour les trois conditions d'exposition. La valeur de l'absorbance normalisée pour la fibre neuve est de 0,52 tandis que pour les fibres exposées au chlore à pH 2,0, 7,5 et 12,0, les valeurs sont respectivement de 0,21, 0,25 et 0,38. Ces résultats sont en accord avec les résultats de perméabilité soulignant une altération de la membrane plus importante à pH acide et neutre qu'à pH basique.

La Figure 40 montre les spectres IR de la membrane PVP-PES pour les différentes expositions en chlore.

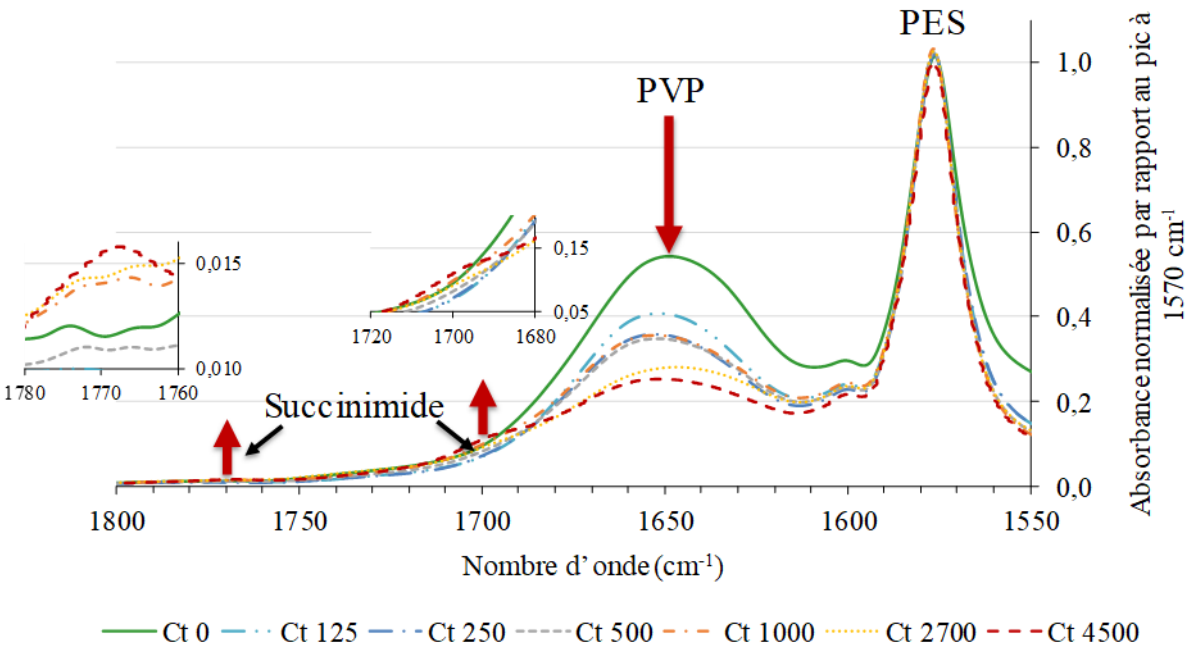


Figure 40 : Spectres FTIR d'une membrane non exposée au chlore et des six membranes exposées au chlore à pH 7,5 (30 $mgCl_2.L^{-1}$ Ct = 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$)

Les principales variations des spectres IR concernent la diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 1650 cm^{-1} et l'apparition de bandes d'absorption dans les zones à 1700 et 1770 cm^{-1}. La bande d'absorption à 1650 cm^{-1} est relative à l'élongation de la liaison C=O dans la PVP. Les bandes d'absorption à 1700 et 1770 cm^{-1} sont caractéristiques respectivement de l'élongation asymétrique et symétrique de la fonction imide du succinimide (Prulho *et al.*, 2013 ; Louie *et al.*, 2017). Alors que la bande d'absorption caractéristique de la PVP commence à diminuer pour des expositions au chlore supérieures à 125 $mgCl_2.h.L^{-1}$, les bandes caractéristiques du succinimide apparaissent pour l'exposition en chlore la plus élevée, soit

4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$. Ces modifications témoignent de l'oxydation de la PVP par le chlore (Hassouna *et al*., 2009).

La Figure 41 montre l'évolution de l'absorbance normalisée à 1650 cm^{-1} par rapport à la perméabilité relative déterminée après l'exposition au chlore réalisée sur les six échantillons de membrane (Figure 33).

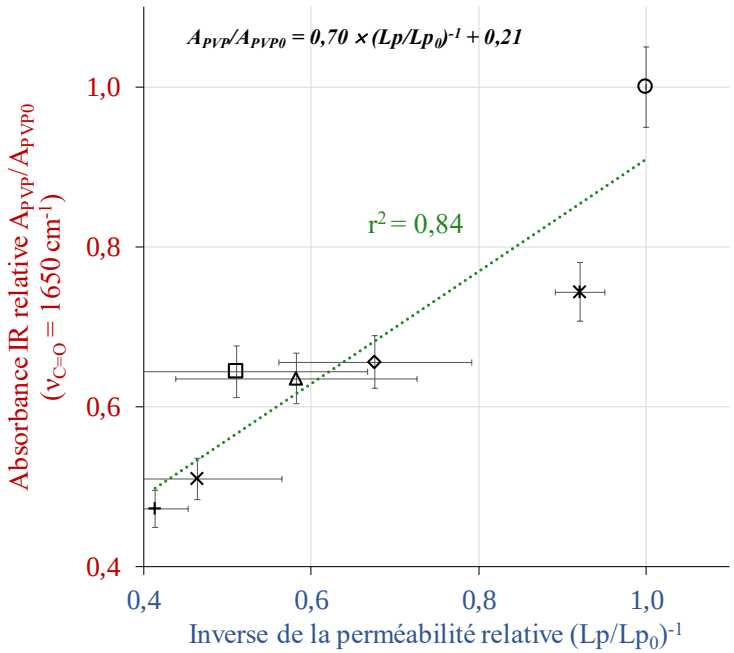


Figure 41: Corrélation linéaire entre l'inverse de la perméabilité relative et l'absorbance IR relative de la liaison C=O de la PVP ($\nu_{C=O}$=1650 cm^{-1}). L'absorbance IR relative a été calculée comme le rapport entre l'absorbance IR des membranes exposées au chlore A_{PVP} et l'absorbance IR de la membrane non exposée au chlore A_{PVP0})
Membrane 0 (Ct 0), Membrane 1 (Ct 125), Membrane 2 (Ct 250), Membrane 3 (Ct 500), Membrane 4 (Ct 1000), Membrane 5 (Ct 2700), Membrane 6 (Ct 4500)

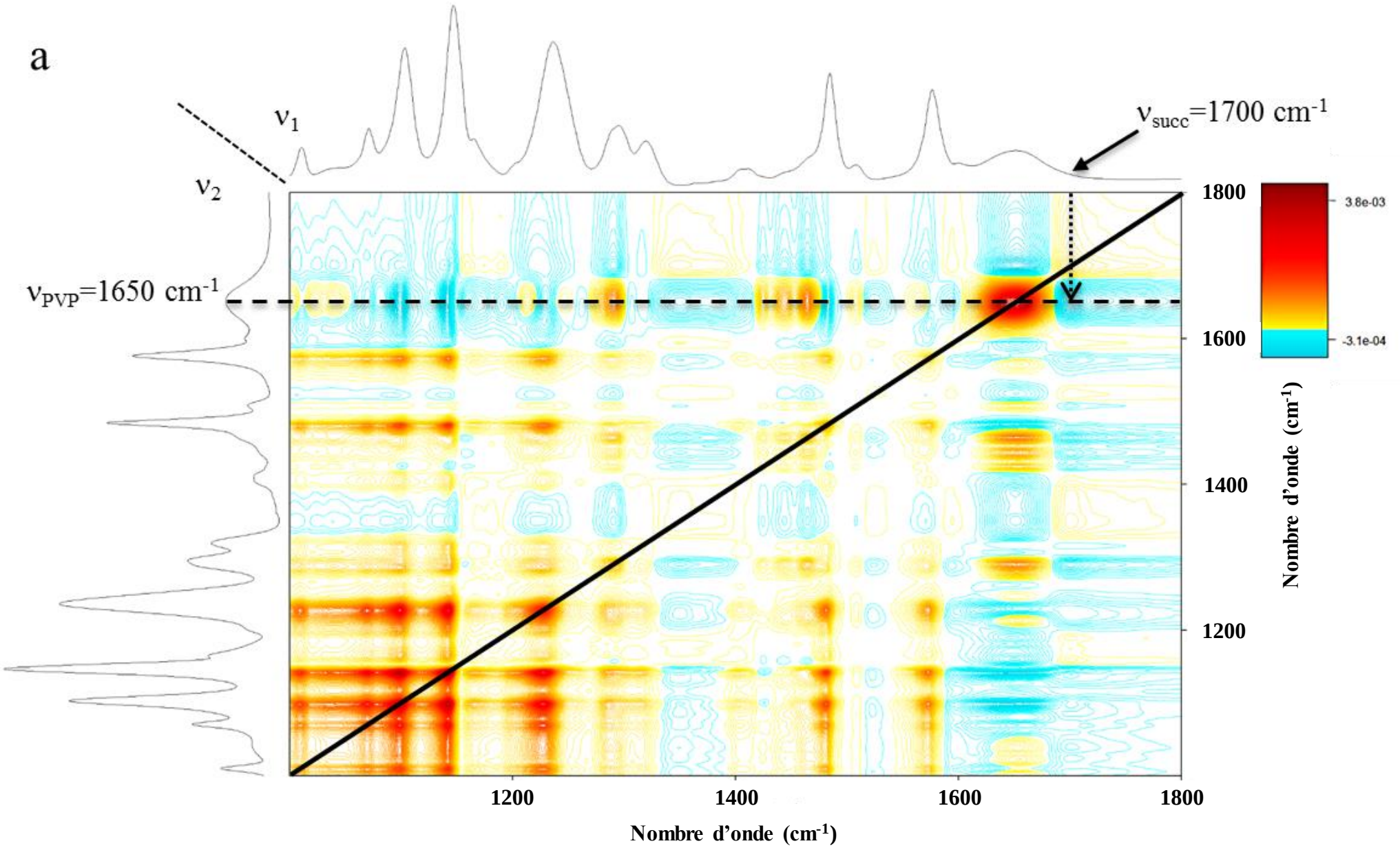
Les résultats montrent que l'augmentation de la perméabilité est corrélée linéairement (r^2 = 0,84, n = 7) avec la diminution de l'absorbance IR à 1650 cm^{-1}. Ainsi, l'augmentation de la perméabilité peut être attribuée à la perte de PVP au sein de la membrane, accompagnée par conséquent d'une augmentation de la taille des pores (Arkhangelsky *et al*., 2007).

En effet, comme le montrent Zhou *et al*., (2017), l'augmentation de la perméabilité de la membrane en PES/PVP est bien corrélée avec la diminution du signal IR de la liaison C=O de la PVP (à pH 6, $A_{PVP}/A_{PVP0} = 0,07 \times (Lp/Lp_0)^{-1} + 0,93$ avec $r^2 = 0,89$ et à pH 8, $A_{PVP}/A_{PVP0} = 0,12 \times (Lp/Lp_0)^{-1} - 1,00$ avec $r^2 = 0,89$).

III.2.4 Spectroscopie IR bidimensionnelle – analyse de corrélation (2DCoS)

Afin d'étudier plus en détail l'évolution du matériau membranaire au cours de l'exposition au chlore, et d'identifier la séquence des modifications chimiques, les spectres de corrélation 2D ont été tracés (Figure 42). Les deux spectres sont centrés sur la région comprise entre 1000 et 1800 cm^{-1} où les principales variations sont observées. Le spectre de corrélation synchrone est représenté sur la Figure 42a et le spectre de corrélation asynchrone sur la Figure 42b.

Sur les spectres synchrones, huit auto-pics localisés sur la diagonale à 1105, 1146, 1240, 1290, 1480, 1580, 1650, 1700 cm^{-1} ont pu être identifiés (Figure 42a). Les pics à 1105, 1150 cm^{-1} sont attribués aux groupes sulfone, le pic à 1240 cm^{-1} à l'éther aromatique, les pics à 1650 et 1480 aux groupes amide et le pic à 1580 cm^{-1} aux structures aromatiques. L'auto-pic du groupe succinimide à 1700 cm^{-1} a une faible intensité indiquant un léger changement pendant la chloration de la membrane (Figure 42a). Les auto-pics liés aux structures cycliques C-H à 1410, 1440 et 1460 cm^{-1} ont également une intensité faible indiquant un léger changement au cours de l'exposition au chlore. Comme spécifié par Zhou *et al*., (2017), aucun auto-pic attribué aux acides sulfoniques ou aux groupes phénoliques, n'est observé à 1030 cm^{-1}. Cela peut être dû à la faible exposition maximale en chlore de nos conditions de vieillissement.


a
ν_1
ν_2
ν_{succ}=1700 cm^{-1}
ν_{PVP}=1650 cm^{-1}
1800
1600
1400
1200
3.8e-03
-3.1e-04
Nombre d'onde (cm^{-1})
1200
1400
1600
1800
Nombre d'onde (cm^{-1})

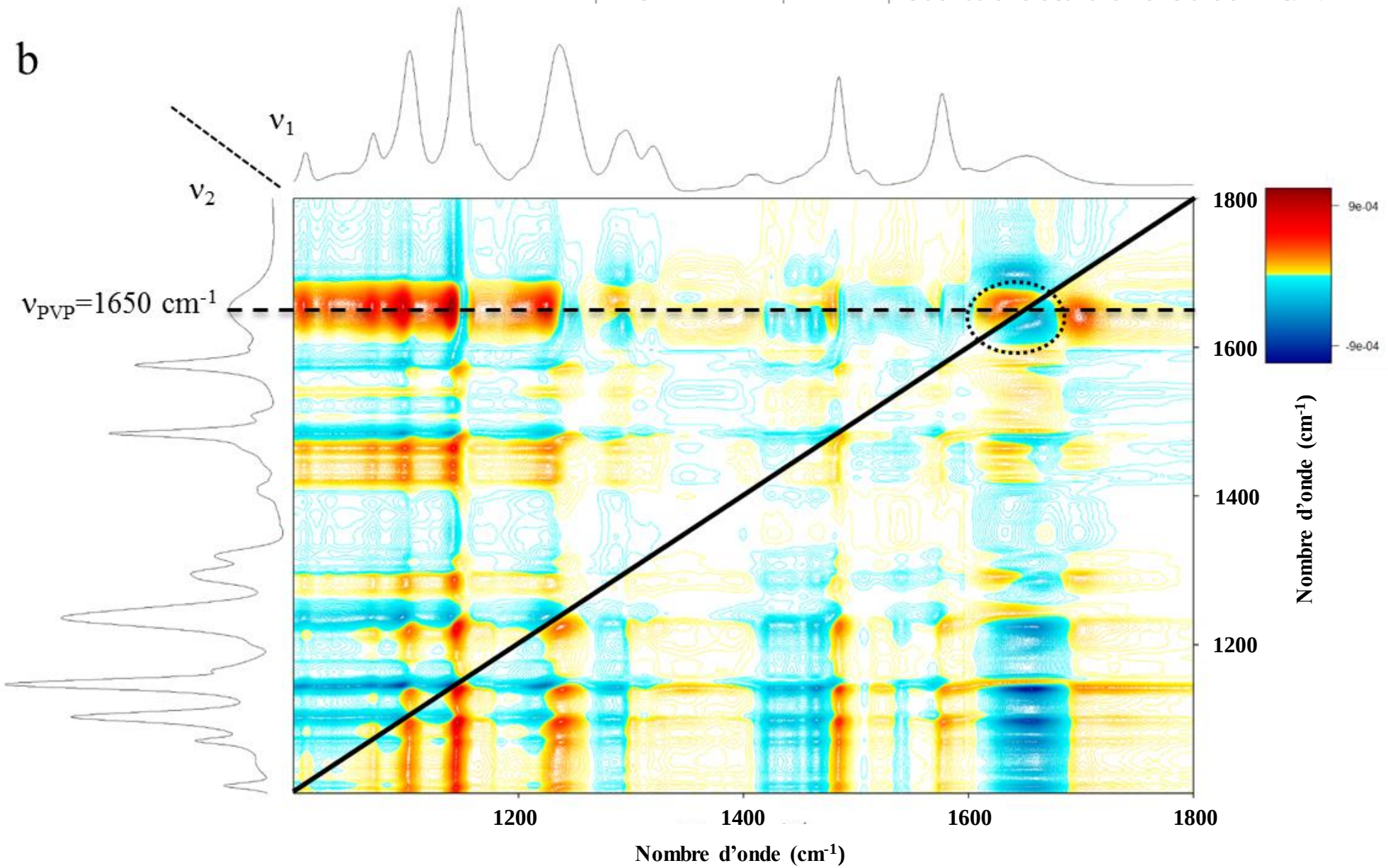


Figure 42: Spectres de corrélation 2D synchrone (a) et asynchrone (b) à partir des spectres ATR-FTIR des fibres creuses en PES/PVP exposées au chlore (de 0 à 4500 mgCl_2.h.L^{-1}). Les axes x et y correspondent respectivement à ν_1 et ν_2.

L'interprétation des « cross-pics » n'est faite que par rapport à la variation du signal à 1650 cm^{-1}, correspondant à l'élongation C=O des groupes amide de la PVP (Φ (ν_1 ; 1650)). Ce signal est représenté par la ligne horizontale en pointillé sur les Figure 42a et b. Les corrélations positives de couleur rouge (Φ (ν_1 ; 1650)> 0) sont observées pour les nombres d'ondes 1030, 1410, 1440, 1460 et 1570 cm^{-1}. Les intensités spectrales de ces nombres d'onde diminuent par rapport à la dose d'exposition tout comme l'intensité des groupes amides de la PVP. En particulier, cela signifie que les signaux des structures cycliques C-H et phénoliques diminuent lors de l'exposition au chlore. D'après le spectre asynchrone (Figure 42b), la variation des groupements phénoliques (1030 cm^{-1}) et des structures cycliques C-H (Ψ (1410, 1440, 1460 ; 1650)> 0, couleur rouge) est modifiée avant la variation de la liaison C=O de la PVP (Ψ (1030 ; 1650) <0, couleur bleue).

En revanche, tous les autres « cross-pics » témoignent d'une corrélation négative (Φ (ν_1 ; 1650) <0) indiquant que les signaux des groupes aromatiques et sulfones ont légèrement augmenté. Le spectre synchrone montre que la bande d'absorption du succinimide (1700 cm^{-1}) augmente lorsque le signal de la PVP diminue, démontrant la formation du succinimide associée à l'oxydation de la PVP (Kourde-Hanafi *et al*., 2017 ; Zhou *et al*., 2017). Le spectre asynchrone révèle que l'intensité du signal des groupes sulfone et de la structure aromatique change après la diminution du signal de la PVP (Ψ (1105, 1150, 1240 ; 1650)> 0). De plus, il est intéressant de noter que le spectre asynchrone montre que la bande d'absorption du groupement succinimide varie effectivement après la diminution de la bande de la PVP (Ψ (1700 ; 1650)> 0).

Les résultats présentés démontrent que la dégradation des matériaux membranaires se produit en suivant une séquence particulière. Premièrement, les modifications des structures cycliques C-H ont lieu avant les groupes amides (bande PVP), suivies de la formation de succinimide et enfin d'une modification des groupes aromatiques et sulfone du polymère principal de la membrane. Cette séquence est cohérente avec les résultats rapportés précédemment par Zhou *et al*., (2017). Cependant, des corrélations plus faibles sont obtenues dans la présente étude, probablement en raison des expositions en chlore plus faibles (exposition maximale de 216 000 $mgCl_2.h.L^{-1}$ pour Zhou *et al*., (2017), contre 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$), n'entraînant qu'un léger changement du matériau PES. Ce dernier point est confirmé par la cartographie microscopique ATR-FTIR (voir section III.2.5).

Contrairement à la comparaison de spectres bruts ATR-FTIR habituellement effectuée, l'analyse de corrélation par spectroscopie IR bidimensionnelle est une méthodologie puissante

pour analyser la dégradation des membranes. Par cette analyse, il a ainsi été démontré que la dégradation de la PVP par le chlore à pH 7,5, se produisait en deux étapes et conduisait à la formation du succinimide. Dans les conditions étudiées, le PES est beaucoup moins affecté par le vieillissement chimique que la PVP.

Ainsi pour confirmer d'une part que la PVP est à l'origine des modifications majeures de la membrane et que d'autre part, le PES est faiblement impacté par le chlore dans les conditions d'exposition étudiées, des cartographies par microscopie couplée à une analyse FTIR ont été réalisées.

III.2.5 Caractérisation par couplage microscopie – spectroscopie : cartographie ATR-FTIR

Les cartographies obtenues par analyse ATR-FTIR couplée à la microscopie sont présentées sur la Figure 43 pour une membrane neuve rincée à l'eau MilliQ (Ct 0) et les six membranes exposées au chlore à pH 7,5 (Ct 125 à Ct 4500). Les images supérieures (Figure 43, images a à g) présentent la cartographie du signal du PES obtenu à 1570 cm^{-1} et les images inférieures (Figure 43, images h à n) la cartographie du signal de la PVP à 1650 cm^{-1}.

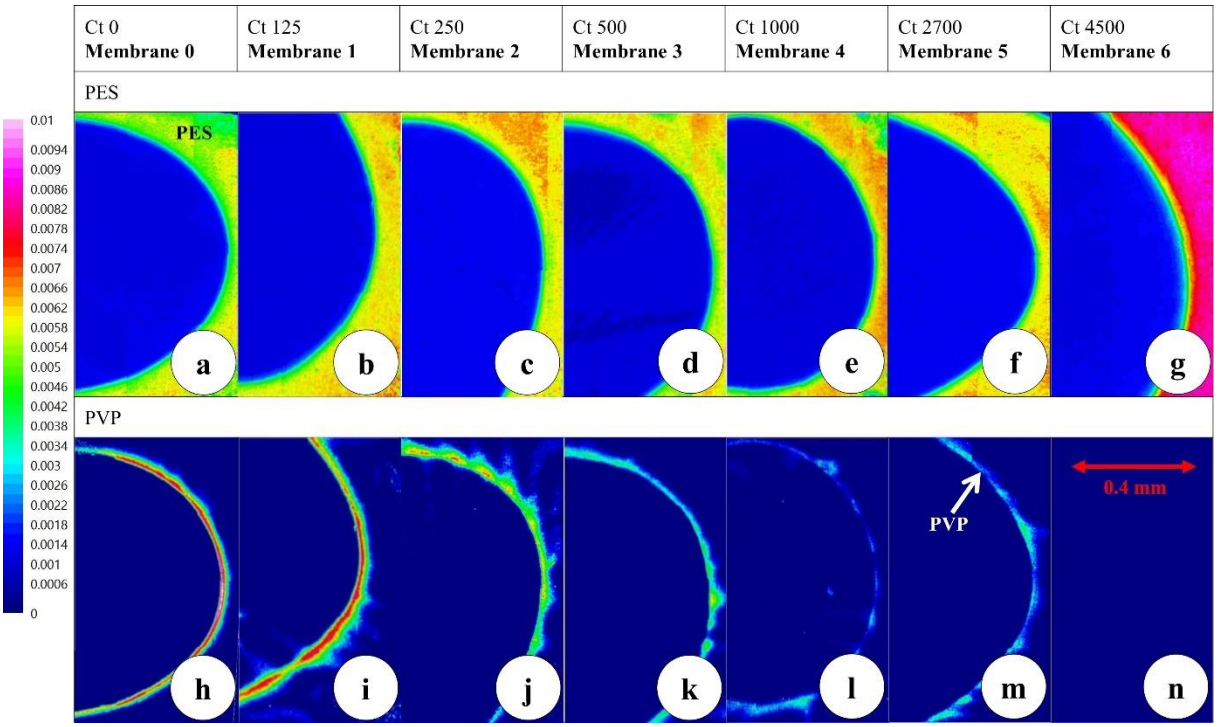


Figure 43 : Cartographie IR réalisée sur la section transversale des fibres creuses vieillies en fonction de la dose d'exposition au chlore. Images a à g : signal du PES obtenu à 1570 cm^{-1}; Images h à n: signal de la PVP obtenu à 1650 cm^{-1}

Cette technique a pour but :

- d'identifier la position des polymères de la membrane,
- d'identifier avec précision la nature de la peau (couche sélective) et,
- de suivre l'évolution de la présence des polymères de la membrane.

Les images relatives au Ct 0, permettent de visualiser la peau qui se situe sur le bord interne des canaux de filtration de la membrane avec une forte présence de PVP ; La présence de la PVP à la surface interne des canaux est due au processus de fabrication et au poids moléculaire élevé de la PVP (Vatsha *et al*., 2014). L'épaisseur de la couche de PVP est estimée à 65 µm et apparaît homogène.

La couleur bleu foncé indique la lumière de la fibre creuse avec un rayon de 0,45 mm environ (échelle de l'image : 1,6 cm ≡ 0,4 mm). Le signal du PES sur les images a à g est plutôt homogène. Dans les conditions étudiées (Ct= 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$), à l'instar des spectres IR (Figure 40), la cartographie ne permet pas de visualiser d'impact significatif de l'exposition au chlore sur le PES. Il est important de noter que le contraste des images g et n, a été accentué afin de distinguer une variation d'intensité du signal de la PVP pour l'image n. L'absence de modifications majeures de la PES (1570 cm^{-1}) à la dose d'exposition maximale étudiée est conforme aux données bibliographiques obtenues pour des conditions similaires (Nachtnebel *et al*., 2016 ; Susanto *et* Ulbricht 2009).

Les cartographies IR de la PVP présentées sur les images h à n mettent en évidence la diminution du signal de la PVP lorsque la valeur du Ct augmente. La couche de PVP perd en homogénéité à partir du Ct 250 ; des taches dispersées subsistent pour des doses d'exposition plus élevées allant de 500 à 2700 $mgCl_2.h.L^{-1}$. L'augmentation du contraste de l'image montre que la disparition complète du signal de la PVP est observée au Ct 4500. Les couches superficielles sont atteintes rapidement. La PVP présente en profondeur nécessite des expositions plus importantes pour être atteinte.

La cartographie IR est conforme aux trois phases observées sur la Figure 33. La couche de PVP et la perméabilité restent similaires pour la membrane non exposée au chlore et la membrane exposée pour des Ct inférieurs à 125 $mgCl_2.h.L^{-1}$. De 125 à 1000 $mgCl_2.h.L^{-1}$, la perméabilité augmente fortement et le signal de la couche de PVP diminue rapidement. Enfin, pour les doses d'exposition étudiées les plus élevées (1000 à 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$), la variation de la perméabilité et de l'intensité des taches de PVP ralentit.

En supposant une répartition uniforme des polymères sur la longueur de la fibre, ces résultats montrent que la réaction de la PVP avec le chlore n'est pas homogène, ce qui suggère le

caractère «topochimique» des réactions solide-liquide. Une réaction topochimique est une réaction qui se produit en surface de solides entraînant d'importantes modifications structurelles. Elle est initialisée sur des sites actifs du solide et se propage de façon concentrique aux régions voisines (Boldyrev, 1990). En effet, les résultats rapportés suggèrent que certaines régions où est située la PVP sont moins accessibles au chlore. La réaction de la PVP avec le chlore est alors plus lente, car régie par la diffusion du chlore.

En conclusion, la cartographie FTIR apparaît comme un outil performant pour l'étude de la dégradation des membranes car elle permet de localiser les modifications des matériaux de la membrane par le chlore. Les résultats démontrent plus spécifiquement que le vieillissement de la membrane pourrait être considéré comme un processus topochimique à l'état non stable (Stoeva *et* Vlaev, 2002) avec une réaction d'oxydation liquide - solide se produisant préférentiellement dans des régions spécifiques. Cependant, cette technique n'étant pas très accessible, une analyse thermique plus rapide a été testée pour évaluer la sensibilité des membranes aux modifications de structure.

III.2.6 Analyses thermiques (ATG/DSC)

Les résultats des analyses thermiques ATG/DSC des échantillons de membranes non exposées au chlore et exposées au chlore à pH 7,5 pour des Ct de 2700 et 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$ sont présentés Figure 44.

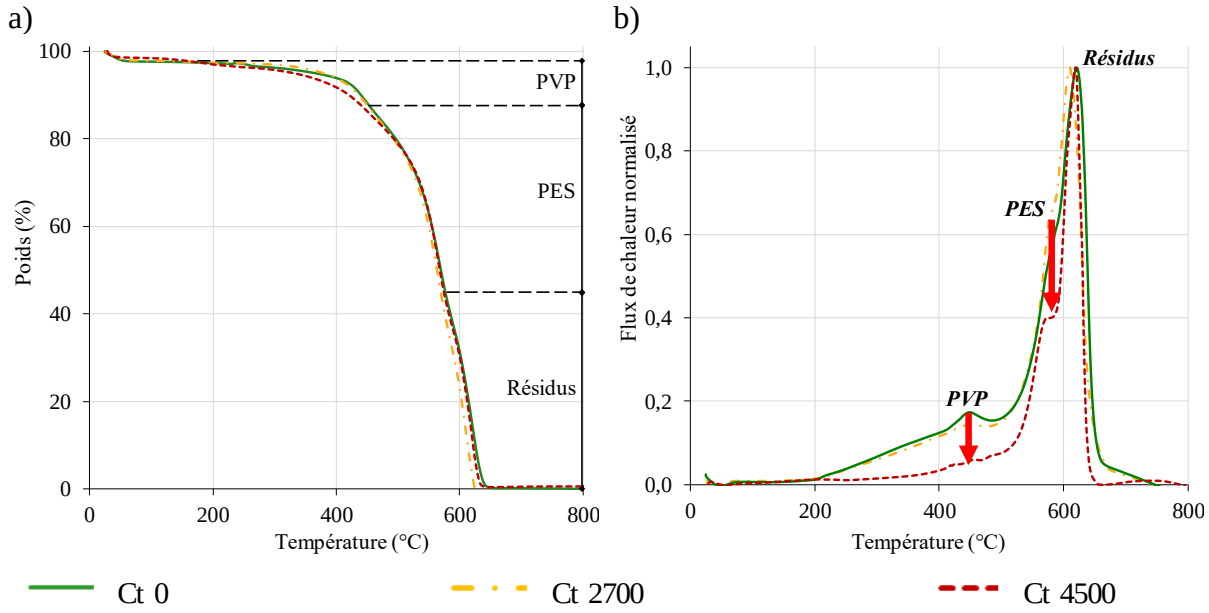


Figure 44 : Thermogrammes ATG (a) et DSC (b) d'une membrane neuve (Ct 0) et de membranes exposées à des doses de chlore de 2700 et 4500 $mgCl_2.h\ L^{-1}$

La variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température (Figure 44a) peut être expliquée par 4 phénomènes successifs :

- de 0°C à 100°C, la diminution de la masse est due à la déshydratation de l'échantillon
- de 350°C à 480°C, la diminution correspond à la dégradation thermique oxydante de la PVP,
- de 480°C à 580°C, elle est due à la dégradation thermique oxydante du PES
- de 580°C à 800°C, la diminution est due à la calcination de l'échantillon.

L'augmentation de la pente du flux de chaleur (Figure 44b) (accroissement de la capacité calorifique, Buera *et al*., 1992) entre 200°C et 350°C, alors que la courbe de la masse reste inchangée, semble indiquer une cristallisation. Le thermogramme DSC de la membrane neuve montre un flux de chaleur important entre 200°C – 400°C lié au réarrangement de la structure cristalline de la membrane et un pic à 450°C caractéristique de l'oxydation de la PVP (Haaf *et al*., 1985; Bogatyrev *et al*., 2001). Cette cristallisation n'est plus présente pour le Ct 4500.

Le pic à 450°C correspond à la dégradation oxydante de la PVP (Bogatyrev *et al*., 2001). À cette température, la courbe de masse révèle une perte de masse d'environ 9 % pour la membrane non exposée au chlore, imputable à la quantité de PVP dans la membrane. Plus le Ct augmente, plus le pic diminue.

Le pic à 580°C correspond à la dégradation du PES (Sun et Chen, 2016). Au Ct 2700, le pic a augmenté puis au Ct 4500, il diminue. Chitsiga *et al*., (2016) ont montré que le succinimide a une température de dégradation comprise entre 500°C et 600°C. Or il a été montré que l'oxydation de la PVP par le chlore donne lieu à la formation du succinimide (Prulho *et al*., 2013). Pour le Ct 2700, le pic à 580°C correspondrait donc à l'association du PES et du succinimide.

Enfin le pic à 610 °C correspond à la calcination de tous les composés de la membrane.

III.2.7 Évolution du potentiel zêta apparent

La Figure 45 rapporte l'évolution du potentiel zêta apparent des membranes exposées au chlore avec des concentrations en chlore croissantes.

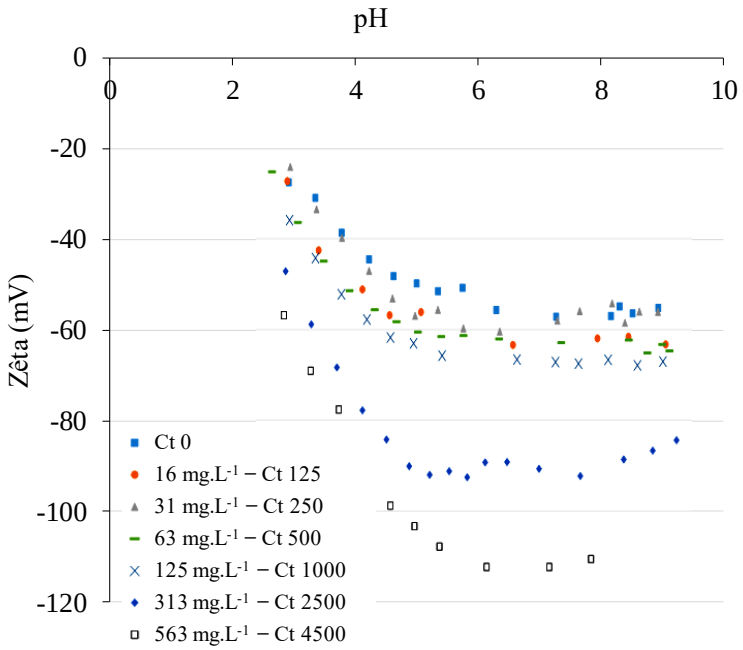


Figure 45 : Évolution du potentiel zêta apparent en fonction du pH pour des membranes ayant subi différentes expositions au chlore à pH 7,5

La détermination du potentiel zêta est effectuée par mesure du courant d'écoulement en mode tangentiel. Le potentiel zêta est dit apparent du fait de la contribution importante du corps poreux de la membrane qui n'est pas prise en compte dans les mesures (Déon *et al*., 2012). Le premier constat est que la membrane neuve ne présente pas de point isoélectrique. Pellegrin *et al*., (2015) ont obtenu des résultats similaires pour des fibres creuses en PES/PVP au contraire de Hanafi *et al*., (2014 et 2016) dont les études ont montré que les membranes non exposées au chlore possédaient un point isoélectrique (~3,2). L'absence de point isoélectrique est révélatrice de la présence d'acides forts (Hanafi *et al*., 2014).

L'évolution du potentiel zêta révèle un changement de charge de surface en fonction de l'exposition au chlore. Plus l'exposition au chlore est élevée, plus l'augmentation (en valeur absolue) du potentiel zêta apparent est grande avec un écart plus important pour les concentrations élevée de 313 et 563 $mgCl_2.L^{-1}$. La stabilité de la charge de surface pour les concentrations en chlore libre comprises entre 16 et 125 $mgCl_2.L^{-1}$, a été reliée à l'absence de variation de la bande d'adsorption à 1570 cm^{-1}, caractéristique du PES. En effet, pour les concentrations en chlore libre élevées, l'augmentation de la charge négative est attribuée à la

scission des liaisons C-S du groupement sulfonyle du PES et à la formation de $Ph\text{-}SO_3^-$, en accord avec Arkhangelsky *et al*., (2007). L'augmentation de la charge lorsque le pH augmente témoigne d'une surface de plus en plus ionisable. Cette modification de propriété de surface est liée à la présence d'acide carboxylique due à l'oxydation de la PVP (Wienk *et al*., 1995 ; (Hamieh, 1997)).

Il est difficile de conclure sur l'évolution de la charge de surface pour des expositions au chlore avec des concentrations inférieures ou égales à 125 $mgCl_2.L^{-1}$ car les courbes d'évolution du potentiel zêta apparent sont très proches. Cependant ces résultats viennent confirmer les résultats obtenus sur la perméabilité membranaire (Figure 32). En effet, pour une durée d'exposition au chlore inférieure à huit heures, l'impact du chlore sur la surface membranaire est semblable pour des concentrations en chlore comprises entre 16 et 125 $mgCl_2.L^{-1}$.

En conclusion, l'utilisation d'une multitude de techniques analytiques a permis de lister la pertinence de celles-ci. Dans les conditions de vieillissement étudiées,

- l'impact du chlore sur les matériaux membranaires n'est pas suffisamment fort pour être observable par MEB.
- les analyses thermiques et la détermination du potentiel zêta ont permis d'identifier certaines étapes de la dégradation membranaire, mais les différentes analyses impliquant l'infra-rouge s'avèrent être le plus utiles.
- la caractérisation intensive des matériaux membranaires a permis de faire le lien entre l'augmentation de la perméabilité et les changements visibles par analyse classique ATR-FTIR. En particulier, à pH 7,5 la diminution de la bande d'absorption à 1650 cm^{-1} a été corrélée avec l'augmentation de la perméabilité. Afin d'approfondir le diagnostic des membranes, les analyses FTIR plus poussées ont permis d'une part d'identifier la séquence de dégradation des matériaux membranaires (analyse 2DCoS) et d'autre part d'observer la répartition des polymères au sein de la membrane ainsi que leur comportement lors de l'exposition au chlore (cartographie FTIR).

À la suite de la caractérisation poussée des matériaux membranaires et dans le but de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des membranes, des essais ont été menés afin de mettre en évidence aussi bien la présence de radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ que le rôle catalytique d'ions métalliques, comme cela a été évoqué dans la littérature (Holst, 1954 ; Wienk *et al*, 1995 ; Causserand *et al*., 2006 et 2008 ; Prulho *et al*., 2013 ; Pellegrin *et al*., 2013).

III.3 Étude du mécanisme de dégradation membranaire induite par le chlore

La molécule de pCBA a été choisie comme sonde moléculaire afin de mettre en évidence la formation éventuelle de radicaux hydroxyles. Le pCBA est une molécule stable en solution aqueuse qui réagit avec les radicaux hydroxyles avec une constante cinétique $k_{HO^{\bullet}} = 5{,}0.10^{9}$ L.mol^{-1}.s^{-1} (Boller *et al.*, 2000).

Dans cette section, les résultats présentés concernent la réactivité du pCBA en solution, en présence de chlore, puis les essais de filtration membranaire à différents pH. À propos de ces essais, l'étude s'est concentrée sur l'évolution de la perméabilité au cours des expositions et sur l'analyse ATR-FTIR à l'issue des filtrations. Ainsi les solutions filtrées sont chlorées à 30 mgCl_2.L^{-1} et contiennent successivement, du pCBA à 0,8 mg.L^{-1} (concentration garantissant sa présence en excès), du fer à 0,2 mg.L^{-1} (concentration ajoutée sur site de production), enfin du pCBA (0,8 mg.L^{-1}) et du fer (0,2 mg.L^{-1}).

III.3.1 Évaluation du rôle des radicaux hydroxyles dans la dégradation membranaire : utilisation d'une sonde moléculaire (pCBA)

Avant de procéder aux essais de filtration membranaire, la stabilité en solution de la molécule de pCBA a été confirmée en l'absence de chlore aux différents pH (2,0 ; 7,5 ; 12,0) (Figure 13 en Annexes). Après ajout de 30 mgCl_2.L^{-1} d'hypochlorite de sodium, la mesure de la concentration en pCBA indique qu'à pH 7,5 et à pH 12,0, aucune réaction de dégradation de la pCBA ne se produit indiquant que le radical HO$^{\bullet}$ n'est pas produit en quantité significative. Cependant, à pH 2,0, après 170 heures la concentration de pCBA en solution est divisée par 2.

Deux filtrations ont été menées en parallèle. La première consiste en la filtration par une membrane neuve d'une solution contenant du pCBA (0,8 mg.L^{-1} soit 5,1 µmol.L^{-1}) à pH 2,0 et 30 mgCl_2.L^{-1} de chlore libre. La seconde est la filtration d'une solution de pCBA à pH 2,0 par une membrane exposée préalablement à une solution chlorée à pH 2,0 jusqu'à une exposition de 4500 mgCl_2.h.L^{-1}. Ces filtrations ont permis de valider d'une part la dégradation du pCBA par les entités chlorées à pH 2,0 en solution et d'autre part une adsorption du pCBA sur la membrane exposée au chlore à pH 2,0.

Par conséquent, pour la suite, les essais de filtration de solutions chlorées en présence de pCBA ont été effectués à pH 7,5 et 12,0. Malgré la présence de la sonde moléculaire, les résultats obtenus (Figure 46a) montrent une augmentation des perméabilités relatives lors des expositions au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0. Une faible variation de concentration de la molécule de pCBA en solution à pH 7,5 et 12,0 est observée (Figure 46b).

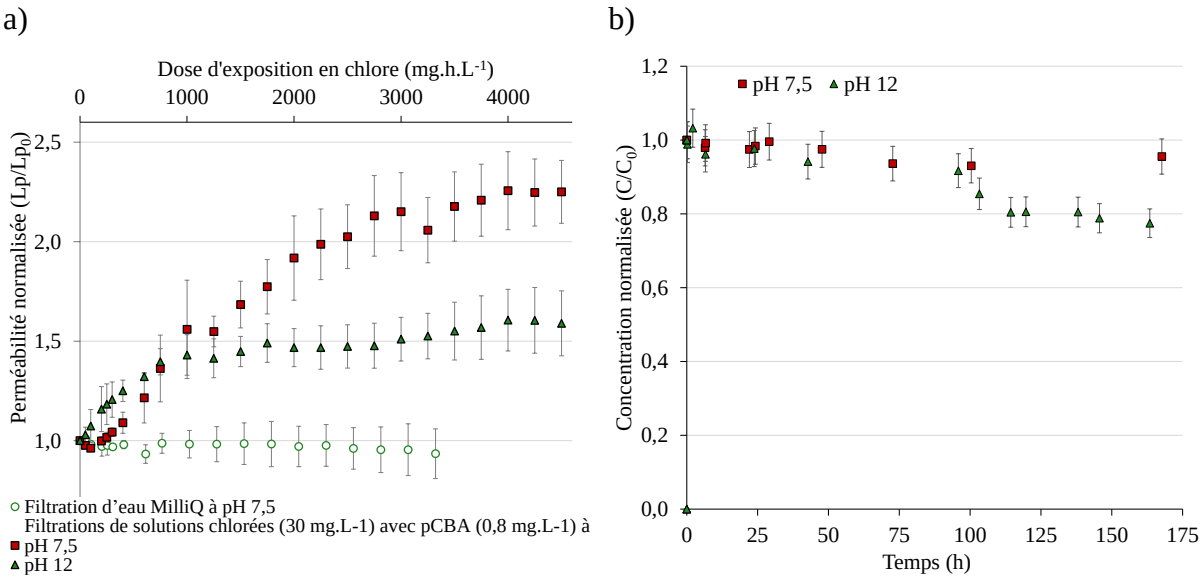


Figure 46 : Évolution des perméabilités relatives (a) et de la concentration de la pCBA en solution (b)

À pH 7,5 et à pH 12,0, les évolutions des perméabilités sont identiques à celles observées lors de l'exposition au chlore seul sans pCBA (Figure 35). En effet à pH 7,5 les valeurs finales des perméabilités relatives sont de 2,36 ± 0,08 et de 2,25 ± 0,16 respectivement pour la filtration sans pCBA et avec pCBA. À pH 12,0, les valeurs finales sont de 1,51 ± 0,35 pour la filtration sans pCBA et de 1,59 ± 0,15 avec le pCBA. Les résultats d'analyse IR (Figure 47) sont cohérents avec les évolutions de perméabilité puisque de la même manière les spectres ne révèlent pas de différences significatives avec ou sans pCBA.

En conclusion, la stabilité du pCBA en solution en présence de chlore semble indiquer que le radical n'est pas produit en quantité significative par décomposition du chlore. La présence de pCBA en solution n'a pas d'impact sur l'évolution des perméabilités et la perte de PVP.

En revanche, le pCBA, présent à l'état ionisé à pH 7,5, ne peut certainement pas diffuser dans le matériau et être un marqueur de réactions radicalaires présentes au sein du matériau.

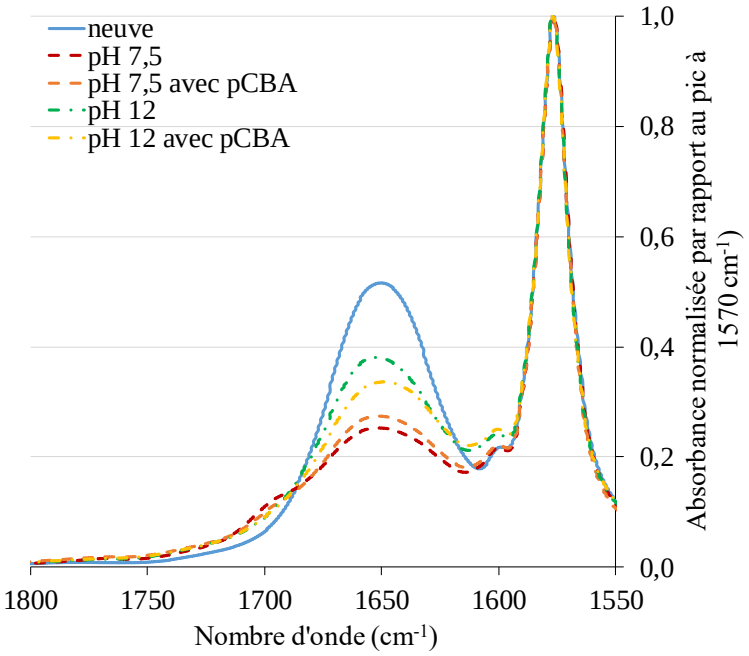


Figure 47 : Spectre IR de la membrane neuve et de celles exposées au chlore à pH 7,5 et 12,0 en présence ou pas de pCBA

III.3.2 Impact du fer sur les performances industrielles et les modifications physico-chimiques des matériaux membranaires

Comme à l'usine de L'Haÿ-les-Roses (Val de Marne, Île-de-France), certains procédés de potabilisation intègrent une étape de coagulation – floculation par chlorure ferrique afin de contribuer à l'élimination des matières en suspension en amont de la filtration membranaire. Un des risques liés à la présence de fer est la précipitation d'hydroxydes ferriques, susceptible de provoquer un colmatage des membranes d'ultrafiltration. De plus, certaines études ont montré que la présence de fer ferrique catalyse la dégradation des membranes en PES/PVP (Causserand *et al*., 2008 ; Touffet *et al*., 2015). L'intérêt de cette étude est d'évaluer l'impact du fer sur l'évolution des performances de filtration membranaire.

III.3.2.1 Évolution de la perméabilité au cours du vieillissement à différents pH en présence de fer

La Figure 48 présente l'évolution des perméabilités en fonction de l'exposition au chlore pour des pH de 2,0, 7,5 et 12,0 en présence de 0,2 $mgFe^{III}.L^{-1}$.

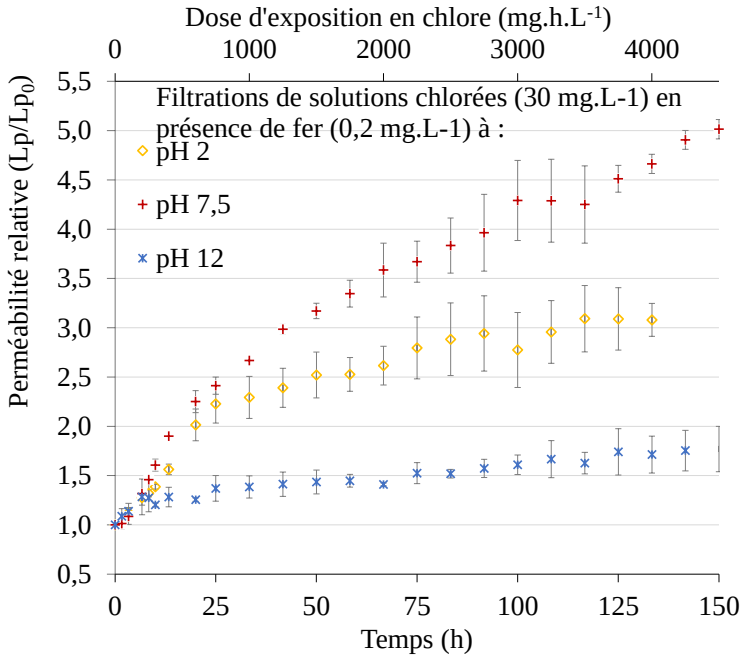


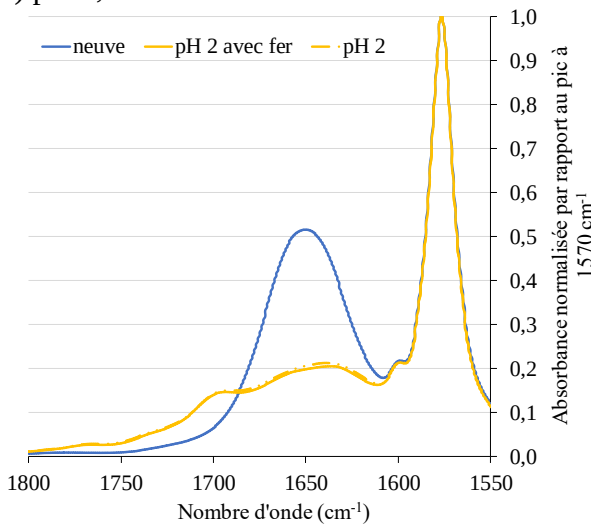
Figure 48 : Impact du pH sur la perméabilité membranaire lors d'une exposition au chlore en présence de fer. Les barres d'erreur représentent les écarts types sur trois réplicas.

La comparaison des courbes d'évolution de la perméabilité en présence et en l'absence de fer (Figure 35) ne montre pas d'influence significative du fer à pH 2,0 et pH 12,0. En revanche, la perméabilité augmente beaucoup plus rapidement et fortement en présence de fer à pH 7,5. En l'absence de fer, la valeur finale de la perméabilité est égale à 2,5 fois la perméabilité initiale (Figure 35) pour une exposition maximale de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$ alors qu'en présence de 0,2 $mgFe^{III}.L^{-1}$, la perméabilité augmente d'un facteur 5,0. Ces résultats confirment le rôle catalyseur du fer dans la réaction de dégradation des membranes à pH 7,5 en présence de chlore.

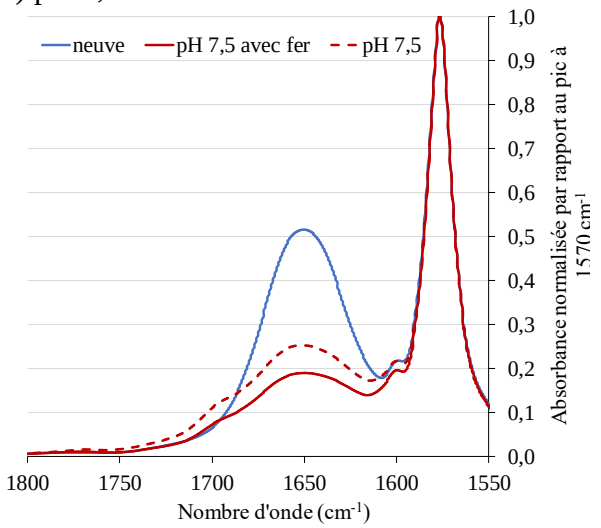
III.3.2.2 Étude des modifications physico-chimiques des matériaux membranaires en présence de fer par analyse ATR-FTIR

Les graphiques Figure 49 (a, b et c) mettent en évidence l'impact du fer sur la diminution de la bande d'absorption à 1650 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O de la molécule de PVP.

a) pH 2,0



b) pH 7,5



c) pH 12,0

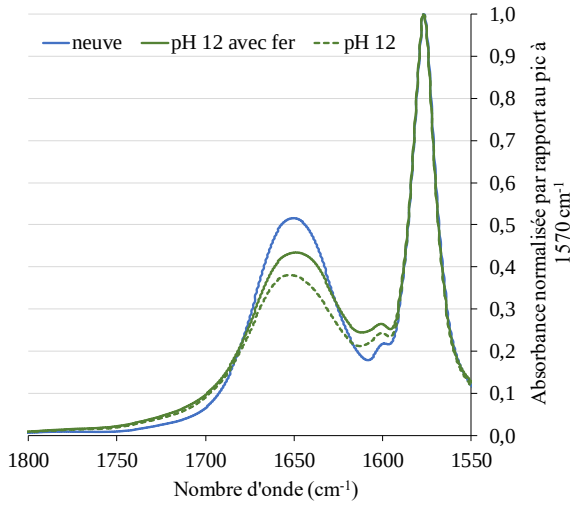


Figure 49 : Spectre IR de la membrane neuve et de celles exposées au chlore (4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$) à pH 2,0, 7,5 et 12,0 en présence ou pas de fer (0,2 $mgFe^{III}.L^{-1}$)

La présence de fer lors de la simulation de vieillissement à pH 2,0 n'a pas d'influence sur la dégradation de la membrane puisque l'intensité du signal est sensiblement identique en présence de fer (Figure 49a).

À pH 7,5 comme cela a été souligné pour l'évolution de la perméabilité, la présence de fer a accentué l'action du chlore sur le matériau membranaire (Figure 49b). À pH 12,0 en revanche, le spectre IR montre que la liaison C=O de la PVP n'est pas impactée par la présence de fer. Par rapport à la membrane neuve, la diminution de la bande d'absorption à 1650 cm^{-1} est moins importante en présence de fer (Figure 49c). Ces résultats sont en accord avec les données de

perméabilité qui soulignent une altération de la membrane par le chlore en présence de fer plus forte à pH neutre, qu'à pH acide et basique.

En conclusion, ces essais confirment que la perte du signal IR à 1650 cm^{-1} caractéristique de la PVP est directement corrélée à l'augmentation de la perméabilité. Après la perte de la PVP, une action du chlore sur le PES, en particulier à pH neutre et en présence de fer, pourrait expliquer l'augmentation plus importante de la perméabilité observée.

III.3.3 Évaluation du rôle du fer dans le mécanisme de dégradation des membranes

III.3.3.1 Recherche de la présence de radicaux HO• à pH 7,5 en présence de fer

Les derniers essais ont été effectués afin d'évaluer, en présence de fer, la présence de radicaux HO• lors de la filtration de solutions chlorées, en utilisant du pCBA pour les conditions d'exposition au chlore à pH 7,5 uniquement. En effet il s'agit de la seule condition pour laquelle il a été observé un impact significatif de la présence du fer sur la dégradation membranaire. Le suivi de la perméabilité (Figure 50) est comparable en absence et en présence de pCBA.

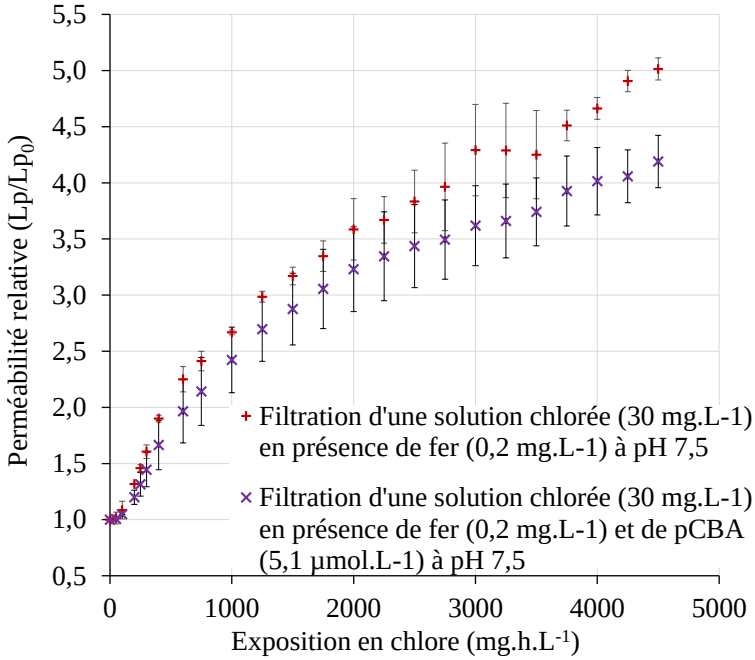


Figure 50 : Comparaison de l'évolution de la perméabilité lors de la filtration d'une solution chlorée en présence de fer et avec et sans pCBA à pH 7,5

La différence entre les valeurs finales de perméabilité n'est pas significative pour associer cette différence à la présence de la sonde moléculaire. Les analyses par FTIR ont montré également des résultats identiques en présence et en absence de pCBA en accord avec l'évolution de la perméabilité (Figure 51).

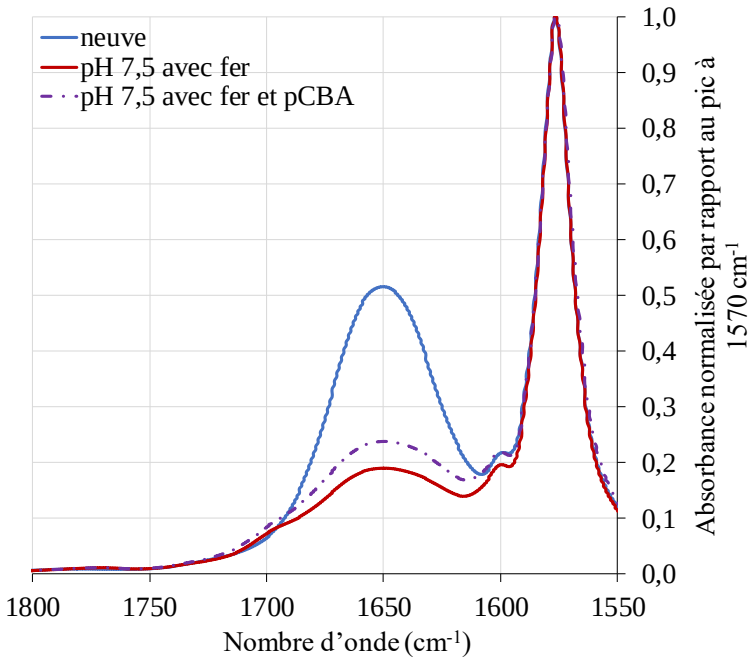


Figure 51 : Spectre IR de membranes neuve et exposées au chlore (4500 mgCl_2.h.L^{-1}) à pH 7,5 en présence de fer (0,2 mgFe^{III}.L^{-1}) avec et sans pCBA (5,1 µmol.L^{-1})

En conclusion, les résultats obtenus avec le pCBA ne permettent pas de confirmer la présence de radical HO$^{\bullet}$ en solution à pH 7,5.

III.3.3.2 Propositions de mécanismes de dégradation des matériaux membranaires

Les essais effectués avec une sonde moléculaire n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de radicaux hydroxyles en solution. En revanche, la formation de ces radicaux reste possible au contact ou à l'intérieur du matériau. Fukatsu *et* Kokot, (2001); Cran *et al*., (2011); Mikdam *et al*., (2017) proposent en effet un mécanisme réactionnel à partir du radical HO$^{\bullet}$ lors du vieillissement du polyéthylène, de l'oxyde de polyéthylène ou du polyamide. La réaction radicalaire serait localisée dans le polymère ou à la surface du matériau et non en solution. Les molécules de HOCl et Cl_2 diffuseraient dans le matériau et se décomposeraient selon le schéma présenté sur la Figure 52.

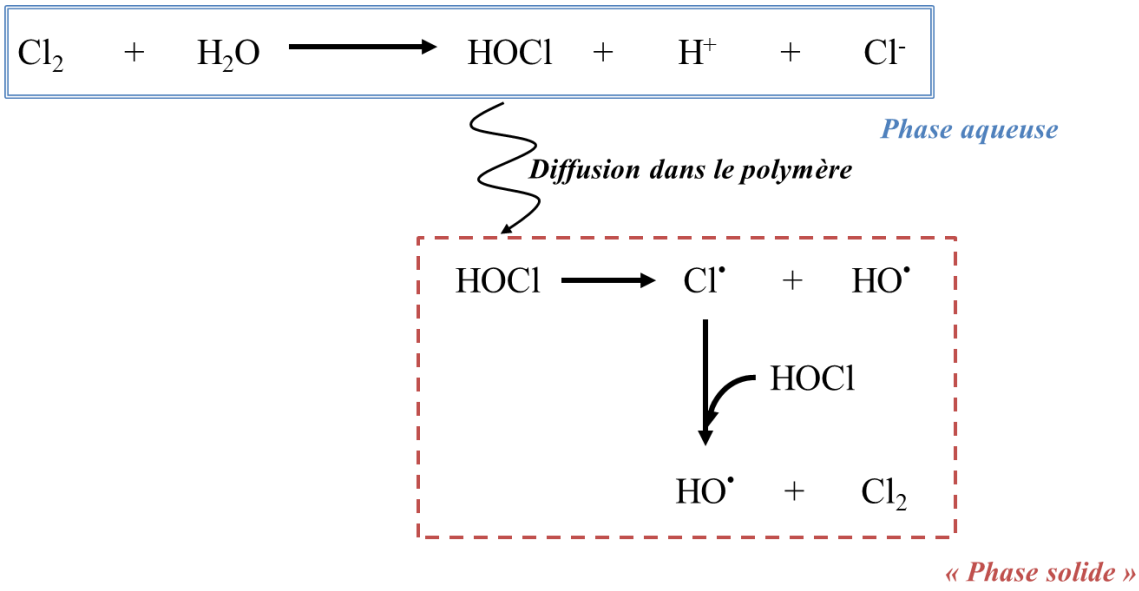


Figure 52 : Proposition de propagation des radicaux HO• dans les polymères (Mikdam et al., 2017)

Dans les conditions de l'étude, c'est-à-dire à pH neutre, le mécanisme diffusionnel de HOCl est en accord avec l'approche cinétique proposée dans la section III.3.5. De plus, la surface de HOCl (20,2 $Å^2$) rend l'hypothèse de la diffusion moléculaire au sein de la membrane tout à fait plausible (Kärger *et* Ruthven, 2016). D'après Panasenko *et al.*, (2013), la dissociation de HOCl en radicaux Cl• et HO• pourrait résulter de la réaction entre HOCl et les groupements amines de la PVP.

Pour mettre en évidence l'action des entités métalliques sur la dégradation membranaire, une proposition d'interaction entre la PVP et le fer est faite en s'appuyant sur les travaux de Naseri *et al.*, (2011). De plus, Causserand *et al.*, (2008) ont proposé que la présence de fer ferrique catalyse la dégradation des membranes en PES/PVP, selon la réaction de Fenton qui est à l'origine de la formation de radicaux hydroxyles ($Fe^{2+}(aq) + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}(aq) + HO^-(aq) + HO^•$). Cependant, cette réaction n'est optimale que pour des pH acides compris entre 2 et 4 (Gallard *et al.*, 1999). Par conséquent, dans les conditions de notre étude, à pH 7,5 et à pH 12,0, il est peu probable qu'elle se produise à cause de la précipitation des hydroxydes et oxydes de fer.

Une autre hypothèse pour expliquer le rôle du fer est la formation de complexe PVP-Fe en surface des canaux membranaires comme présenté dans la Figure 53 (Naseri *et al.*, 2011).

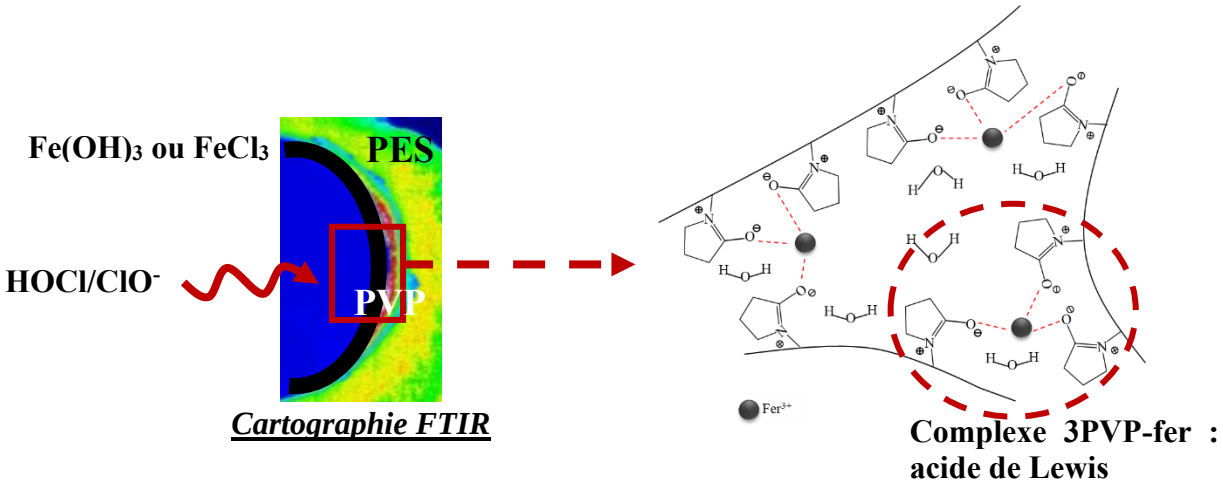


Figure 53 : Proposition d'interaction entre le fer et la PVP d'après Naseri et al., (2011)

Cette hypothèse est appuyée par la diminution de la taille de pores à pH 7,5 en présence de fer (Figure 14 en Annexes). Cette proximité serait alors à l'origine de la formation de complexes $Fe(PVP)_3$, catalysant l'action de HOCl et ClO^-, notamment pour l'ouverture du cycle de la PVP (Wienk *et al.*, 1995).

Malgré la complexité de la dégradation membranaire, l'étude en parallèle des performances de filtration des membranes et de leurs caractéristiques physico-chimiques a permis de faire le lien entre les modifications qui surviennent en présence de chlore. En particulier, cette étude à pH neutre a permis d'établir une corrélation linéaire entre l'augmentation de la perméabilité relative des membranes et la disparition de la PVP (diminution de l'absorbance IR à 1650 cm^{-1}). L'effet du chlore s'accompagne d'une augmentation de la taille des pores sans perte d'intégrité. Malgré l'augmentation des perméabilités, l'exposition au chlore des membranes n'implique pas de conséquence négative sur la rétention des virus. Cependant, une augmentation de la sensibilité au colmatage a été observée.

Les expérimentations réalisées avec le pCBA n'ont pas permis de mettre en évidence la présence du radical $HO^{\bullet}$ en solution ni sa contribution dans les mécanismes de dégradation membranaire.

Les résultats de cette étude confirment que les lavages au chlore à pH neutre et en présence de fer réduisent fortement la quantité de PVP dans les fibres creuses.

Enfin, cette étude montre l'intérêt de l'analyse par spectroscopie de corrélation 2D ATR-FTIR et la microscopie couplée à la détection infrarouge pour suivre et caractériser l'état de vieillissement du matériau membranaire. En outre, ces méthodologies ont amené à développer

un modèle de vieillissement chimique de la membrane en prenant en compte le régime cinétique spécifique dans des régions spécifiques de la membrane.

III.3.4 Discussion sur le concept de dose d'exposition (Ct)

Selon les résultats présentés sur la Figure 33, la chloration des membranes en PES/PVP a lieu en trois étapes :

- une phase d'initiation pour une exposition allant jusqu'à 125 $mgCl_2.h.L^{-1}$,
- une phase rapide de modifications en début de la chloration (de 125 à 1000 $mgCl_2.h.L^{-1}$) et,
- une phase de modifications plus lente (de 1000 à 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$).

Cette observation a déjà été rapportée dans la littérature quelles que soient les conditions expérimentales (concentration et durée de l'exposition au chlore, type de membranes, nature de l'exposition : trempage ou filtration continue) (Regula *et al*., 2014 ; Causserand *et al*., 2015 ; Zhang *et al*. 2017).

Cette oxydation en trois étapes suggère différents processus de chloration successifs. Après la phase d'initiation, la première étape d'oxydation, mise en évidence grâce à la spectroscopie IR et à la cartographie, a été associée à une forte diminution des bandes C=O (Figure 42 et Figure 43). Au cours de la seconde étape, l'intensité de la bande C=O diminue lentement tandis que la présence de la PVP est principalement observée de manière éparse à l'intérieur de la membrane (régions moins accessibles). Cette observation évoque le fait que la réaction hétérogène entre les matériaux membranaires (solide) et le chlore (liquide) suit un modèle semblable au noyau à cœur rétrécissant (Houzelot, 2000).

L'exposition au chlore d'une membrane ne peut pas être décrite dans son ensemble par le concept conventionnel de dose d'exposition à l'hypochlorite de sodium, d_{NaOCl} = Ct. Afin de mieux refléter les contributions respectives de la concentration en chlore libre C et du temps d'exposition t, Causserand *et al*. (2015) ont examiné la validité de cette hypothèse et introduit un concept de dose modifié à savoir $\boldsymbol{d'_{NaOCl} = Ct^n}$, avec n compris entre 0,56 et 0,88. Selon ces travaux, les modifications de la membrane (variation de l'absorbance IR et de l'allongement à la rupture) sont mieux modélisées en utilisant une valeur de n inférieure à 1, reflétant une prédominance de la concentration en chlore libre C sur la durée d'exposition t dans le processus de vieillissement de la membrane.

D'autre part, Abdullah et Bérubé (2013) ont constaté que lors du vieillissement de membranes en PVDF pour des concentrations en chlore comprises entre 3600 et 44300 $mgCl_2.L^{-1}$, la

concentration en chlore libre avait un impact plus faible que la durée d'exposition sur les mécanismes de vieillissement. Leur proposition d'évaluation de la dose est la suivante (Éq. 31):

$$d''_{NaOCl} = C^n t, \text{ avec } n = 0{,}73 \pm 0{,}06 \qquad \textit{Éq. 31}$$

Cependant, aucune signification physique claire de cet exposant n'a été rapportée dans les deux travaux cités, hormis la suggestion de Causserand *et al*. (2015) que le paramètre n dépendrait des matériaux membranaires et qu'il devrait être calculé pour tout autre système.

La plupart des articles publiés sur le vieillissement des membranes par le chlore représentent l'évolution de la perméabilité membranaire par rapport à la dose d'exposition.

Il peut être envisagé de décrire la dégradation des matériaux membranaires en adaptant les modèles cinétiques d'inactivation microbienne. En règle générale, les conditions expérimentales utilisées satisfont les hypothèses sur lesquelles reposent ces modèles, à savoir, une dispersion uniforme des organismes et du désinfectant, ainsi que le maintien à des valeurs constantes de la concentration en désinfectant, de la température et du pH durant l'essai (Huang *et al*., 2008).

Parmi les différents modèles rencontrés, le modèle de Chick-Watson est le modèle cinétique le plus conventionnel en désinfection (Éq. 32).

$$\log\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kC^n t \qquad \textit{Éq. 32}$$

Où $\left(\frac{N}{N_0}\right)$ est le ratio de survie des microorganismes, k est le coefficient de létalité spécifique de Chick-Watson, C est la concentration du désinfectant en $mg.L^{-1}$, n est une constante unidimensionnelle appelée coefficient de dilution, qui représente le nombre moyen nécessaire de molécules de désinfectant pour provoquer l'inactivation des microorganismes et t est le temps nécessaire pour atteindre un niveau d'inactivation donné en minutes ou en secondes.

Communément, n est considéré comme égal à 1. Des valeurs de n inférieures à 1 indiquent que le temps de contact a plus d'influence que la dose de désinfectant (Gyürék *et* Finch, 1998).

Le modèle de Hom, (1972), (Éq. 33) est intéressant car il correspond à une généralisation empirique du modèle de Chick-Watson (Haas *et* Joffe, 1994).

$$\log\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kC^n t^m \qquad \textit{Éq. 33}$$

Où m est l'exposant de Hom sans dimension. Pour m inférieur à 1, il se produit une perte résiduelle indiquant une diminution de la cinétique par rapport au temps. Pour m supérieur à 1,

l'évolution de $\log\left(\frac{N}{N_0}\right)$ se traduirait par une augmentation de la vitesse avec le temps (Haas et Joffe, 1994).

En utilisant ce modèle, notre approche consiste à remplacer la quantité de microorganismes par la concentration en PVP, ainsi l'équation Éq. 33 est modifiée comme suit (Éq. 34) :

$$\log\left(\frac{[PVP]}{[PVP]_0}\right) = -kC^n t^m \qquad \textit{Éq. 34}$$

Par conséquent, il est possible de décrire le vieillissement des membranes dû à l'oxydation du chlore par un concept général de dose d'exposition analogue à un modèle de type Hom, exprimé comme suit : $\boldsymbol{d'''_{NaOCl} = C^m t^n}$, avec n et m les constantes respectives décrivant le mécanisme de vieillissement.

L'objectif de cette section est de proposer une modélisation de l'augmentation de la perméabilité à l'aide d'un modèle de type Hom, comme décrit par l'équation Éq. 35.

$$-\log\left(\frac{Lp}{Lp_0}\right) = k\, C^m\, t^n = k_{obs}\, t^n, \text{ avec C constante} \qquad \textit{Éq. 35}$$

Où k est la constante de vitesse décrivant l'évolution de la perméabilité en fonction du temps. Pour une concentration en chlore libre constante, l'équation peut être simplifiée avec l'introduction d'une constante de vitesse apparente k_{obs} en s^{-n}.

Afin de clarifier les mécanismes de dégradation des polymères, de nombreuses études ont été réalisées dont celles de Stoeva et Vlaev (2002) sur la chloration du polyéthylène haute densité (PEHD) dans un réacteur à lit fluidisé (réaction hétérogène solide-gaz). Il a été démontré que la chloration du PEHD à l'état solide est un processus topochimique non stable et que la vitesse globale de réaction s'avère être contrôlée par la diffusion du chlore à travers les couches de polymère. Ce processus de chloration a été modélisé grâce à l'équation d'Avrami-Erofeev (Éq. 36).

$$\alpha = 1 - \exp\left(-(k_{obs}\, t)^n\right) \qquad \textit{Éq. 36}$$

Où α est le taux d'avancement de la réaction considérée décrite par l'évolution de la perméabilité relative, k_{obs} est la constante de vitesse apparente (s^{-1}), t est le temps de chloration (s) et n est le coefficient d'Avrami.

Ainsi pour une concentration constante en chlore libre, il apparaît que l'équation d'Avrami-Erofeev (Éq. 36) est similaire à un modèle de type Hom.

Le modèle d'Avrami-Erofeev, généralement appelé équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), a été utilisé de manière intensive pour décrire le changement de phase solide (Stoeva *et al*., 2000; Stoeva *et* Vlaev, 2002; Wang *et al*., 2008; Jonas *et al*., 2009; Sinha *et* Mandal, 2011; Celik, 2015; Tomellini, 2017; Hubbes *et al*., 2018). Bamford *et* Tipper, (1980) indiquent que la transformation solide par nucléation pourrait être décrite par une valeur de n supérieure à 1, tandis qu'un processus de diffusion à vitesse contrôlée renverrait à des valeurs de n inférieures à 1. Plusieurs études ont utilisé le modèle JMAK pour étudier la dissolution de solides dans un liquide (Delmon, 1969; Fusco *et al*., 1980; Morales *et al*., 2000).

Stoeva et Vlaev (2002) ont obtenu pour la chloration des particules de PEHD des valeurs de n inférieures à 1, indiquant un mécanisme contrôlé par la diffusion. Il est suggéré qu'après une certaine période, la vitesse de réaction des zones moins accessibles du cristal de PEHD est contrôlée par la diffusion du chlore.

Par conséquent, il est proposé ici de décrire les mécanismes de vieillissement des membranes à l'aide de l'équation d'Avrami-Erofeev afin d'extraire le coefficient d'Avrami et ainsi de mieux décrire le mécanisme de chloration des membranes en PES/PVP.

En outre, comme indiqué dans la section III.2.3 et la Figure 41, le signal de la PVP en FTIR est corrélé à l'inverse de l'évolution de la perméabilité relative. Par conséquent, le taux de conversion du mécanisme de vieillissement de la membrane pourrait être exprimé par l'équation Éq. 37 :

$$\alpha = 1 - \frac{[PVP]}{[PVP]^0} = 1 - \beta \frac{Lp_0}{Lp} \qquad \textit{Éq. 37}$$

Où β est la constante reliant la proportion de PVP dans la membrane et la valeur de perméabilité (cf. Figure 41 avec $\beta = 0{,}7$).

Le taux de conversion lié à la dégradation de la PVP dans la membrane est supposé proportionnel à la variation de la perméabilité (voir section III.2.3).

Une double transformation logarithmique de l'équation Éq. 37, conduit à la forme linéaire de l'équation d'Avrami (équation Éq. 38) :

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln k_{obs} + n \ln t \qquad \textit{Éq. 38}$$

Le coefficient d'Avrami n est déterminé grâce à la pente de la courbe d'équation $f(t) = \ln(-\ln(1-\alpha))$. Cette courbe est généralement appelée graphique d'Avrami.

En remplaçant le taux de conversion (degré de chloration) par le rapport de perméabilité l'équation Éq. 38 devient l'équation Éq. 39.

$$\ln\left(-\ln\left(\frac{Lp}{Lp_0}\right)\right) = \ln k_{obs} + n \ln t + Cte \qquad \textit{Éq. 39}$$

III.3.5 Modélisation du vieillissement avec une concentration en chlore libre constante et des durées d'exposition différentes

Les données expérimentales obtenues pour les doses d'exposition allant de 125 à 2700 $mgCl_2.h.L^{-1}$ ont été utilisées pour calculer le coefficient d'Avrami et les k_{obs} pour les deux phases d'oxydation. Ensuite, afin de valider le modèle, les paramètres du modèle calculés ont été utilisés pour modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dose d'exposition la plus élevée utilisée dans cette étude (à savoir : 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$).

La Figure 54 représente les graphiques d'Avrami. À l'exception de l'étape d'initiation, il est possible de distinguer les deux étapes déjà évoquées séparées par une phase transitoire.

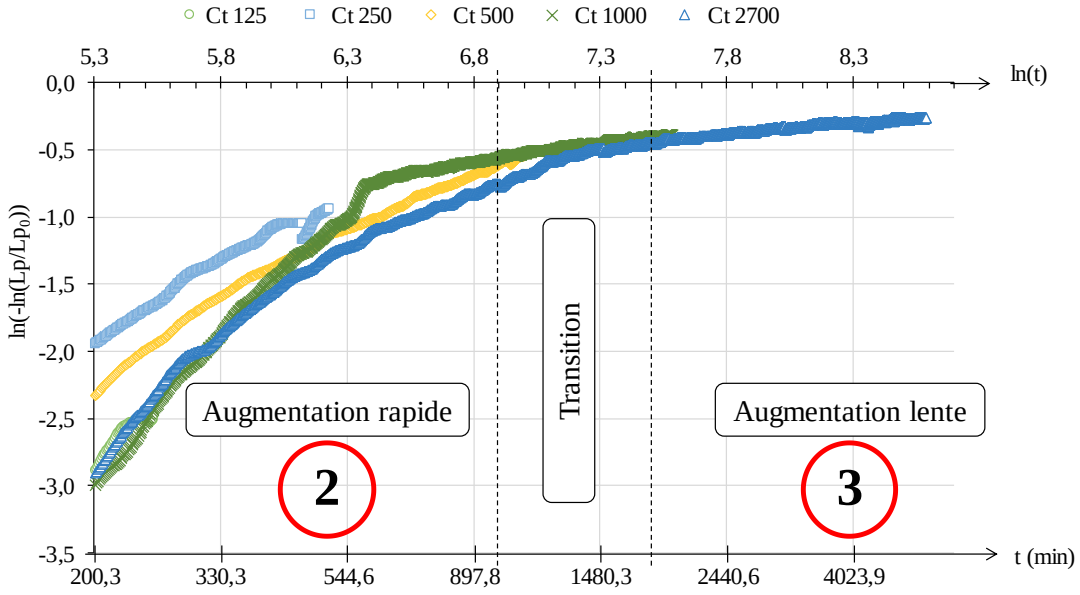


Figure 54 : Graphiques d'Avrami pour des expositions allant de 125 à 2700 $mgCl_2.h.L^{-1}$

À partir de ces graphiques, deux équations ont été déterminées afin de construire deux modèles correspondant à chaque phase d'oxydation. Les deux modèles sont caractérisés par un couple (n_{moy}, k_{obs}) obtenu à partir de toutes les conditions étudiées (excepté 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$). Le premier modèle représente un régime chimique puisque n_{moy} a une valeur proche de 1 : $n_{moy\text{-}1} = 1{,}09 \pm 0{,}06$ et $k_{obs\text{-}1} = (3{,}47 \pm 0{,}40).10^{-4}$ min^{-1}.

Le second modèle représente un régime contrôlé par la diffusion puisque n_{moy} est inférieur à 1 : $n_{moy-2} = 0,18 \pm 0,01$ et $k_{obs-2} = 0,16 \pm 0,01$ min^{-1}.

L'introduction de ces modèles démontre que pour de faibles expositions, la PVP est facilement accessible. Pour des expositions plus élevées (Ct > 1000 $mgCl_2.h.L^{-1}$), l'oxydation de la PVP au niveau des régions les moins accessibles (identifiées comme les taches restantes de la Figure 43) est limitée par la diffusion du chlore au sein du matériau membranaire. Aussi cette diffusion se manifeste par un ralentissement de l'augmentation de la perméabilité et de la diminution du signal FTIR.

Pour confirmer la validité du modèle d'Avrami-Erofeev ainsi que sa capacité à décrire le vieillissement membranaire, les résultats expérimentaux, obtenus pour la dose d'exposition la plus élevée étudiée, soit 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$, ont été modélisés à l'aide des deux paramètres de chaque modèle (n_{moy-1} ; k_{obs-1} et n_{moy-2} ; k_{obs-2}).

La Figure 55 montre que le premier modèle (n_{moy-1} ; $k_{obs\,1}$) s'applique avec succès pour les expositions allant de 125 à 1000 $mgCl_2.h.L^{-1}$, correspondant respectivement à des durées de filtration de 250 à 2000 minutes. Pour des expositions supérieures à 1000 $mgCl_2.h.L^{-1}$, l'évolution de la perméabilité est bien décrite par le deuxième modèle (n_{moy-2} ; k_{obs-2}).

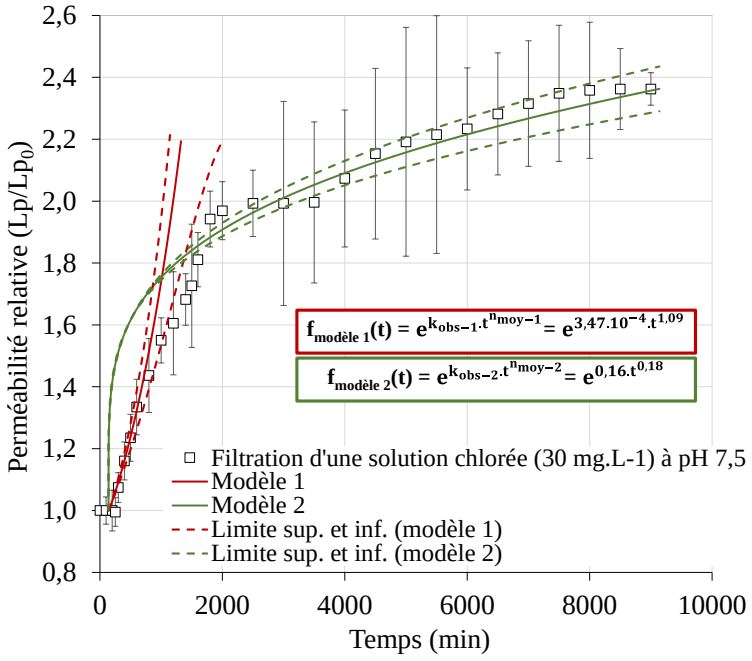


Figure 55 : Modélisation de l'évolution de la perméabilité au cours d'une exposition au chlore à pH 7,5 à partir de l'équation d'Avrami pour une dose d'exposition maximale de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$(les limites supérieures et inférieures des modèles ont été déterminées à partir de l'écart-type relatif à la dispersion des courbes obtenues pour chaque condition d'exposition)

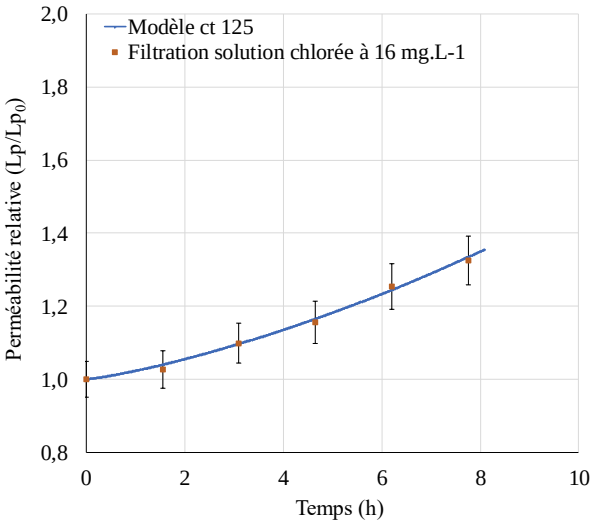
Il est important de noter la présence d'un régime transitoire entre les deux modèles marquant le passage du régime chimique au régime contrôlé par la diffusion du chlore dans la membrane, se produisant dans les conditions d'étude entre 500 et 800 $mgCl_2.h.L^{-1}$ (1000 à 1600 minutes).

La modélisation cinétique présentée montre que le vieillissement des membranes par une exposition au chlore se produit en deux étapes. Dans un premier temps, la PVP présente dans les portions de la membrane les plus accessibles réagit avec les espèces de chlore suivant une réaction de pseudo ordre 1. Pour une exposition plus longue, l'oxydation concerne les zones où la PVP est considérée comme moins accessible et la réaction est donc limitée par la diffusion du chlore au sein du polymère membranaire. Ce dernier modèle est d'un grand intérêt pour la présente étude, car il peut permettre de prédire la perméabilité d'une membrane pour des expositions élevées au chlore.

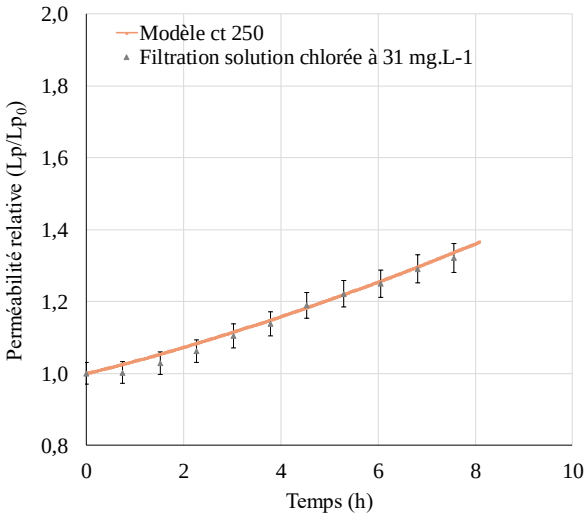
III.3.6 Modélisation du vieillissement avec des concentrations en chlore libre différentes et une durée d'exposition constante

En utilisant le même formalisme que dans la section III.3.5, la modélisation de l'évolution de la perméabilité a été établie pour la filtration de solutions chlorées à différentes concentrations en chlore libre (Figure 56(a à f)). Le Tableau 25 rassemble les couples n et k_{obs} obtenus après modélisation de l'évolution de la perméabilité au cours du vieillissement à pH 7,5 pour les différentes concentrations.

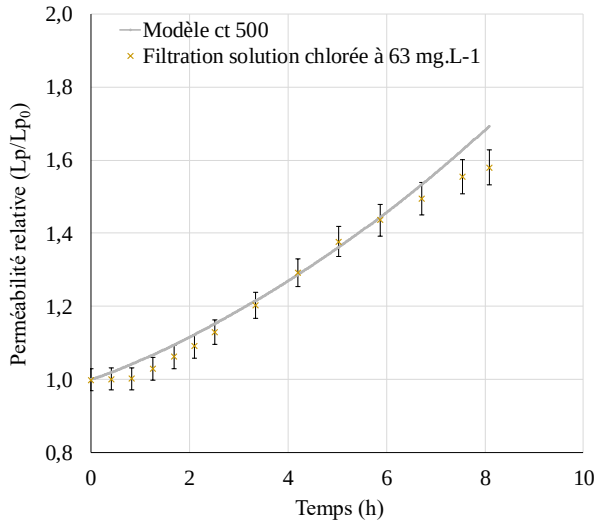
a) n = 1,24 ; k_{obs} = 1,39.10^{-4} min^{-1}



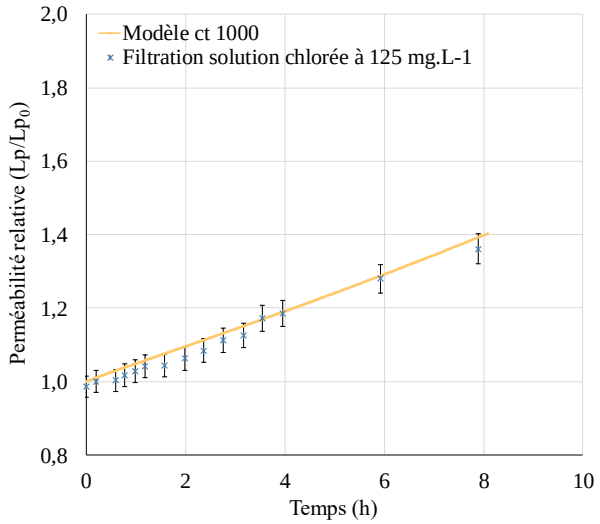
b) n = 1,07 ; k_{obs} = 4,16.10^{-4} min^{-1}



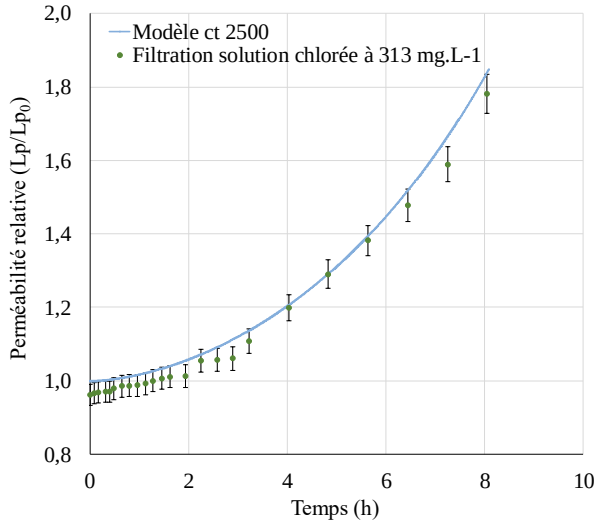
c) n = 1,13 ; k_{obs} = 4,98.10^{-4} min^{-1}



d) n = 0,94 ; k_{obs} = 1,03.10^{-3} min^{-1}



e) n = 1,70 ; k_{obs} = 1,69.10^{-5} min^{-1}



f)
- n_1 = 1,84 ; k_{obs-1} = 6,71.10^{-5} min^{-1}
- n_2 = 0,73 ; k_{obs-2} = 1,63.10^{-2} min^{-1}

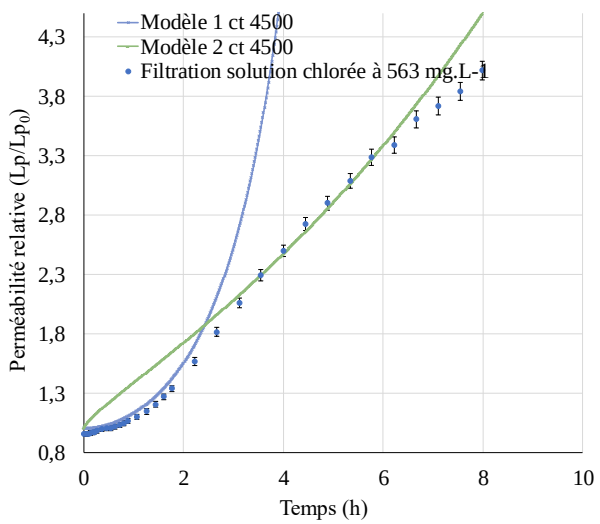


Figure 56 : Modélisation de l'évolution de la perméabilité au cours du vieillissement à pH 7,5 pour des concentrations en chlore libre de 16 $mgCl_2.L^{-1}$ (a), 31 $mgCl_2.L^{-1}$ (b), 63 $mgCl_2.L^{-1}$ (c), 125 $mgCl_2.L^{-1}$ (d), 313 $mgCl_2.L^{-1}$ (e) et 563 $mgCl_2.L^{-1}$ (f) à partir de l'équation d'Avrami pour des doses d'exposition respectives de 125, 250, 500, 1000, 2500 et 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$

Pour les concentrations en chlore comprises entre 16 et 125 $mgCl_2.L^{-1}$, le coefficient n d'Avrami est proche de 1 suggérant un régime chimique. À partir d'une concentration en chlore libre de 313 $mgCl_2.L^{-1}$, n est supérieur à 1, la modélisation est néanmoins toujours satisfaisante. Pour une concentration de 563 $mgCl_2.L^{-1}$, le modèle n'est plus en accord avec les données expérimentales. L'hypothèse, en accord avec la détermination du potentiel zêta (Figure 45) qui peut être émise, est que l'augmentation de la perméabilité n'est pas uniquement due à

l'oxydation de la PVP. Il est nécessaire de prendre en compte la contribution de l'action du chlore sur le PES.

Tableau 25 : Couples n et k_{obs} obtenus après modélisation de l'évolution de la perméabilité au cours du vieillissement à pH 7,5

Concentration en chlore libre constante (30 $mgCl_2.L^{-1}$), durées d'exposition variables (4h10 à 150h)			Concentrations en chlore libre variables (16 à 563 $mgCl_2.L^{-1}$), durée d'exposition constante (8h)				
temps	n_{moy}	k_{obs} (min^{-1})		n		k_{obs} (min^{-1})	
de 4h10 à 33h20	1,09 ± 0,06	(3,47 ± 0,4).10^{-4}	16 $mgCl_2.L^{-1}$	1,24		1,39.10^{-4}	
			31 $mgCl_2.L^{-1}$	1,07		4,16.10^{-4}	
			63 $mgCl_2.L^{-1}$	1,13		4,98.10^{-4}	
			125 $mgCl_2.L^{-1}$	0,94		1,03.10^{-3}	
de 33h20 à 150h	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,01	313 $mgCl_2.L^{-1}$	1,70		1,69.10^{-5}	
			563 $mgCl_2.L^{-1}$	1,84	0,73	6,71.10^{-5}	1,63.10^{-2}

À titre d'exemple, cette approche a été utilisée pour modéliser les données expérimentales rapportées dans la littérature (Figure 57, Figure 58 a et b).

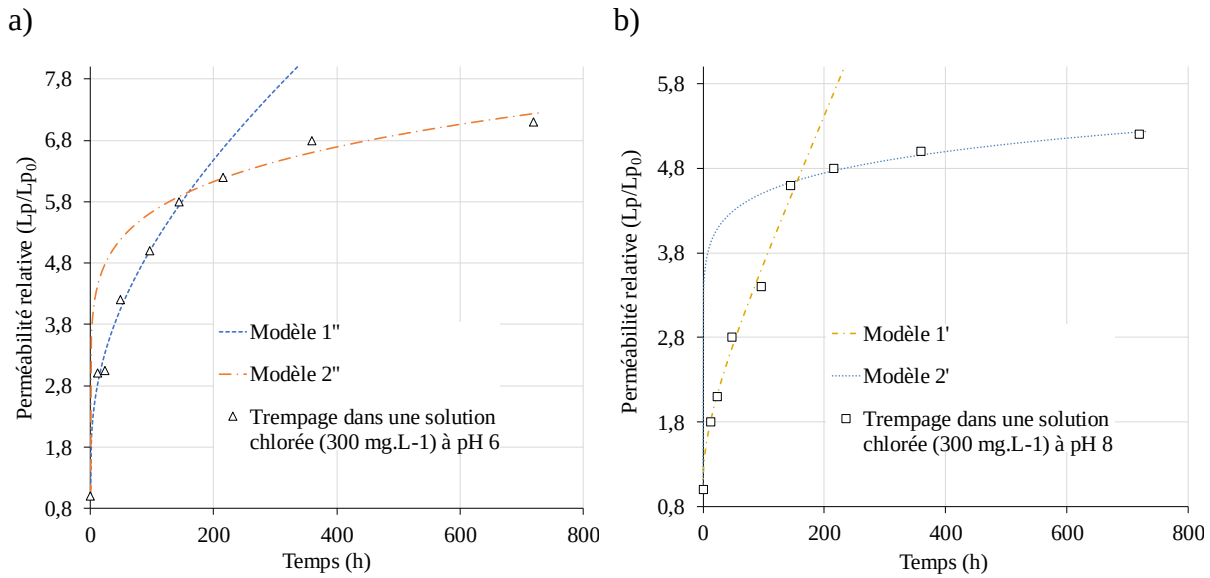


Figure 57 : Modélisation de l'évolution de la perméabilité au cours du vieillissement à pH 6 (a) et pH 8 (b) à partir de l'équation d'Avrami-Erofeev pour une dose d'exposition maximale en chlore de 216000 $mgCl_2.h.L^{-1}$ (données provenant de Zhou et al., 2017)

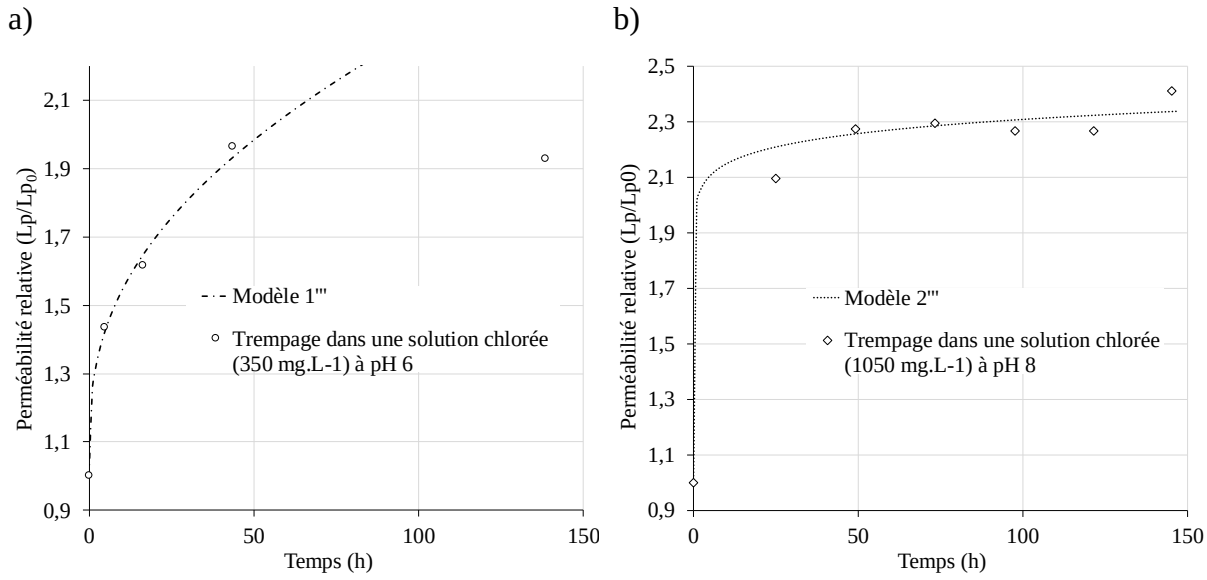


Figure 58 : Modélisation de l'évolution de la perméabilité au cours du vieillissement à partir de l'équation d'Avrami-Erofeev. Données provenant de (a) Pellegrin et al., (2013) et (b) Causserand et al., (2015), respectivement, à pH 6 et 8 pour une exposition maximale en chlore de 52500 et 157500 $mgCl_2.h.L^{-1}$

Les couples n et k_{obs} des différents modèles établis sont résumés dans le Tableau 26. Les concentrations en chlore libre pour ces études étaient au moins dix fois supérieures à celles utilisées dans cette étude. De ce fait, dans ces conditions où le PES subit une dégradation par le chlore, les modèles décrivant l'augmentation de la perméabilité témoigne de la réaction du chlore avec le PES. De plus, tous les paramètres n calculés pour les données de la littérature sont inférieurs à 1, ce qui correspond à des mécanismes contrôlés par la diffusion.

Tableau 26 : Couples n et k_{obs} obtenus après modélisation des données tirées de la littérature à partir de l'équation d'Avrami

		pH	n	k_{obs} (min^{-1})
Zhou *et al*., 2017 [TFC] = 300 $mg.L^{-1}$	Modèle 1'	8	0,38	0,05
	Modèle 2'	8	0,05	1,0
	Modèle 1"	6	0,21	0,27
	Modèle 2"	6	0,07	0,95
Pellegrin *et al*., 2013 [TFC] = 350 $mg.L^{-1}$	Modèle 1'''	6	0,28	0,07
Causserand *et al*., 2015 [TFC] = 1050 $mg.L^{-1}$	Modèle 2'''	8	0,04	0,6

III.4 Conclusions

En conclusion, cette étude utilisant un développement pas à pas a conduit à la proposition d'un modèle cinétique décrivant la dégradation des matériaux membranaires, permettant de mieux comprendre les mécanismes réactionnels dans des milieux hétérogènes.

Premièrement, le suivi de la perméabilité au cours du vieillissement a montré une augmentation en deux étapes, comme de nombreuses études précédemment. La mise en parallèle avec les analyses IR et thermiques a validé les conditions de pH les plus sévères conduisant à des modifications irréversibles des matériaux membranaires. L'accentuation des modifications liée à la présence d'ions ferriques a également été mise en évidence grâce à ces techniques. D'autre part, l'analyse classique par ATR-FTIR a été reliée aux changements de perméabilité. Cela a permis d'établir une corrélation linéaire entre la dégradation de la PVP et l'augmentation de la perméabilité lors de l'exposition au chlore.

Deux nouvelles techniques analytiques peu utilisées pour la caractérisation des matériaux membranaires ont été utilisées afin d'intensifier le diagnostic membranaire. La cartographie IR a révélé la localisation des polymères au sein de la membrane et identifié les sites dégradés par le chlore, ainsi que l'existence de régions moins accessibles à l'oxydation du chlore. L'observation de l'oxydation de la PVP par le chlore donnant lieu à des modifications structurelles majeures a suggéré une réaction topochimique. Le traitement des analyses FTIR par 2DCoS a mis en évidence la séquence de dégradation de la membrane PES/PVP. Ces hypothèses ont conduit à l'utilisation de l'équation et du modèle d'Avrami. Le coefficient moyen d'Avrami n_{moy} et k_{obs}, renseignant sur les régimes cinétiques ont été déterminés. Deux modèles ont été ainsi établis pour décrire l'évolution de la perméabilité au cours d'un exposition au chlore à pH 7,5. Le premier modèle représente un régime chimique tandis que le second exprime un régime contrôlé par la diffusion. Les analyses infrarouges et la 2DCoS ont fourni des indications essentielles sur les étapes du mécanisme de dégradation des polymères membranaires.

Dans les conditions appliquées, la microscopie électronique à balayage, utilisée individuellement n'est pas suffisamment sensible pour observer les modifications de surface des membranes. Par ailleurs l'analyse de porométrie utilisée (liquide-liquide) n'a pas permis de statuer sur une modification de la taille des pores membranaires. Il est en effet possible que l'analyse se basant sur les interactions entre deux liquides non miscibles et le matériau poreux

qu'ils traversent soit erronée à cause de la modification des propriétés de surface telles que l'hydrophilie des membranes.

La pertinence des expériences menées a pu être appréciée suite à l'étude globale sur les modifications des performances et des propriétés physico-chimiques de la membrane A.

Chapitre 4 Étude comparative de l'impact de l'exposition au chlore sur différentes membranes commerciales

Les membranes d'ultrafiltration étudiées dans ce chapitre sont utilisées pour le traitement de l'eau potable en France ou à l'international (cf. Chapitre 2, section II.1.1). Ces membranes organiques contiennent toutes de la PVP. Le but de ce chapitre est d'évaluer l'influence de l'exposition au chlore sur les performances des différentes membranes. En comparant les différentes membranes, la volonté pour Eau de Paris est de déterminer les membranes les plus performantes, c'est-à-dire les membranes pour lesquelles les performances initiales sont les moins dégradées par l'exposition au chlore. D'un point de vue fondamental, l'objectif de ce chapitre a été d'étudier le potentiel lien entre l'oxydation de la PVP et la résistance au colmatage des membranes.

Ce chapitre est composé d'une première partie sur la caractérisation des modifications physico-chimiques subies par les matériaux membranaires et d'une seconde partie sur l'évaluation des performances de filtration (perméabilité, résistance au colmatage et rétention virale) des membranes suite à une exposition au chlore.

IV.1 Étude des modifications physico-chimiques des matériaux membranaires

IV.1.1 Caractérisation des modifications chimiques des matériaux membranaires par ATR-FTIR

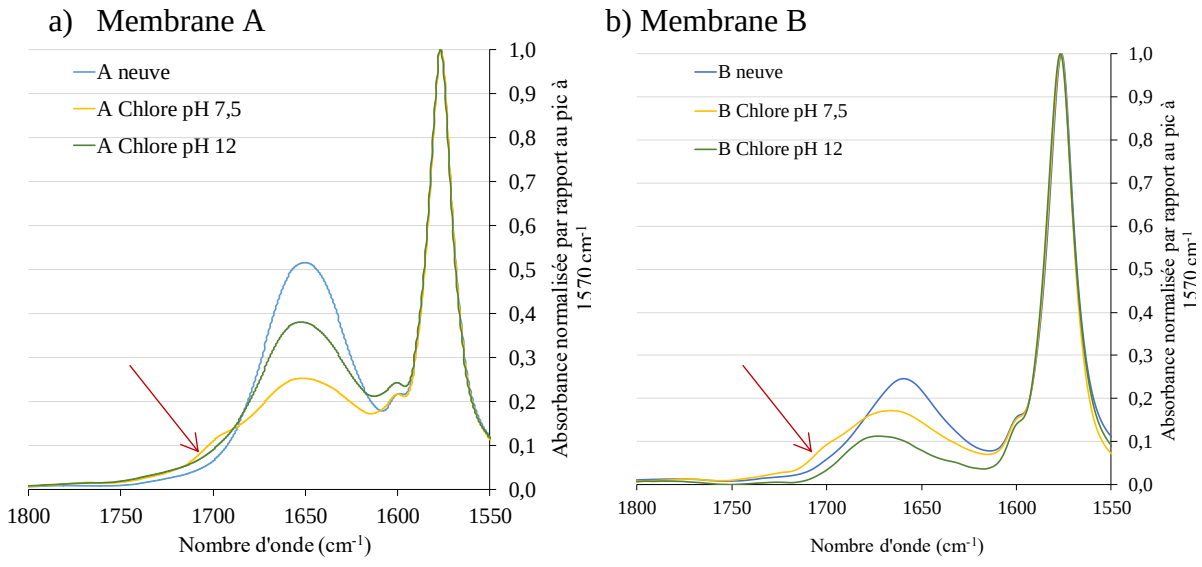
Les spectres IR des différentes membranes commerciales sont présentés sur la Figure 59 (a à e). Pour chaque membrane, le spectre de la membrane neuve (courbe bleue) est utilisé à titre de référence. Les deux autres spectres correspondent aux fibres creuses exposées au chlore (concentration en chlore libre de 30 $mgCl_2.L^{-1}$; Ct final de 4500 à 4700 $mgCl_2.h.L^{-1}$) pour des pH de 7,5 et 12,0. La totalité des spectres IR est reportée en Annexes (Figures 8 à 10). Les spectres sont centrés sur 1650 cm^{-1}, caractéristique de la liaison C=O de la PVP. Pour faciliter la comparaison des spectres, les valeurs d'absorbance ont été normalisées par rapport à la bande d'absorption centrée à 1570 cm^{-1} (vibration caractéristique de la double liaison C=C d'un cycle aromatique) pour les membranes en PES (Figure 59 a et b) et PSU (Figure 59c) et par rapport à 1400 cm^{-1} (vibration de la liaison C-H) pour les membranes en PVDF (Figure 59d et e).

Pour la membrane A, les valeurs des absorbances montrent une diminution de la bande à 1650 cm^{-1} pour les deux conditions d'exposition. En effet, la valeur maximale de l'absorbance

normalisée pour la fibre neuve est de 0,52 tandis que pour les fibres exposées au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0, les valeurs sont respectivement de 0,25 et 0,38. Comme indiqué dans le Tableau 27, l'exposition au chlore conduit à 52 et 27 % de diminution d'absorbance de la bande à 1650 cm^{-1} respectivement à pH 7,5 et pH 12,0.

Pour la membrane B, la valeur de l'absorbance normalisée pour la fibre neuve est de 0,24 tandis que pour les fibres exposées au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0, les valeurs sont respectivement de 0,17 et 0,11. La diminution d'absorbance correspond à 29 et 54% respectivement à pH 7,5 et 12 (Tableau 27). Ainsi contrairement à la membrane A, la membrane B exposée au chlore à pH 12,0 présente une diminution plus importante de l'absorbance à 1650 cm^{-1}. Pour la membrane en PSU, la bande à 1650 cm^{-1} a une valeur de 0,55 pour la membrane neuve. Pour les membranes exposées au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0 les valeurs des absorbances sont analogues et valent respectivement 0,45 et 0,43, correspondant respectivement à une diminution de 18 et 22% (Tableau 27).

Il est intéressant de noter que pour ces trois membranes, les spectres des membranes exposées au chlore à pH 7,5 (Ct=4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$) présentent l'émergence d'une bande à 1700 cm^{-1} caractéristique d'un produit d'oxydation de type succinimide. Comme pour Zhang *et al*. (2017), l'apparition de cette bande n'a pas été observée pour les spectres des membranes exposées au chlore à pH 12,0.



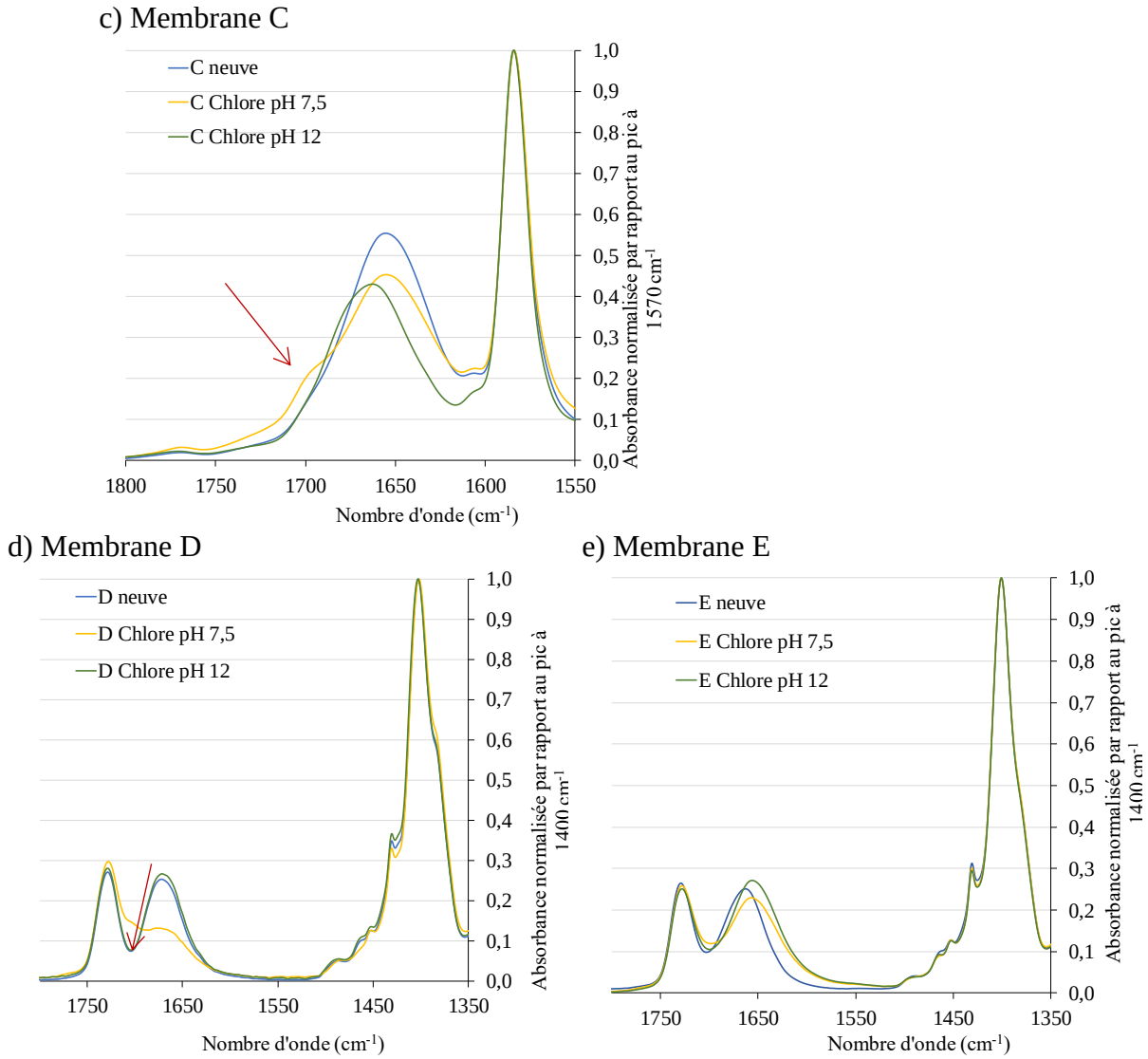


Figure 59 : Spectres FTIR des membranes commerciales non exposées au chlore et exposées au chlore (Ct= 4500 mgCl_2.h.L^{-1}) à pH 7,5 et pH 12,0, centrés dans la région des nombres d'onde d'intérêt des matériaux membranaires

Les membranes neuves D et E ont des spectres identiques dans les nombres d'onde considérés. Le spectre de la membrane D (Figure 59d) exposée au chlore à pH 7,5 témoigne d'une diminution de 48% la PVP (Tableau 27). L'épaulement à 1700 cm^{-1} montre l'apparition de la bande attribuée au succinimide. Les valeurs de l'absorbance normalisée pour les fibres neuve et exposée à pH 12,0 sont identiques et respectivement égales à 0,25 et 0,26. Les spectres de la membrane E (Figure 59e) ne sont pas impactés par l'exposition au chlore. Les valeurs de l'absorbance normalisée de la bande d'absorption à 1650 cm^{-1} sont similaires : 0,25, 0,23, 0,27 respectivement pour la membrane neuve et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12,0.

Les spectres des deux membranes en PVDF présentent une bande à 1727 cm^{-1} qui correspond à la vibration du groupement ester $\nu_{(C=O)}$ d'un copolymère amphiphile. Ce copolymère est

composé d'un bloc hydrophile polyméthacrylate de butyle (20wt%)/méthacrylate d'hydroxyéthyle (5wt%) et d'un bloc hydrophobe polyméthacrylate de méthyle (75wt%). Leurs masses molaires en poids et en nombre valent respectivement 57 000 et 17 000 $g.mol^{-1}$ (Savart, 2013). Cette bande n'est pas impactée par l'exposition au chlore des membranes.

Tableau 27 : Pourcentages de la diminution de l'absorbance relative de la bande d'adsorption à 1650 cm^{-1}caractéristique de la PVP des différentes membranes commerciales par rapport à la membrane neuve (erreur expérimentale estimée à 5%)

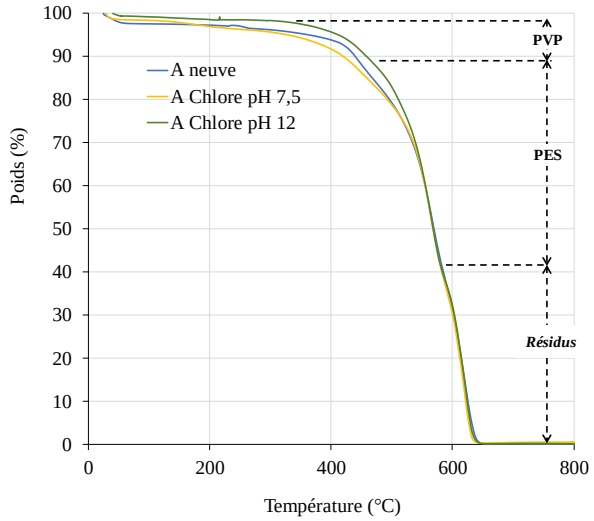
	A	B	C	D	E
Chlore pH 7,5	52%	29%	18%	48%	8%
Chlore pH 12,0	27%	54%	22%	0%	0%

Les analyses ATR-FTIR montrent une diminution significative de la bande d'absorption caractéristique de la PVP pour toutes les membranes exposées au chlore à pH 7,5 sauf pour la membrane E. Pour une exposition de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$, la diminution de la bande d'absorption caractéristique de la PVP s'accompagne de l'émergence d'une bande à une vibration d'élongation de 1700 cm^{-1} caractéristique des liaisons C=O au sein des structures carbonyle du succinimide. L'exposition au chlore des membranes à pH 12,0 entraîne une diminution plus faible de la bande à 1650 cm^{-1}, excepté pour la membrane B pour laquelle la perte du signal de la PVP est plus forte à pH 12,0 (-54%) qu'à pH 7,5 (-29%). Pour les membranes C, l'analyse infrarouge indique que l'impact du chlore est similaire à pH 7,5 et à pH 12,0 avec environ 20% de perte du signal de la PVP. Pour les membranes E, l'exposition au chlore à pH 7,5 ou pH 12,0 n'a pas d'impact visible.

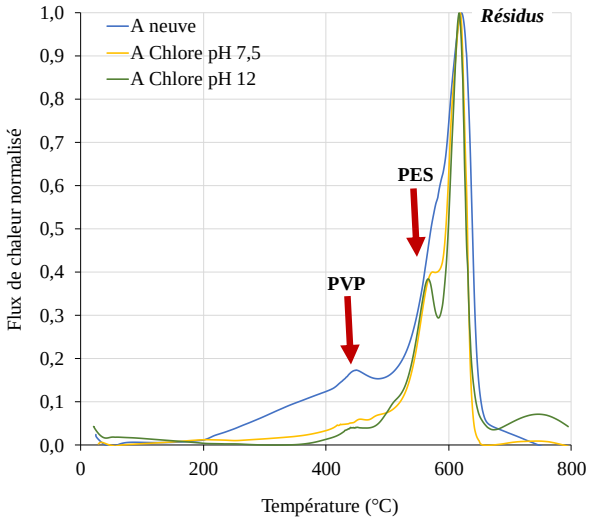
IV.1.2 Caractérisation des modifications chimiques des matériaux membranaires par analyses thermiques par ATG/DSC

Les analyses thermiques sont habituellement utilisées pour la caractérisation de polymères dans l'industrie. Ce paragraphe présente l'utilisation de ces techniques pour la caractérisation des matériaux membranaires. Pour les cinq membranes commerciales étudiées, la Figure 60 (a à j) montre les thermogrammes ATG (Figure 60 a, c, e, g et i) et DSC (Figure 60 b, d, f, h, j) des membranes neuves et exposées au chlore.

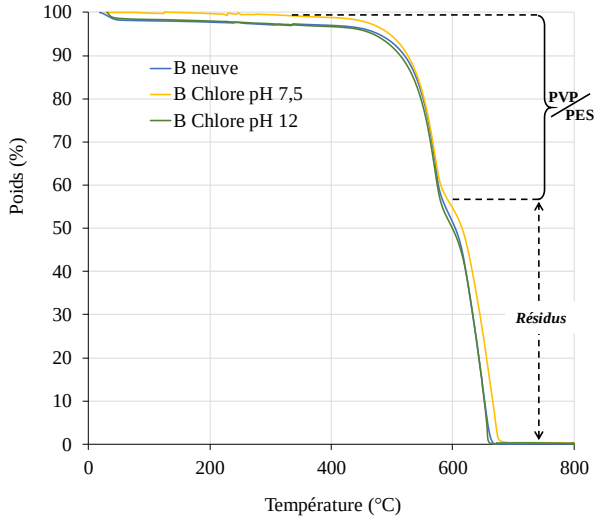
a) ATG – Membrane A



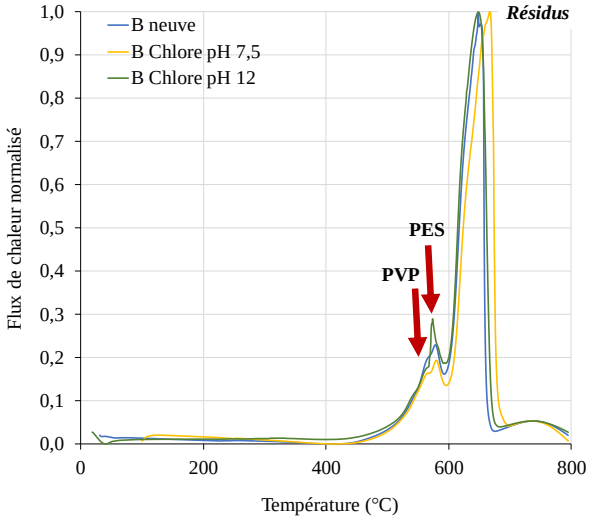
b) DSC – Membrane A



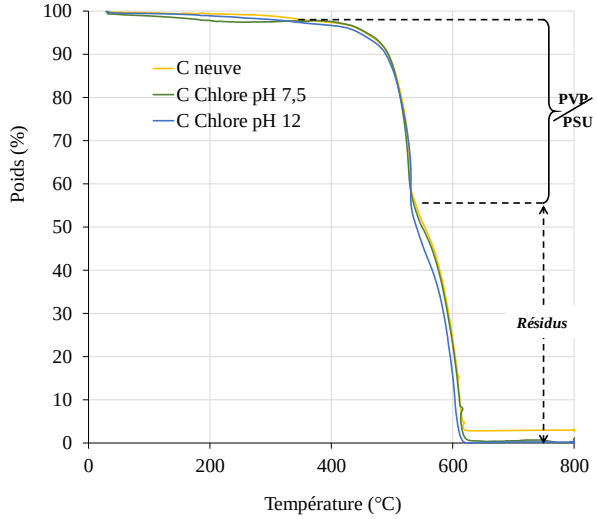
c) ATG – Membrane B



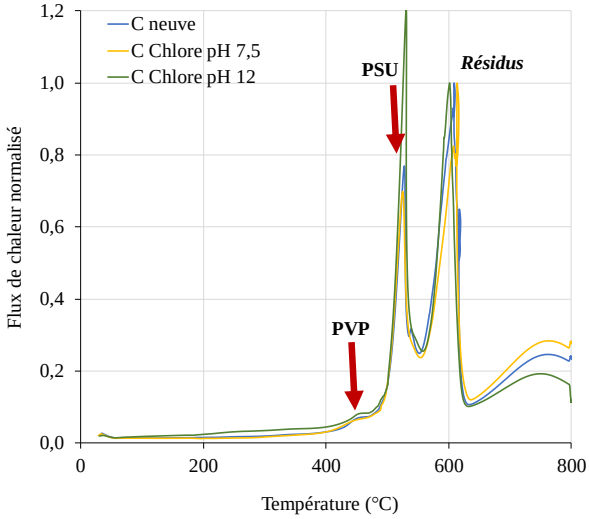
d) DSC – Membrane B



e) ATG – Membrane C



f) DSC – Membrane C



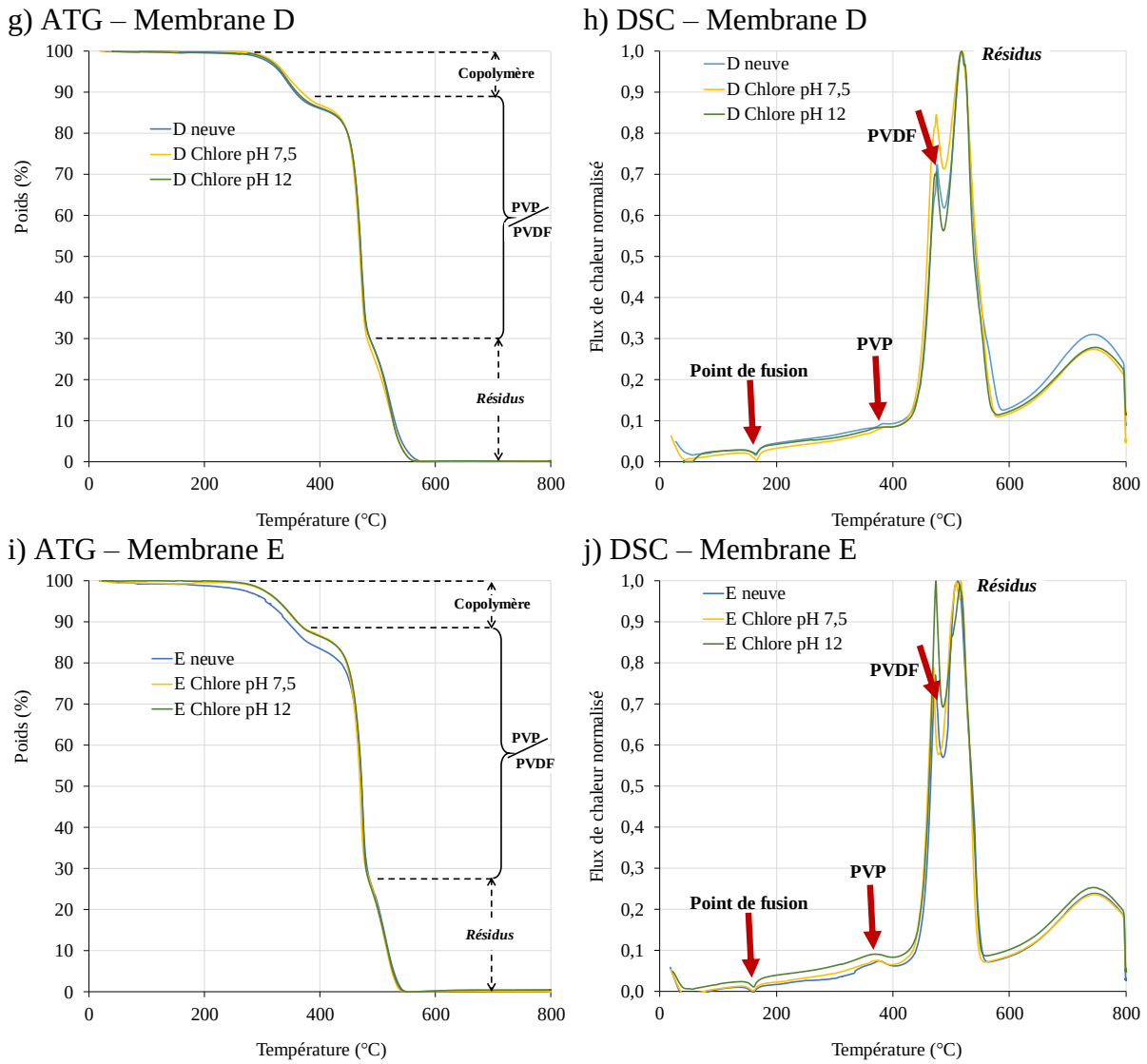


Figure 60 : Thermogrammes ATG et DSC des différentes membranes commerciales ; membrane neuve en bleu, membrane exposée au chlore à pH 7,5 en jaune et membrane exposée au chlore à pH 12,0 en vert pour des expositions maximales de 4500 mgCl_2.h.L^{-1}

De façon générale, les courbes thermogravimétriques ATG permettent de mettre en évidence la présence et les proportions relatives des différents polymères constituant les membranes. Afin de réaliser une analyse plus fine des thermogrammes DSC, l'évolution du flux de chaleur (mW) en fonction de la température (°C) a été normalisé par rapport au flux de chaleur maximum correspondant à la combustion de la membrane observée entre 500 et 700°C suivant la membrane analysée.

La perte de masse lors de l'analyse thermique de la membrane A s'effectue en quatre étapes comme présenté dans le Chapitre 3 (Figure 60a) :

1. Déshydratation de l'échantillon de membrane (0°C à 100°C).
2. Dégradation thermique oxydante de la PVP entre 350°C et 480°C.

3. Dégradation thermique oxydante du PES entre 480°C et 580°C
4. Calcination des résidus de 580°C à 800°C.

Les thermogrammes ATG (Figure 60a) montrent que le point d'inflexion à 480°C lié à la dégradation thermique de la PVP disparait complètement après exposition au chlore (pH 7,5 et 12,0) en accord avec les pertes de PVP observées par spectrophotométrie IR. Le thermogramme DSC (Figure 60b) de la membrane neuve montre un flux de chaleur important entre 200°C – 400°C lié au réarrangement de la structure cristalline de la membrane et un pic à 450°C caractéristique de l'oxydation de la PVP (Haaf *et al*., 1984 ; Bogatyrev *et al*., 2000). Ces flux disparaissent pour les membranes exposées au chlore indiquant un changement structurel des matériaux. Entre 500°C et 700°C le flux de chaleur correspondant à la combustion du matériau membranaire est dédoublé pour la membrane exposée au chlore à pH 12,0 indiquant que le mélange PES/PVP est altéré par l'exposition au chlore.

Les thermogrammes ATG et DSC des deux membranes neuves A et B en PES/PVP sont différents (respectivement Figure 60a ; 2c et 2b ; 2d). Pour la membrane B neuve, le thermogramme ATG montre que les zones de dégradations thermiques de la PVP et du PES sont confondues et comprises entre 380°C et 580°C (Figure 60c). Le thermogramme DSC de la membrane B ne présente pas de flux de chaleur entre 200 et 450°C contrairement à la membrane A. La dégradation thermique de la PVP a lieu à une température plus élevée matérialisée par l'épaulement à 550°C, proche du flux de chaleur du PES à 580°C (Figure 2c). La membrane B possède ainsi une stabilité thermique plus importante que la membrane A qui serait expliquée par une interaction forte de type liaison covalente entre les deux polymères (Savart, 2013). La comparaison des thermogrammes ATG et DSC entre les membranes B neuves et exposées au chlore ne révèle pas de différence significative quelles que soient les conditions d'expositions au chlore, contrairement aux données d'infrarouge.

Pour la membrane C la perte de masse de l'échantillon s'effectue en trois étapes (déshydration, dégradation du mélange PVP/PSU suivi de la calcination des résidus, Figure 60e). Les zones de dégradation thermique de la PVP et du PSU sont confondues sur le thermogramme ATG (Figure 60e) avec deux flux de chaleur distincts, respectivement à 455°C et 530°C (thermogramme DSC Figure 60f). La dégradation thermique du PSU s'achève à 530°C. Les courbes thermogravimétriques ne révèlent pas de différence significative entre la membrane neuve et les membranes exposées au chlore. Les membranes C présentent également des thermogrammes DSC (Figure 60f) similaires quelles que soient les conditions d'exposition au

chlore, avec des flux de chaleur à 450°C et 530°C attribuables respectivement à la PVP et au PSU.

Les membranes D et E ont des courbes thermogravimétriques très similaires qui peuvent être décomposées en quatre zones (Figure 60 g et i). Après la déshydratation du matériau, la dégradation thermique du copolymère amphiphile débute pour une température de 250°C et se termine à 380°C (Savart, 2013), température à laquelle commence la dégradation thermique de la PVP. La dégradation thermique du PVDF a lieu de 400°C à 470°C (Nguyen, 1985 ; Li *et* Kim, 2008). Ainsi les zones de dégradation thermique de la PVP et du PVDF sont confondues en une seule zone de 380°C à 470°C. Les courbes thermogravimétriques montrent que l'exposition au chlore des membranes en PVDF à pH 7,5 ou à pH 12,0 n'a pas d'influence sur les propriétés thermiques des membranes. Les thermogrammes DSC des membranes D et E sont très similaires et sont caractérisés par quatre phénomènes marquants (Figure 60 h et j). Le premier phénomène est la présence du point de fusion du PVDF à 165°C et 160°C respectivement pour la membrane D et pour la membrane E (Xiao *et al*., 2015). La présence du copolymère au sein du matériau membranaire influence la cristallinité du PVDF durant la polymérisation, ce qui a pour conséquence de diminuer sa température de fusion (Savart, 2013). Le deuxième phénomène concerne l'absence d'un flux de chaleur lié à la dégradation thermique du copolymère normalement situé entre 250°C et 380°C (Savart, 2013). Cette absence peut s'expliquer par le fait que la dégradation thermique de la PVP se produit à la même température que celle du copolymère. Le troisième phénomène commun entre les deux membranes, correspond au flux de chaleur de la dégradation thermique de la PVP à 385°C pour la membrane D et à 375°C pour la membrane E. Le quatrième phénomène est la dégradation thermique du PVDF à une température de 475°C qui est finalement suivi par la dégradation des résidus à 520°C (membrane D) et à 515°C (membrane E).

La caractérisation des matériaux membranaires par thermogravimétrie a permis d'identifier les polymères membranaires (copolymère amphiphile pour les membranes en PVDF) et d'étudier leur évolution lors d'une exposition au chlore (PVP). L'analyse thermogravimétrique a permis d'estimer les proportions relatives des polymères au sein des différentes membranes commerciales. Cependant les analyses thermiques ne sont pas suffisamment précises pour confirmer l'impact du chlore sur les polymères au regard de la faible dose d'exposition étudiée.

La partie suivante s'intéresse aux performances des membranes commerciales. De la même manière que dans le Chapitre 3 sur l'étude de la membrane A, les performances des membranes étudiées sont la perméabilité, la résistance au colmatage et la rétention virale.

IV.2 Étude des modifications des performances des membranes

IV.2.1 Modifications des performances hydrauliques : perméabilité

L'histogramme de la Figure 61 permet de comparer les perméabilités initiales des six membranes étudiées dans ce chapitre. La Figure 61 montre que les membranes en PES/PVP sont celles qui ont les perméabilités initiales les plus élevées (875 ± 225 $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ et 855 ± 150 $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ respectivement pour la membrane A et pour la membrane B). La membrane A neuve présente les plus fortes variabilités de perméabilité. La membrane en PSU est la membrane la moins perméable (177 ± 48 $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$) bien qu'elle soit composée de PSU qui est un polymère assez similaire au PES. Les deux membranes en PVDF ont des perméabilités différentes : 607 ± 87 $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ et 327 ± 47 $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$, respectivement pour la membrane D et pour la membrane E, malgré des caractéristiques très similaires (cf. Tableau 10).

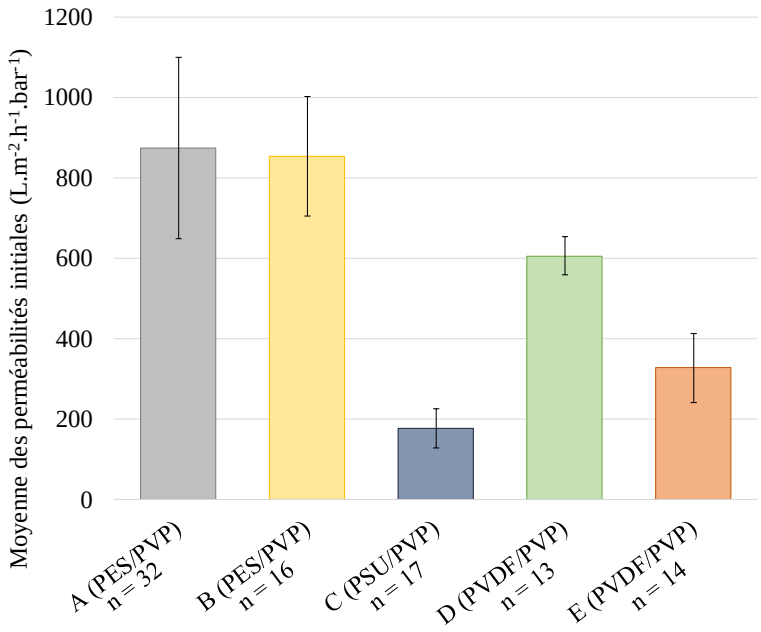


Figure 61 : Comparaison des perméabilités initiales de six membranes commerciales organiques (les barres d'erreur représentent l'écart-type des perméabilités obtenues lors de la filtration d'eau ultra-pure par différentes membranes neuves, T = 20°C)

La Figure 62 compare les évolutions des perméabilités relatives moyennes des cinq membranes durant la filtration de solution de chlore (à 30 et 60 $mgCl_2.L^{-1}$ à pH 7,5) pour des expositions maximales de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$. La filtration de solutions de chlore à 30 et 60 $mgCl_2.L^{-1}$ a montré des évolutions identiques de la perméabilité en fonction de la dose (Chapitre 1, section III.1.1.3). Les résultats montrent une augmentation de la perméabilité en fonction de

l'exposition au chlore pour toutes les membranes. L'augmentation est la plus importante pour la membrane A avec une perméabilité finale 2,5 fois la perméabilité initiale. Les quatre autres membranes ont des perméabilités relatives finales similaires d'environ 1,5 fois la perméabilité initiale. Les profils montrent deux tendances distinctes :

- pour les membranes A et D, l'augmentation est rapide jusqu'à environ 1000 $mgCl_2.h.L^{-1}$ puis la pente diminue pour des doses plus importantes,
- pour les membranes E, B et C l'augmentation est plus continue et presque linéaire avec la dose d'exposition au chlore.

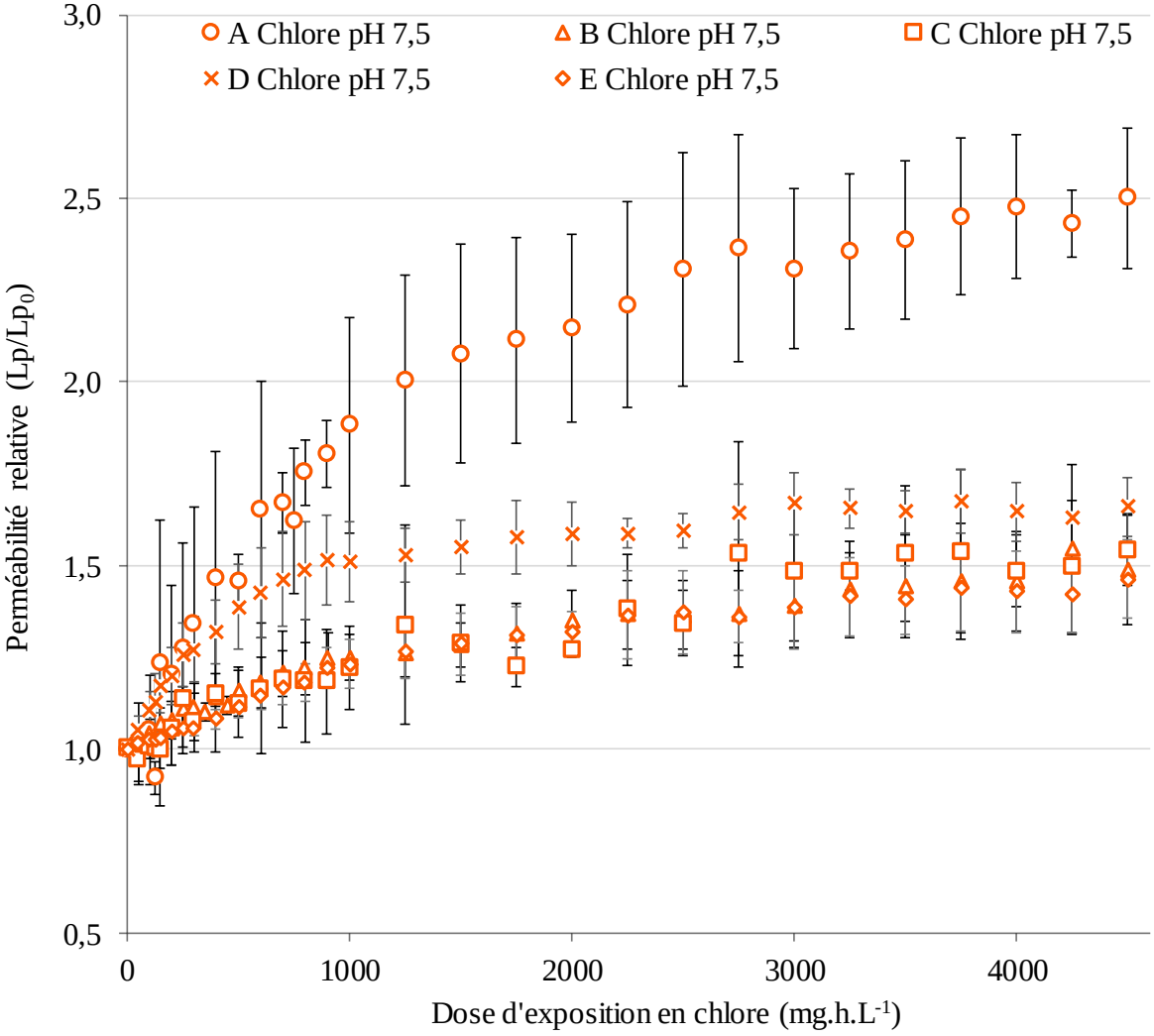


Figure 62 : Evolution des perméabilités relatives de cinq membranes commerciales lors de la filtration de solutions de chlore (à 30 et 60 $mgCl_2.L^{-1}$) à pH 7,5 (nombre de répétitions n par membrane: A (n=5) ; B (n=4); C (n=3); D (n=3); E (n=3).

La Figure 63 compare les évolutions des perméabilités relatives moyennes des cinq membranes durant la filtration de solutions de chlore à pH 12,0 (à 30 et 60 $mgCl_2.L^{-1}$) pour des expositions maximales de 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$. De manière générale, l'évolution des perméabilités relatives

est plus faible à pH 12,0 qu'à pH 7,5 (Figure 63). De nouveau la membrane A se distingue des autres membranes avec une perméabilité finale plus importante soit 1,6 ± 0,3 fois la perméabilité initiale. Pour les autres membranes, la perméabilité finale est seulement de 1,2 ± 0,1 fois la perméabilité initiale. Compte tenu de la dispersion des perméabilités initiales, l'impact du chlore à pH 12,0 sur la membrane C est considéré comme négligeable.

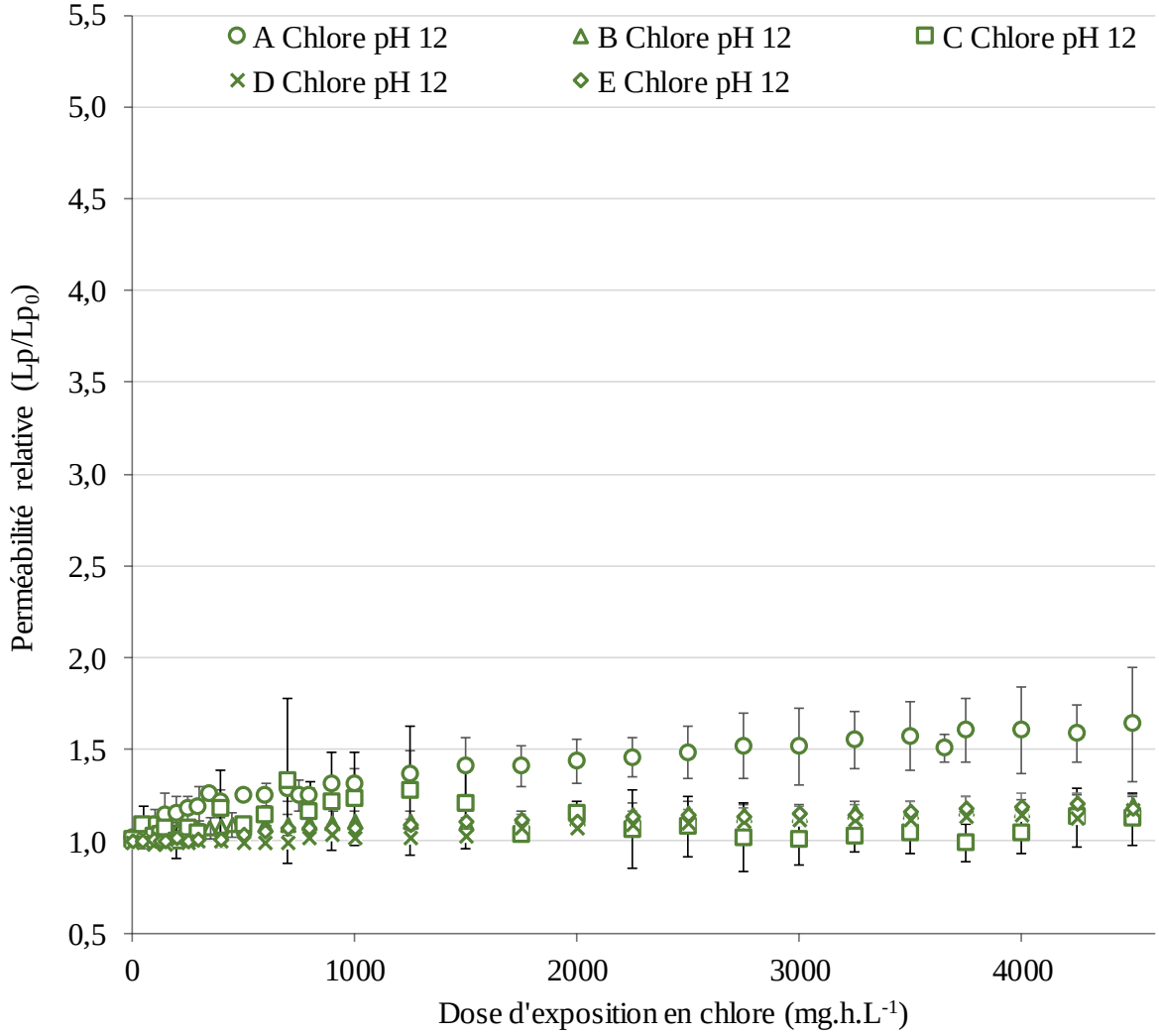


Figure 63 Comparaison de l'évolution des perméabilités relatives lors de la filtration de solutions de chlore (à 30 et 60 mgCl_2.L^{-1}) à pH 12,0 pour cinq membranes commerciales (nombre de répétitions par membrane : A (n=4) ; B (n=4); C (n=3); D (n=3); E (n=3).

La Figure 64 compare l'impact du pH de la solution de chlore sur les perméabilités relatives des différentes membranes après une exposition de 4500 mg Cl_2.h.L^{-1}. Les données montrent que la perméabilité finale est plus faible à pH 12,0 qu'à pH 7,5 pour toutes les membranes. Ces résultats s'expliquent par le pouvoir oxydant plus faible de ClO^- sur les matériaux membranaires à pH 12,0 comparativement au chlore libre actif HOCl présent avec ClO^- à pH 7,5 (pKa $_{HClO/ClO^-}$ = 7,54 à 25°C) (Prulho *et al.*, 2013 ; Touffet, 2015). L'effet plus marqué

généralement observé à pH 7,5 a également été attribué à la génération du radical hydroxyle HO• selon la réaction (Holst, 1954 ; Éq. 2 à Éq. 5). L'impact du chlore est également plus faible à pH basique qu'à pH neutre pour les membranes PVDF/PES alors que le PVDF est sensible chimiquement aux pH élevés (Zhang *et al.*, 2017). Cette observation montre que dans les conditions de l'étude, c'est-à-dire pour de faibles doses de chlore, seul le matériau hydrophile (PVP) est impacté par l'exposition au chlore. Cette hypothèse est confirmée par la caractérisation des matériaux membranaires au moyen des analyses infrarouges et thermiques (IV.1.1). En effet, la membrane A exposée à pH 7,5 présente la plus grande diminution d'absorbance de la bande à 1650 cm^{-1} (Tableau 27) et la plus forte augmentation de perméabilité. Cependant, aucun lien ne peut être établi entre les données IR et l'augmentation de perméabilité pour les quatre autres membranes. Ces quatre membranes présentent à pH 7,5 une augmentation de 50% de perméabilité malgré des valeurs d'absorbance différentes (Tableau 27). Pour une exposition réalisée à pH 12,0, malgré une diminution forte du signal de PVP (54%, Tableau 27), la membrane B présente une augmentation de perméabilité relative similaire aux membranes E, D et C.

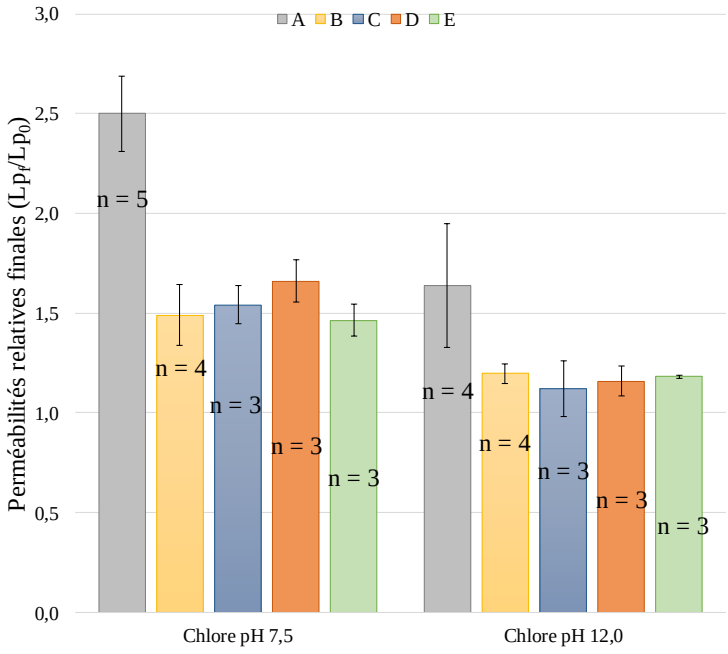


Figure 64 : Perméabilités relatives finales des cinq membranes commerciales après une exposition au chlore libre à pH 7,5 et à pH 12,0

En conclusion, la membrane la plus sensible au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0 en termes de modification de perméabilité est la membrane A en PES/PVP. Cette membrane se différencie des autres membranes étudiées par la présence de sept canaux au sein de chaque fibre creuse. Les quatre autres membranes bien que constituées de matériaux principaux différents,

présentent des évolutions de perméabilité globalement similaires pour les deux valeurs de pH étudiées. Hormis pour la membrane A, aucun lien clair entre l'évolution des matériaux observée par ATG/DSC et FTIR et l'augmentation de perméabilité n'a pu être établi. Ces résultats démontrent de la complexité des phénomènes rencontrés lors du vieillissement membranaire par le chlore et que la formulation des membranes est primordiale au regard de la résistance au chlore.

Afin de compléter cette étude comparative, la partie suivante s'intéresse à l'étude de la sensibilité des membranes neuves et des membranes exposées au chlore vis-à-vis du colmatage par des matières organiques.

IV.2.2 Impact sur la productivité des membranes : colmatage

Dans cette partie, les cinq membranes commerciales neuves et exposées à des solutions chlorées à pH 7,5 et 12,0 ont été testées avec trois solutions de matières organiques : des matières organiques extraites des sources de l'Avre en région parisienne, des acides humiques purifiés Aldrich et un polymère organique anionique AN 911.

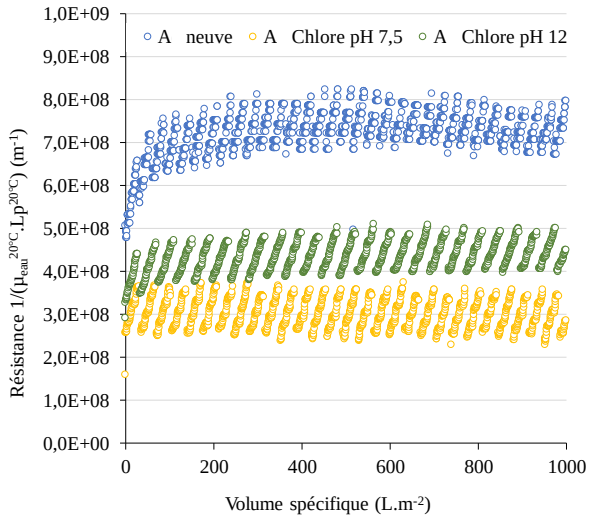
IV.2.2.1 Matières organiques extraites des sources de l'Avre

La Figure 65 (a à e) représente l'évolution de la résistance totale ($R_m + R_c$) des cinq membranes commerciales lors de la filtration de MONs extraites des sources de l'Avre (Dreux, France). Les données expérimentales sont présentées pour l'intervalle 0-1000 $L.m^{-2}$. La totalité des données couvrant l'intervalle 1000-2500 $L.m^{-2}$ est disponible en Annexes (Figures 15 à 19). Une augmentation rapide de la résistance survient en début de filtration pour la plupart des membranes et des conditions de chloration qui peut être attribuée au phénomène de blocage des pores (Brião *et* Tavares, 2012). Cependant, les résistances varient peu sur un même cycle ou entre les cycles lorsque le volume spécifique augmente (augmentation de la résistance négligeable et amplitude pour chaque cycle de l'ordre de 1.10^8 m^{-1} jusqu'à 2500 $L.m^{-2}$ de solution filtrée). Les MONs extraites des sources de l'Avre ont un faible pouvoir colmatant vis-à-vis des membranes testées.

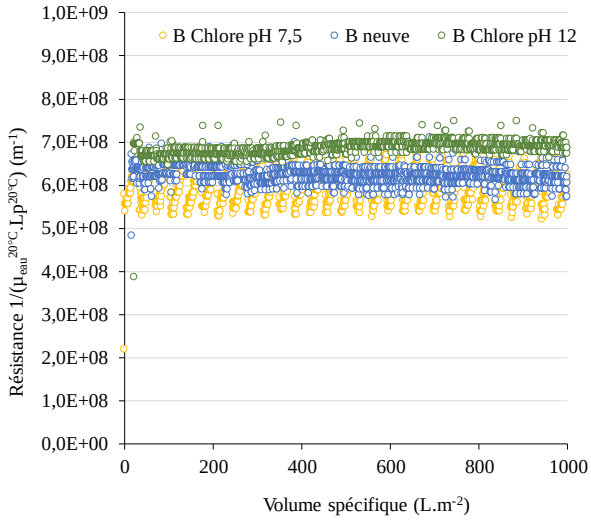
La membrane A ne colmate pas quelles que soient les conditions de vieillissement. Dans ces conditions de filtration, les lavages au chlore n'entrainent pas d'augmentation de la sensibilité au colmatage. Le faible colmatage observé lors de la filtration de la MON n'a pas mis en évidence de différences significatives entre les membranes neuves et chlorées. Ces résultats confirment les performances à court terme de filtration de ces membranes multicanaux. Cependant, il serait intéressant d'évaluer l'influence de l'adsorption de la MON à long terme

sur les performances de filtration. La membrane B présente les plus faibles variations de résistance quelles que soient les conditions de chloration. Les plus fortes augmentations de résistance sont observées pour la membrane C neuve, que ce soit l'augmentation initiale attribuée au blocage de pores ou l'augmentation progressive en fonction du volume spécifique. Pour cette membrane la résistance finale est de 4,6 (±0,4).10^9 m^{-1} à la fin de la filtration. Pour les membranes B et D, les résistances des membranes en cours de filtration sont similaires entre les membranes neuves et les membranes exposées au chlore à pH 7,5 ou 12 (entre 0,9.10^9 et 1,2.10^9 m^{-1} pour les membranes D et entre 5,0.10^8 et 7,0.10^8 m^{-1} pour les membranes B). Seules les membranes E exposées au chlore présentent des résistances légèrement supérieures ((1,2± 0,1).10^9 m^{-1} à pH 7,5 et (1,5± 0,1).10^9 m^{-1} à pH 12,0) à celle de la membrane neuve ((1,0± 0,1).10^9 m^{-1}. Compte tenu du faible caractère colmatant des MONs extraites, il n'est pas possible de conclure sur un effet potentiel de l'exposition au chlore sur le colmatage des membranes par les matières organiques.

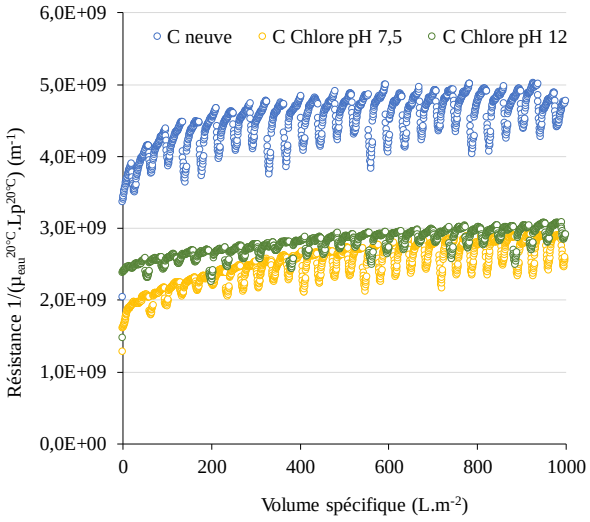
a) Membrane A



b) Membrane B



c) Membrane C



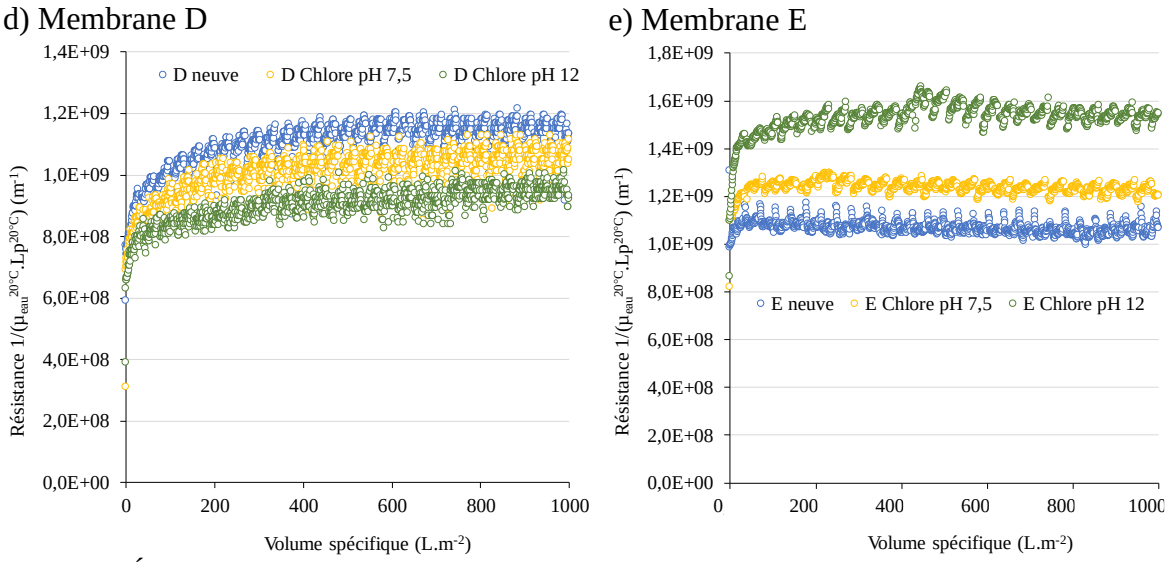


Figure 65 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume spécifique lors de la filtration d'une solution de MONs extraites (COT : 2,5 mg.L^{-1}, matrice de dilution : eau MilliQ, T = 25°C, flux : 100 lmh) pour des membranes neuves et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12,0 (a) membrane A ; (b) membrane B ; (c) membrane C ; (d) membrane D ; (e) membrane E

IV.2.2.2 Acides humiques commerciaux purifiés

La Figure 66 (a à e) présente l'évolution de la résistance pour les membranes commerciales neuves et exposées au chlore lors de la filtration d'une solution d'acides humiques purifiés (AHP).

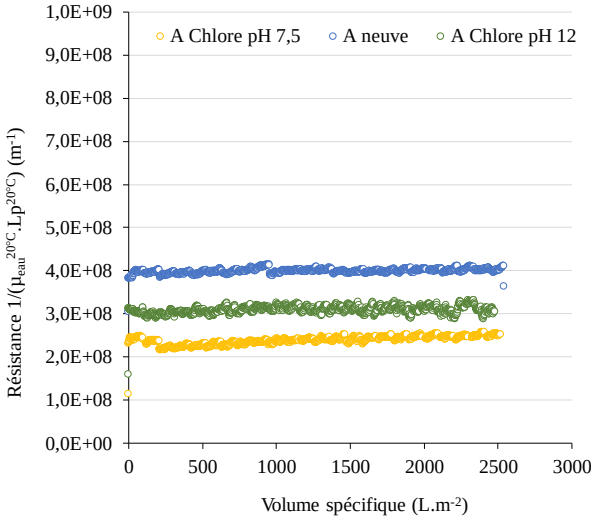
Hormis l'augmentation de la résistance dans les premiers instants de filtration, aucun colmatage n'est observé pour les membranes A (Figure 66a). Les AHP ont ainsi un pouvoir colmatant plus faible que les MONs extraites des sources de l'Avre pour les deux membranes PES/PVP A et B (Figure 66 a et b) ce qui peut s'expliquer par des masses moléculaires plus élevées pour les AHP comparativement aux MONs extraites d'eau souterraine. Le blocage de pores initial est également plus faible avec les AHP qu'avec les MONs extraites (Figure 66 b).

La solution d'AHP a un effet différent pour les membranes C, D et E. Pour les membranes C et E les courbes de résistance pour les membranes exposées au chlore à pH 7,5 montrent une augmentation linéaire de la résistance irréversible. Les pentes initiales des courbes sont de 8,2.10^{7} m^{-1}.h^{-1} pour la membrane C et de 3,2.10^{7} m^{-1}.h^{-1} pour la membrane E. La courbe de résistance pour la membrane C neuve suit la même tendance que pour la membrane exposée au chlore à pH 7,5 mais avec une vitesse de colmatage plus faible et égale à 5,2.10^{7} m^{-1}.h^{-1}. La membrane E neuve et exposée au chlore à pH 7,5 présentent les mêmes vitesses de colmatage égales à 3,0.10^{7} m^{-1}.h^{-1}. Les membranes C et E exposées au chlore à pH 12,0 ne présentent pas de colmatage irréversible significatif dans les conditions expérimentales utilisées.

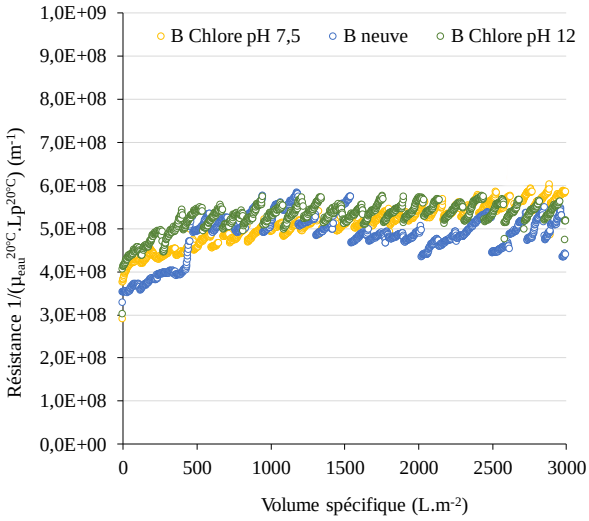
A contrario, pour la membrane D, la membrane exposée au chlore à pH 12,0 présente un colmatage irréversible très important, débutant à partir d'un volume spécifique de 1000 $L.m^{-2}$, avec une vitesse de colmatage de $4{,}9.10^{8}$ $m^{-1}.h^{-1}$. La membrane D neuve et celle exposée au chlore à pH 7,5 présentent des vitesses de colmatage négligeable de $1{,}0.10^{7}$ $m^{-1}.h^{-1}$ et de $7{,}8.10^{6}$ $m^{-1}.h^{-1}$.

Parmi les cinq membranes étudiées, les deux membranes en PES/PVP sont les membranes les moins sujettes au colmatage sans effet d'une exposition préalable au chlore. Les membranes E et C ont une propension plus importante au colmatage mais sans effet significatif du chlore. Seule la membrane D préalablement chlorée à pH 12,0 présente un colmatage beaucoup plus marqué que les membranes D neuve ou chlorée à pH 7,5.

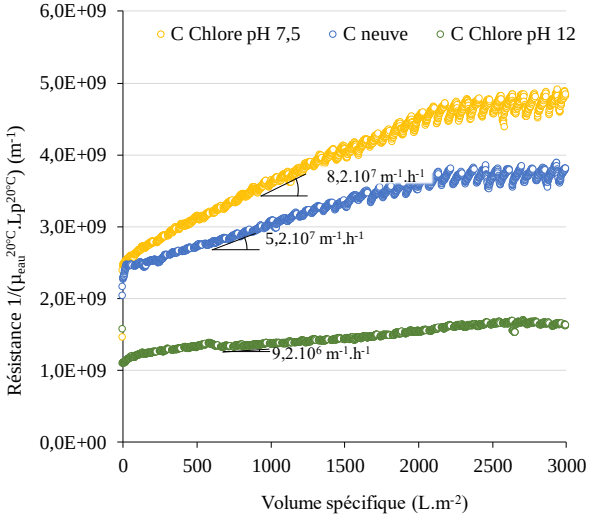
a) Membrane A



b) Membrane B



c) Membrane C



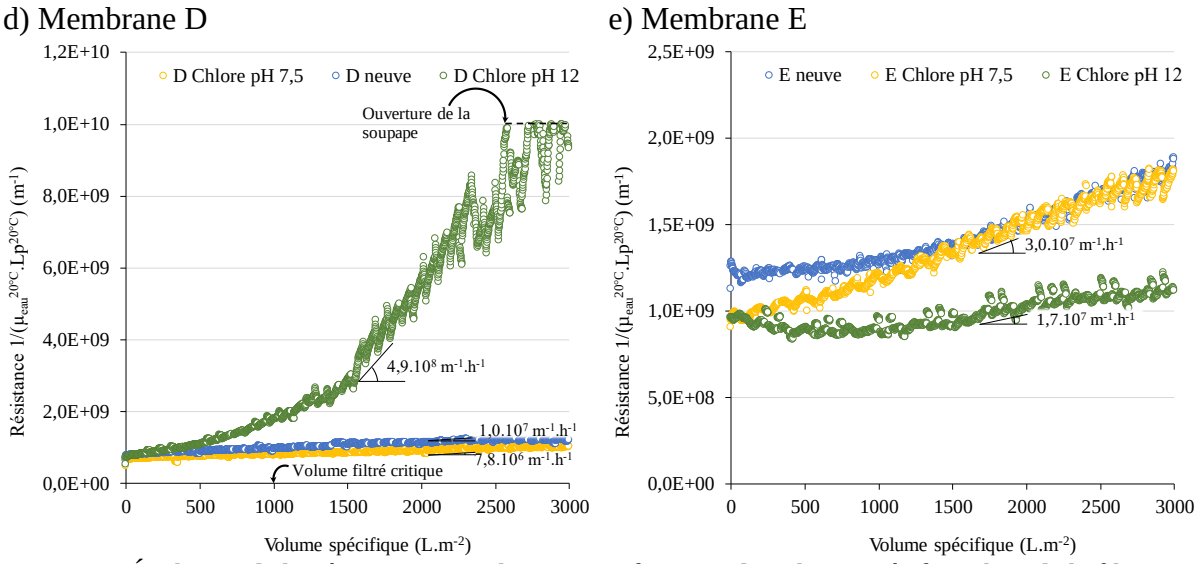


Figure 66 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume spécifique lors de la filtration d'une solution de MONs commerciales purifiées (COT : 2,5 mg.L^{-1}, matrice de dilution : eau du réseau, T = 25°C, flux : 100 lmh) pour des membranes neuves et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12,0 (a) membrane A ; (b) membrane B ; (c) membrane C ; (d) membrane D ; (e) membrane E

IV.2.2.3 Polymère anionique AN911

L'évaluation de la résistance au colmatage a été complétée par la filtration d'une solution de polymère anionique AN911 (Figure 67 a à e). Il est important de noter que les modules membranaires utilisés pour ces filtrations sont les mêmes que ceux utilisés pour le colmatage des AHP. Cependant, ces modules ont été lavés chimiquement après la filtration AHP jusqu'à l'obtention de la perméabilité égale à la valeur avant la filtration de la solution de AHP (cf. Chapitre 1).

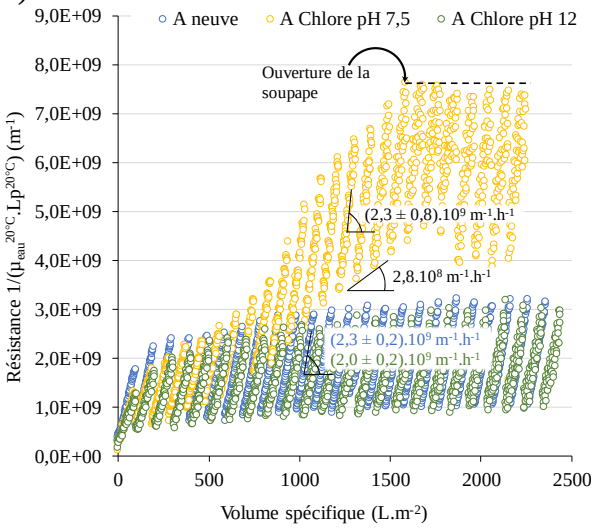
Contrairement aux filtrations de la solution de AHP, les courbes de résistance membranaires pour les membranes A et B permettent d'identifier les cycles de filtration. Les rétrolavages ont une efficacité limitée ne permettant pas un retour aux valeurs initiales de résistance membranaire, en particulier pour la membrane A exposée au chlore à pH 7,5 et la membrane B exposée au chlore à pH 12,0 (Figure 67 a et b). Ces deux membranes exposées au chlore présentent les vitesses de colmatage et les pertes en PVP les plus importantes (IV.1.1). Les vitesses de colmatage irréversible sont de 2,8.10^{8} m^{-1}.h^{-1} pour la membrane A et de 2,7.10^{8} m^{-1}.h^{-1} pour la membrane B. Le colmatage irréversible pour la membrane B survient à partir d'un volume filtré spécifique égal à 550 L.m^{-2}, tandis que pour la membrane A le colmatage irréversible apparait à partir de 291 L.m^{-2}. Les membranes A et B neuves et A exposée au chlore à pH 12,0 ne présentent pas de colmatage irréversible lors de la filtration de la solution de polymère AN911. En revanche la membrane B exposée au chlore à pH 7,5 présente un léger

colmatage irréversible. Ce colmatage irréversible débute à partir d'un volume filtré spécifique de 680 $L.m^{-2}$.

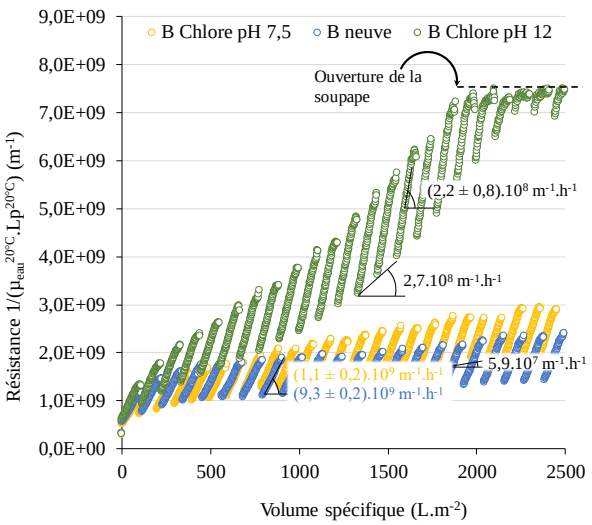
La filtration d'une solution de polymère entraîne des phénomènes de colmatage pour les membranes C et E. Le colmatage irréversible survient dès le début de la filtration. Les rétrolavages sont inefficaces car ils ne permettent pas de recouvrir la résistance initiale. La variation de la résistance est quasiment linéaire jusqu'à la pression maximale fixée à 2,0 bar (intégrité des instruments de mesure). La pression maximale est atteinte entre 200 et 400 $L.m^{-2}$ pour ces deux membranes et les différentes conditions d'exposition au chlore. Pour la membrane C, les membranes exposées au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0 ont les vitesses de colmatage les plus élevées (pente de $2{,}4.10^{9}$ $m^{-1}.h^{-1}$), tandis que pour la membrane E il s'agit de la membrane exposée au chlore à pH 12,0 ($3{,}3.10^{9}$ $m^{-1}.h^{-1}$). Les membranes neuves ont des vitesses de colmatage plus faibles de $1{,}7.10^{8}$ $m^{-1}.h^{-1}$ et $1{,}3.10^{9}$ $m^{-1}.h^{-1}$ respectivement pour la membrane neuve C et la membrane neuve E.

Les membranes D exposées au chlore ont également des vitesses de colmatage irréversible élevées contrairement à la membrane neuve. Les vitesses de colmatage irréversible sont égales à $1{,}6.10^{8}$ $m^{-1}.h^{-1}$ pour la membrane neuve, $9{,}8.10^{8}$ $m^{-1}.h^{-1}$ pour la membrane exposée au chlore à pH 12,0 et $1{,}1.10^{9}$ $m^{-1}.h^{-1}$ pour la membrane exposée au chlore à pH 7,5.

a) Membrane A



b) Membrane B



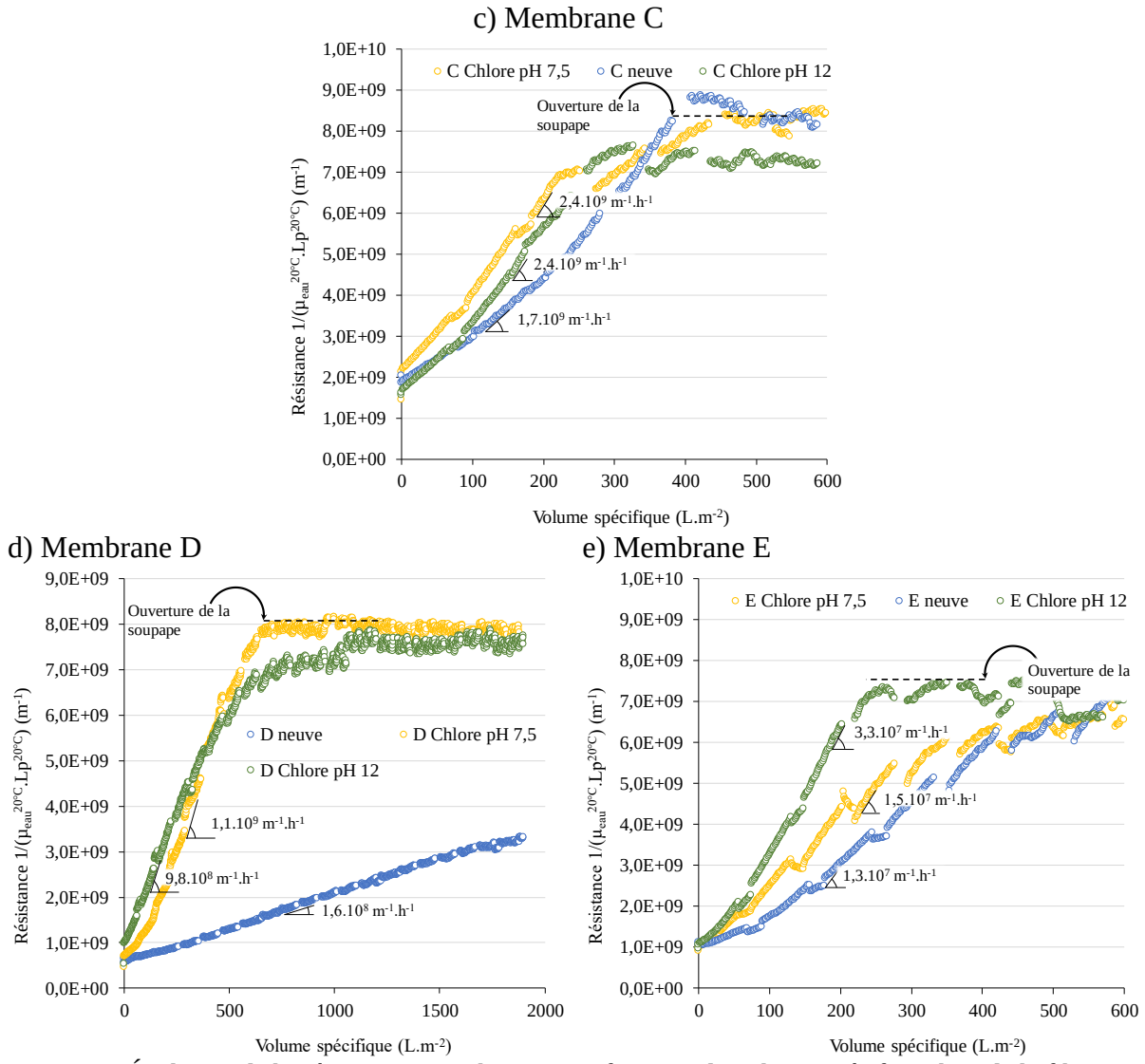


Figure 67 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume spécifique lors de la filtration d'une solution de polymère AN911([AN911] = 2,5 mg.L^{-1}, matrice de dilution : eau MilliQ, T = 25°C, flux : 100 lmh) pour des membranes neuves et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12,0 (a) membrane A ; (b) membrane B ; (c) membrane C ; (d) membrane D ; (e) membrane E

En conclusion, les filtrations de solutions de matières organiques ont montré que les membranes en PES/PVP sont plus résistantes au colmatage que les membranes en PSU/PVP et en PVDF/PVP. Il ressort également de cette étude que les membranes en PES/PVP qui colmatent sont celles qui ont subies la perte en PVP la plus conséquente. Les membranes avec les perméabilités les plus élevées sont ainsi les plus sensibles au colmatage par les matières organiques naturelles en accord avec les résultats de Amy, (2008). Par ailleurs, les membranes en PVDF/PVP semblent être beaucoup plus sensibles au colmatage par le polymère anionique AN 911 que les membranes en PES/PVP quelles que soient les conditions de vieillissement.

La section suivante présente une comparaison des capacités de rétention des cinq membranes commerciales vis-à-vis de suspensions virales. Les cinq membranes commerciales neuves et

exposées au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0 ont été évaluées vis-à-vis de trois types de virus rencontrés dans le milieu hydrique.

IV.2.3 Impact sur la sélectivité des membranes : rétention de suspensions virales

Afin d'évaluer les modifications de performances de sélectivité des membranes commerciales après une exposition au chlore, trois types de virus ont été choisis, les bactériophages MS2 (virus de bactérie), les entérovirus (coxsackievirus B5) et les adénovirus (adenovirus 5) qui sont des virus entériques humains à l'origine de gastroentérites. Les quantités de virus dans les suspensions d'alimentation et dans les perméats, notés N_{alim} et N_{perm} sont déterminées à l'issue d'une RT-qPCR (*Reverse Transcription quantitative Polymerase Chain Reaction*). Les filtrations de virus étant effectuées en triplicat, les quantités de virus correspondent aux quantités moyennes de virus dans les solutions d'alimentation et les perméats pour les trois filtrations. Les solutions d'alimentation sont préparées par dilution d'un concentrat d'un mélange des trois types de virus contenant $10^7 \pm 10^3$ particules pour chaque type de virus. Les concentrations de virus dans les eaux de surface varient de 10^1 à 10^4 virus par litre sachant qu'il existe un risque pour la santé humaine à partir de concentrations en virus inférieures à 1 particule pour 100 L (Shi *et al.*, 2017). Pour les trois types de virus, lorsque le nombre de virus dans l'alimentation (N_0) est inférieure à 4.10^5 virus, l'essai est rejeté et les résultats ne sont pas interprétés. Le LRV est calculé à partir de N_{alim} et $N_{perméat}$ (Éq. 22 : $LRV = \log\left(\frac{N_{alim}}{N_{perm}}\right)$).

À l'issue de la RT-qPCR, la quantité de virus est déterminée dans 10 µL. La limite de quantification (LOQ) par rapport à la PCR pour les MS2 et les entérovirus est de 8 virus par réaction dans 10 µL et de 16 virus par réaction dans 10 µL pour les adénovirus, soit respectivement 80 virus dans 100 µL et 160 virus dans 100 µL. Les étapes de concentration (II.1.3.2.3.1) permettent de réduire le volume du perméat d'environ 500 mL à 100 µL. Ainsi, la LOQ correspond à 80 virus/V_{perm} pour les MS2 et les entérovirus et 160 virus/V_{perm} pour les adénovirus.

Les rendements moyens de récupération des virus lors des étapes de concentration sont de 3% pour les adénovirus, 78% pour les entérovirus et 37% pour les MS2. Les Tableaux 28, 29 et 30 rassemblent les résultats des concentrations en virus dans les perméats et les valeurs de LRV pour les MS2, les entérovirus et les adénovirus, respectivement. Les valeurs indiquées correspondent aux valeurs moyennes et coefficients de variation obtenus sur 3 filtrations pour chaque membrane. La valeur de la LOQ (80 pour les MS2 et les entérovirus et 160 pour les

adénovirus) est utilisée pour le calcul du LRV, lorsque la quantité de virus dans le perméat à l'issue de la PCR est inférieure à la LOQ.

Tableau 28 : Comparaison de la rétention des bactériophages MS2 en fonction de l'exposition des membranes au chlore

A	**Neuve**	**Chlore pH 7,5**	**Chlore pH 12**
N_{alim}	118 178 ± 20 098	119 329 ± 20 294	287 491 ± 135 121
$N_{perméat}$	80	80	80
LRV	>3,2 ± 0,1	>3,2 ± 0,1	>3,5 ± 0,2
B	**Neuve**	**Chlore pH 7,5**	**Chlore pH 12**
N_{alim}	142 968 ± 25 734	136 956 ± 28 761	301 459 ± 141 686
$N_{perméat}$	80	2 146 ± 386	1 250 ± 1 088
LRV	>3,3 ± 0,1	1,8 ± 0,2	2,7 ± 0,9
C	**Neuve**	**Chlore pH 7,5**	**Chlore pH 12**
N_{alim}	429 040 ± 133 002	403 255 ± 133 074	3 231 395 ± 2 068 093
$N_{perméat}$	2 800 ± 2436	209 ± 84	269 ± 261
LRV	2,4 ± 0,5	3,3 ± 0,3	4,2 ± 0,2
D	**Neuve**	**Chlore pH 7,5**	**Chlore pH 12**
N_{alim}	1 068 679 ± 694 641	1 070 394 ± 685 052	403 774 ± 133 245
$N_{perméat}$	80	80	132 ± 69
LRV	>4,0 ± 0,3	>4,0 ± 0,3	3,5 ± 0,4
E	**Neuve**	**Chlore pH 7,5**	**Chlore pH 12**
N_{alim}	206 521 ± 6 196	204 022 ± 6 121	403 785 ± 125 173
$N_{perméat}$	103 ± 29	199 ± 12	80
LRV	3,3 ± 0,1	3,0 ± 0,1	>3,7 ± 0,1

Les résultats des rétentions des bactériophages MS2 pour la membrane A ne permettent pas d'établir de différences significatives entre les trois conditions d'exposition au chlore car le nombre de virus dans le perméat a toujours été inférieur à la LOQ. Ces résultats montrent que l'exposition au chlore à pH 7,5 et pH 12,0 n'a pas d'influence sur les performances de rétention des bactériophages MS2 pour la membrane A. Les membranes neuves A n'ont pas de point isoélectrique (III.2.7) et possèdent un potentiel zêta de -22 mV à pH neutre (7,0 ±0,5 ; Lehir *et al.*, 2018). À pH neutre les MS2 ont une charge globale négative du fait de leur point isoélectrique compris entre 3,1 et 3,9. Ainsi, les phénomènes d'adsorption des particules virales

sur la surface membranaire sont probables contrairement aux répulsions électrostatiques. Par ailleurs, l'épaisseur et la structure particulière de la membrane avec ses multiples canaux font de la membrane un réseau difficile à traverser pour les particules de taille similaire à la taille des pores. Durant la filtration, les phages MS2 se retrouvent probablement bloqués au sein de la membrane (Lehir *et al.*, 2018).

Les performances de rétention des phages MS2 par les membranes B exposées au chlore sont altérées par rapport à la membrane neuve. En effet, les quantités de phage MS2 dans les perméats sont de 2 146 ± 386 et de 1 250 ± 1 088 pour les membranes exposées au chlore à pH 7,5 et 12,0 respectivement, contre une quantité inférieure à la LOQ pour la membrane neuve. Pour les membranes exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12,0 les LRV sont ainsi respectivement de 1,8 ± 0,2 et 2,7 ± 0,9. La diminution de la rétention des phages MS2 par la membrane exposée au chlore à pH 7,5 par rapport à la membrane neuve est plus marquée que pour celle exposée à pH 12,0 étant donné la valeur de l'écart-type. Cette diminution peut s'expliquer aussi bien par les propriétés de la membrane que par les propriétés des phages MS2 dans les conditions de filtration. En effet, les bactériophages MS2 ont un diamètre de 27 nm proche du diamètre de pores de 20 nm des membranes B (Mikel *et al.*, 2016). La réaction du chlore avec la PVP peut s'accompagner d'une augmentation de la taille de pores et d'une modification de la charge de surface (Pellegrin *et al.*, 2015). Il a été montré dans la littérature que les membranes en PES/PVP présentent un point isoélectrique de 2,9 et sont donc chargées négativement à pH neutre (Hanafi *et al.*, 2017). Le point isoélectrique des phages MS2 est compris entre 3,1 et 3,9 (Langlet *et al.*, 2008); ils sont donc également chargés négativement dans les conditions de filtration à pH neutre. L'exposition au chlore et la perte de PVP entraînent une augmentation de la charge négative de surface (Hanafi *et al.*, 2017 ; section III.2.7) et du caractère hydrophobe des membranes qui peut favoriser la rétention des virus par augmentation des répulsions électrostatiques et des phénomènes d'adsorption (caractère hydrophile/hydrophobe) entre virus et membranes (Wu *et al.*, 2017). En conséquence, la diminution de la rétention des bactériophages MS2 observée pour les membranes B exposées au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0 s'expliquerait par une augmentation de la taille des pores liée à la perte de PVP.

Les membranes D ont des rétentions importantes des virus quelles que soient les conditions d'exposition au chlore. La membrane D exposée au chlore à pH 12,0 présente une légère diminution de la rétention des bactériophages MS2 avec une quantité de virus dans le perméat de 132 ± 69. Pour cette membrane en PVDF, la diminution de la rétention des bactériophages MS2 peut s'expliquer par la défluoration de la membrane durant l'exposition au chlore à pH

12,0 (voir Annexes Figure 11). D'après Zhang *et al*., 2017 et Gao *et al*., 2018, la charge de surface des membranes en PVDF/PVP est négative et n'est pas modifiée après une exposition au chlore.

Les résultats de la PCR pour la membrane E en PVDF montrent des quantités de virus dans les perméats et des LRV relativement similaires entre la membrane neuve et la membrane exposée au chlore à pH 12,0. En effet, les quantités de virus dans le perméat sont proches ou égales à la LOQ, contrairement à la membrane E exposée au chlore à pH 7,5. La diminution de la rétention des MS2 pour cette membrane est plus importante. Pour autant, cette réduction de performance reste limitée en accord avec les faibles modifications des propriétés de surface de la membrane (défluoration et réduction de la PVP non significative, charge de surface et intégrité inchangées).

Les membranes en PSU/PVP exposées au chlore montrent des rétentions plus élevées que la membrane neuve. Selon les fournisseurs, la membrane en PSU possède des diamètres de pores de 10 nm c'est-à-dire inférieurs au diamètre des phages MS2. Les plus fortes rétentions des membranes exposées au chlore peuvent s'expliquer par la modification de la charge de surface des membranes en PSU/PVP qui devient plus négative (Zhang *et al*., 2017), augmentant ainsi les répulsions électrostatiques entre les virus et la membrane.

Les entérovirus (coxsackievirus B5) se distinguent des MS2 par leur point isoélectrique compris entre 4,75 et 6,75 (Butler *et al*., 1985), leur taille étant similaire (27 – 30 nm). Ils sont donc faiblement chargés négativement à pH neutre (Michen *et* Graule, 2010). Pour toutes les membranes commerciales testées et quelles que soient les conditions d'exposition au chlore, les quantités virales dans le perméat sont inférieures à la LOQ. Ces résultats ne permettent pas d'établir de différences entre les conditions d'exposition ; les membranes sont efficaces quelle que soit l'exposition au chlore pour l'élimination de ce type de virus dans les conditions expérimentales mises en œuvre.

Tableau 29 : Comparaison de la rétention des entérovirus en fonction de l'exposition des membranes au chlore

A	**Neuve**	**Chlore pH 7,5**	**Chlore pH 12**
N_{alim}	724 741 ± 144 948	700 878 ± 147 184	221 845 ± 24 403
$N_{perméat}$	80	80	80
LRV	>4,0 ± 0,1	>3,9 ± 0,1	>3,4 ± 0,1
B	**Neuve**	**Chlore pH 7,5**	**Chlore pH 12**
N_{alim}	421 312 ± 18 116	345 346 ± 176 126	239 437 ±26 338
$N_{perméat}$	80	80	80
LRV	>3,7 ± 0,2	>3,6 ± 0,3	>3,5 ± 0,1
C	**Neuve**	**Chlore pH 7,5**	**Chlore pH 12**
N_{alim}	457 307 ± 219 507	454 417 ± 222 664	2 562 760 ± 871 338
$N_{perméat}$	80	80	80
LRV	>3,7 ± 0,2	>3,7 ± 0,2	>4,5 ± 0,2
D	**Neuve**	**Chlore pH 7,5**	**Chlore pH 12**
N_{alim}	178 157 ± 12 471	179 997 ± 12 600	315 153 ± 258 425
$N_{perméat}$	80	80	80
LRV	>3,4 ± 0,1	>3,4 ± 0,1	>3,5 ± 0,4
E	**Neuve**	**Chlore pH 7,5**	**Chlore pH 12**
N_{alim}	141 958 ± 78 077	140 524 ± 77 288	314 875 ± 251 900
$N_{perméat}$	80	80	80
LRV	>3,2 ± 0,2	>3,2 ± 0,2	>3,5 ± 0,4

Les adénovirus ont les rendements d'extraction et de concentration les plus faibles (3%) pour leur dénombrement. Les valeurs exploitables pour ces virus concernent seulement les deux membranes en PVDF (Tableau 30). Les adénovirus sont les virus les plus volumineux de l'expérimentation avec un diamètre compris entre 80 et 120 nm, soit plus de trois fois le diamètre de pore des membranes (Nicklin *et al.*, 2005; Kennedy *et* Parks, 2009). Les adénovirus 5 ont un point isoélectrique de 4,5 (Trilisky *et* Lenhoff, 2007). Dans les conditions de l'étude (pH de l'eau d'Evian = 7,2), ils sont donc chargés négativement.

Pour la membrane D, toutes les quantités de virus finales sont inférieures à la limite de quantification. Pour les membranes E, seule celle exposée au chlore à pH 12,0 présente une

quantité de virus supérieure à la LOQ de 767 ± 100. Compte tenu du rendement de concentration, cette diminution de rétention est difficile à interpréter.

Tableau 30 : Comparaison de la rétention des adénovirus en fonction de l'exposition des membranes au chlore

D	**Neuve**	**Chlore pH 7,5**	**Chlore pH 12**
N_{alim}	119 174 ± 8 342	118 600 ± 10 674	141 973 ± 1 420
$N_{perméat}$	160	160	160
LRV	>2,9 ± 0,1	>2,9 ± 0,1	>2,9 ± 0,1
E	**Neuve**	**Chlore pH 7,5**	**Chlore pH 12**
N_{alim}	143 617 ± 4 309	141 973 ± 1 420	143 617 ± 4 309
$N_{perméat}$	160	160	767 ± 100
LRV	>3,0 ± 0,1	>2,9 ± 0,1	2,3 ± 0,1

En conclusion, les résultats présentés dans cette section montrent que :

1- Concernant la perméabilité, la membrane A est la plus impactée par l'exposition au chlore.
2- Les tests de sensibilité au colmatage ont montré que l'augmentation de la résistance des membranes en PES/PVP lors de la filtration de matières organiques est moins importante que pour les membranes en PSU/PVP et PVDF/PVP, bien que l'exposition au chlore rendent ces membranes plus disposées au colmatage.
3- L'exposition au chlore influe sur la sélectivité des membranes vis-à-vis des bactériophages MS2. En fonction de la membrane, la sélectivité est soit inchangée (membrane A), soit améliorée (membrane C) soit dégradée (membranes B, D et E). Vis-à-vis des entérovirus, pour toutes les membranes et quelles que soient les conditions d'exposition au chlore, ce virus est retenu efficacement par filtration membranaire. Enfin l'efficacité de rétention des adénovirus par les membranes d'ultrafiltration n'a pu être évaluée de manière pertinente à cause du faible rendement obtenu au cours de l'analyse.

IV.3 Conclusions

Pour conclure sur cette étude comparative, il est important de noter au premier abord que contrairement à la majorité des études menées sur la dégradation des matériaux membranaires en présence de chlore, toutes les expositions au chlore de cette étude ont été effectuées en filtration continue.

Les analyses ATR-FTIR montrent une diminution de la bande caractéristique de la PVP pour toutes les membranes exposées au chlore à pH 7,5 sauf pour la membrane E. Pour cette condition d'exposition, la diminution de l'absorbance à 1650 cm^{-1} s'accompagne par l'émergence d'une bande d'absorbance à 1700 cm^{-1} caractéristique du succinimide. L'exposition au chlore des membranes à pH 12,0 entraîne une diminution plus faible de l'absorbance à 1650 cm^{-1} excepté pour la membrane B pour laquelle la diminution est plus importante après une exposition au chlore à pH 12,0 qu'à pH 7,5.

La caractérisation par analyse thermique des matériaux membranaires a permis d'identifier les polymères membranaires (copolymère amphiphile pour les membranes en PVDF) et de confirmer le fait que la PVP est le polymère essentiellement fragilisé par l'exposition au chlore. Cependant les analyses thermiques DSC n'ont pas confirmé l'impact du chlore sur les polymères pour toutes les membranes.

Le suivi de la perméabilité durant la simulation de vieillissement au chlore des membranes commerciales a révélé que la membrane la plus sensible à l'exposition au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0, est la membrane A. Cette membrane se différencie des autres membranes étudiées, principalement par la géométrie des fibres creuses à sept canaux. Les quatre autres membranes bien que constituées de matériaux principaux différents, présentent des évolutions de perméabilité similaires.

Ensuite les filtrations de solutions colmatantes à la suite des expositions au chlore ont montré que les membranes en PES/PVP dont la filtration se fait en interne-externe sont plus résistantes aux solutions colmatantes que les membranes en PSU/PVP et PVDF/PVP dont la filtration se fait en externe-interne. Les membranes exposées au chlore sont plus sensibles au colmatage que les membranes neuves. Cette observation est particulièrement visible pour les membranes en PES/PVP.

L'exposition au chlore influe sur la sélectivité des membranes vis-à-vis des bactériophages MS2. Pour la membrane A, la sélectivité de la membrane est inchangée. Pour la membrane C les performances de sélectivité sont améliorées tandis que pour les membranes B, E et D, elles

se détériorent. Pour toutes les membranes et quelles que soient les conditions d'exposition au chlore, les entérovirus sont éliminés efficacement par filtration membranaire.

Les Figures 68 à 71 font le bilan des expériences menées dans ce chapitre. Il résulte de cette étude comparative que la membrane la plus performante est la membrane A. Bien que sa perméabilité soit impactée de façon importante par l'exposition au chlore à pH 7,5 (Figure 68), ses performances en termes de sélectivité ne sont pas impactées, comme l'ont montré les filtrations de solutions virales (Figure 71). Préconiser des nettoyages à pH basique permettrait à cette membrane d'être moins vulnérable en cas d'épisode colmatant très important et de préserver l'agent porogène (PVP) au sein de la membrane (Figure 69).

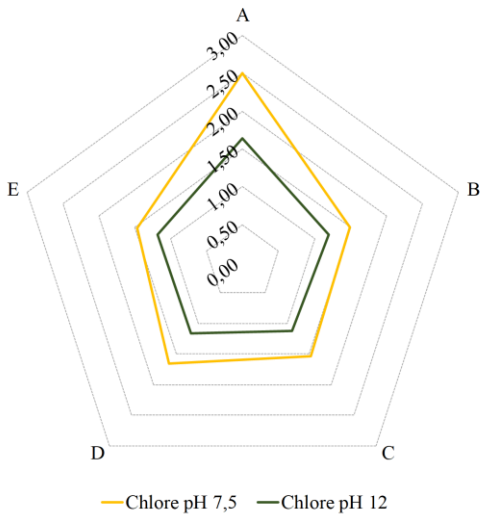


Figure 68 : Augmentation de la perméabilité relative au cours des expositions au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0 pour les cinq membranes commerciales

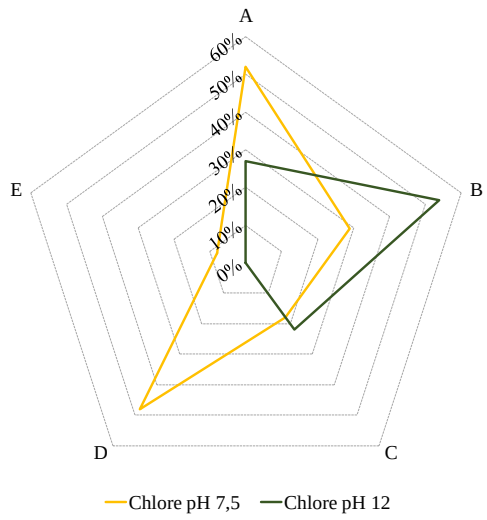


Figure 69 : Diminution du signal de PVP (FTIR) suite aux expositions au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0, pour les différentes membranes

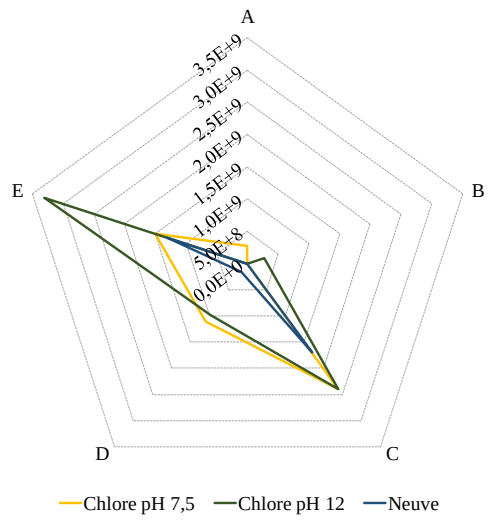


Figure 70 : Vitesses de colmatage irréversible lors de la filtration du polymère anionique AN 911 pour les différentes membranes commerciales

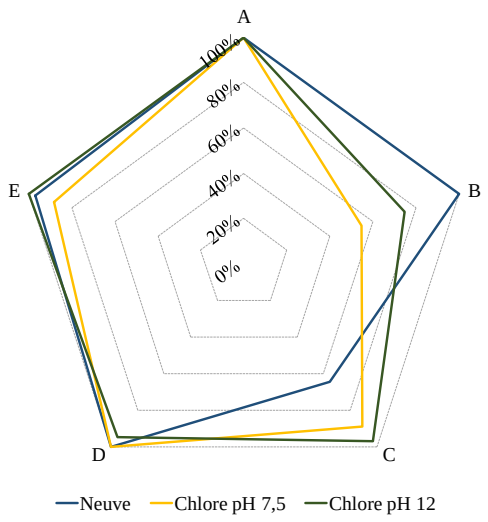


Figure 71 : Proportions de rétention virale des MS2 par rapport au LRV max observable, pour les cinq membranes commerciales

Chapitre 5 Évaluation de l'élimination de composés organiques polaires

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet européen Water JPI PROMOTE dont l'objectif est d'étudier la vulnérabilité des ressources en eaux et de la production d'eau potable vis-à-vis de composés organiques polaires émergents et peu biodégradables. Ces composés ont reçu en anglais l'acronyme PMOC pour *Persistent Mobile Organic Chemicals*. Une première étape de screening à partir des bases de données issues de REACH a permis d'identifier plus de 700 composés présentant ces propriétés (Schulze *et al*., 2018). Les PMOCs sont largement utilisés au niveau industriel et domestique, et sont susceptibles de migrer rapidement dans les eaux de surface et les eaux souterraines. Des premières analyses non ciblées par couplage LC/HRMS (*Liquid Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry*) en mode HILIC (*Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography*) ont conduit à l'identification de certains de ces composés dans des ressources en eau et dans l'eau potable (Zahn *et al*., 2019).

Dans le contexte d'une production d'eau potable par le procédé CAP-UF, il est probable que ces composés ne soient que faiblement éliminés. En effet aux pH des eaux naturelles et potables (~pH 7,7), ces composés sont pour la plupart, chargés et sont donc susceptibles de présenter une faible adsorption par le charbon actif. De plus, leur faible poids moléculaire (< 250 $g.mol^{-1}$) ne permet pas une rétention par les membranes UF. Ce dernier chapitre de résultats porte donc sur la vulnérabilité du procédé CAP-UF vis-à-vis de l'élimination de ces micropolluants émergents.

La première partie porte sur l'efficacité d'élimination des PMOCs par adsorption sur charbon actif en poudre (CAP). La seconde partie considère l'élimination des PMOCs par filtration sur des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse. Dans le cadre de cette étude vingt-deux molécules ont été sélectionnées par rapport à leur fréquente occurrence dans les échantillons récoltés dans le cadre du projet européen Water JPI PROMOTE.

V.1 Élimination des PMOCs par adsorption sur CAP

V.1.1 Évaluation de la rétention des PMOCs en mélange par adsorption sur CAP

L'adsorption des PMOCs sur CAP a été testée avec le charbon Chemviron Carbon Pulsorb RD 90. Des concentrations en CAP de 0 à 100 $mg.L^{-1}$ ont été appliquées à une solution de PMOCs en mélange à 10^{-6} $mol.L^{-1}$ dans l'eau du réseau (pH 7,7). Les solutions ont été analysées par LC/HRMS après un temps de contact de 24 heures et après filtration sur filtre seringue 0,45 µm pour éliminer le charbon actif.

La Figure 72(a et b) présente l'évolution de la concentration relative à l'équilibre (24 h) C/C_0 en fonction des doses de CAP pour les composés détectés en mode négatif et en mode positif, respectivement.

Les résultats confirment que certains composés azotés comme le Ɛ-caprolactame, l'1-adamantylamine et le chlorure de benzyltriméthyl-ammonium détectés en mode positif (Figure 73) et des sulfonates très polaires (pKa les plus négatifs et polarisabilité la plus faible (Tableau 31)) comme l'acide trifluoro-méthane-sulfonique et le méthyl sulfate de sodium détectés en mode négatif (Figure 72) ne présentent aucune adsorption significative dans les conditions de l'essai. En effet, la polarité augmente quand la polarisabilité diminue (Bonardet *et* Fraissard, 2003). À l'inverse, les composés facilement adsorbés présentent des structures hydrophobes de type aromatique comme l'acide naphtalène-1-sulfonique, le 4,4-sulfonyldiphénol et l'acide p-toluène-sulfonique (Figure 72).

Afin d'identifier le lien entre l'efficacité d'adsorption sur le CAP et les propriétés physico-chimiques des PMOCS (Tableau 31), un test de corrélation de Pearson a été effectué pour une dose de 15 $mg.L^{-1}$ de CAP. L'hypothèse H_0 est qu'il n'y a pas de relation entre le taux de rétention des PMOCs et les propriétés physico-chimiques des PMOCs. L'hypothèse H_1 est qu'il existe une relation entre le taux de rétention des PMOCs et les propriétés physico-chimiques des PMOCs. Avec un degré de liberté de 16, la valeur critique du coefficient de Pearson donnée par la table de Student en prenant un risque α = 5%, est de 1,746. Du fait des fortes concentrations utilisées dans cette étude, la dose de 15 $mg.L^{-1}$ est la plus adéquate pour différencier le comportement des différentes molécules vis-à-vis de l'adsorption. Le Tableau 32 reporte les valeurs des coefficients de corrélation de Pearson et les p-values associées.

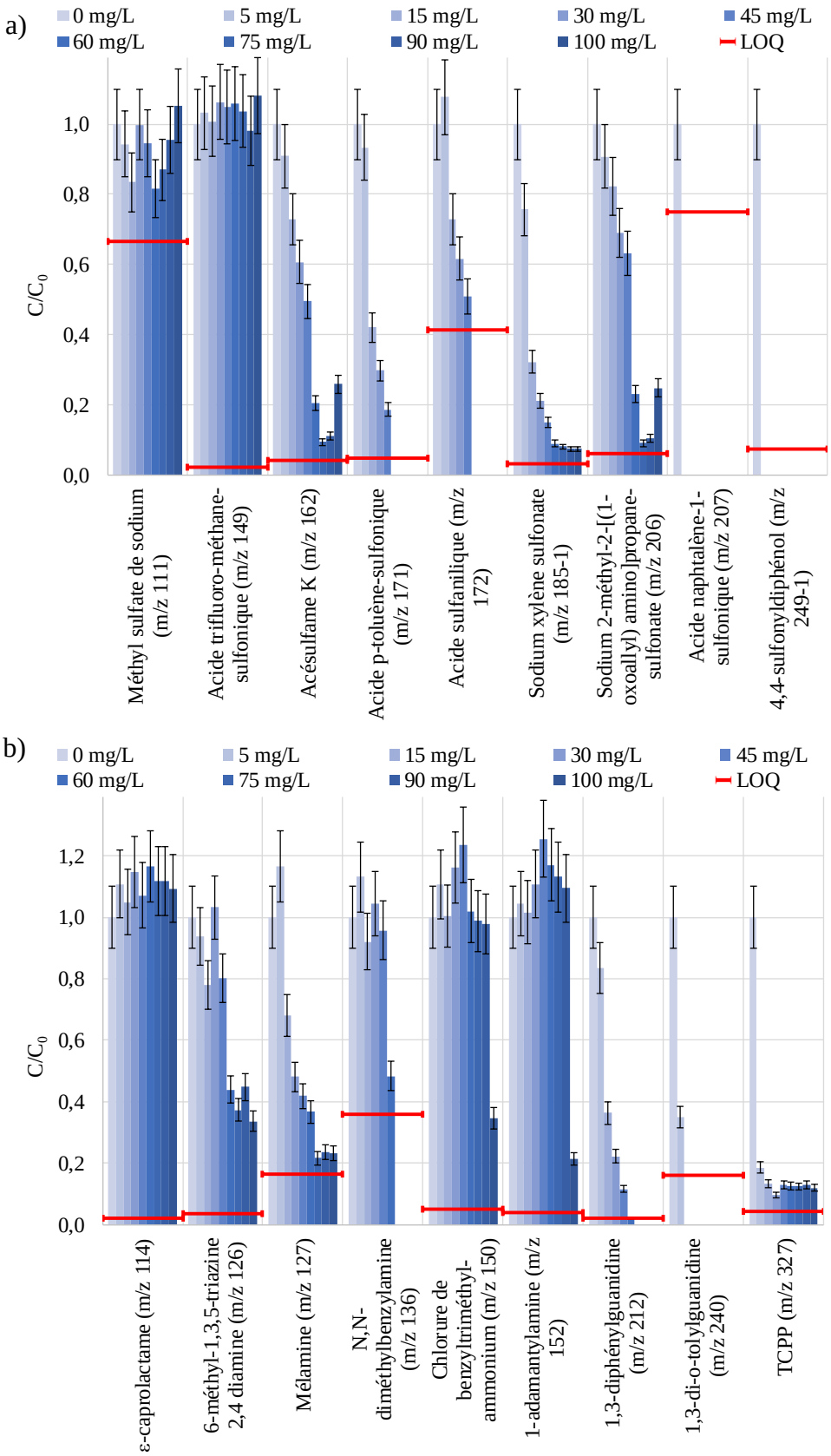


Figure 72 : Adsorption en mélange des PMOCs détectés en mode négatif (a) et positif (b) en fonction de la dose de CAP. La LOQ pour chaque PMOC est représenté par un segment rouge (C_0 = 10^{-6} mol.L^{-1}, matrice : eau du réseau, T=20°C, pH 7,7, agitation : 24h).

Tableau 31 : Propriétés physico-chimiques des PMOCs

PMOC	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Log K_{ow}	Log D à pH 8	pKa	Polarisabilité ($Å^3$)	Projection du rayon minimum (Å)
1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240)	239,32	3,79	2,35	10,06	28,3	4,96
1,3-diphénylguanidine (m/z 212)	211,26	2,76	1,35	9,97	24,77	4,55
1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane (m/z 113)	112,176	-0,13	-1,9	9,76	13,38	3,47
1-adamantylamine (m/z 152)	151,25	1,47	-1,08	10,71	18,5	3,75
4,4-sulfonyldiphénol (m/z 249-1)	250,27	2,32	1,41	7,42	25,6	4,39
6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126)	125,13	0,23	-0,06	7,18	11,76	4,14
Acésulfame K (m/z162)	201,242	-0,69	-3,06	2,00	13,29	3,80
Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique (m/z185-2)	186,23	2,18	-0,2	-1,94	18,4	4,05
Acide 3,5-ditertbutyl-salicylique (m/z 249-2)	250,338	5,07	1,55	2,76	27,83	5,29
Acide naphtalène-1-sulfonique (m/z 207)	208,231	2,14	-0,23	-1,77	22,4	4,29
Acide p-toluène-sulfonique (m/z 171)	172,198	1,67	-0,71	-2,14	16,71	3,58
Acide sulfanilique (m/z 172)	173,19	0,1	-2,05	3,27	16,1	3,87
Acide trifluoro-méthane-sulfonique (m/z 149)	150,08	1,15	-1,23	-3,43	7,58	3,12
Amétryne (m/z 228)	227,33	2,6	2,57	6,74	24,06	5,16
Chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (m/z 150)	185,69	-2,25	-2,25	-	19,2	3,67
Ɛ-caprolactame (m/z 114)	113,16	0,31	-0,02	14,99	12,27	3,92
Mélamine (m/z 127)	126,12	-1,37	-1,2	5,00	13,2	4,00
Méthyl sulfate de sodium (m/z 111)	134,081	-0,46	-2,84	-2,37	8,11	2,87
N,N-diméthylbenzylamine (m/z 136)	135,21	1,91	0,96	8,90	17,5	3,59
Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) amino]propane-sulfonate (m/z 206)	229,226	-1,39	-2,71	0,96	19,22	4,19
Sodium xylène sulfonate (m/z 185-1)	208,21	2,18	-0,2	-1,95	18,37	4,04
TCPP (mz327)	327,563	3,36	3,36	-	28,46	5,19

Note : Les molécules en vert présentent une forte adsorption, contrairement aux molécules en rouge qui ne présentent aucune adsorption sur le CAP testé. Données calculées via Chemaxon.

Tableau 32 : Test de corrélation de Pearson entre le rendement d'adsorption en mélange des PMOCS et leurs propriétés physico-chimiques pour une concentration en CAP de 15 mg.L^{-1}dans l'eau du réseau

	Coefficient de corrélation de Pearson	p-value	Valeur observée	H_0
Masse molaire (g.mol^{-1})	0,72	7,84.10^{-4}	4,13 > 1,746	rejetée
Log K_{ow}	0,69	1,44.10^{-3}	3,84 > 1,746	rejetée
Log D à pH 8	0,68	1,98.10^{-3}	3,69 > 1,746	rejetée
Polarisabilité (Å^3)	0,75	3,11.10^{-4}	4,58 > 1,746	rejetée
Projection du rayon minimum (Å)	0,74	4,37.10^{-4}	4,41 > 1,746	rejetée

Le test de Pearson montre qu'il existe des corrélations linéaires positives entre l'adsorption des PMOCs et la masse molaire, leur Log K_{ow}, le Log D à pH 8, la polarisabilité et la projection du rayon minimum. Ces corrélations peuvent être considérées comme fortes et significatives car le coefficient de Pearson est supérieur à 0,50 et la p-value inférieure à 5,0.10^{-2}. Li *et al*., (2002) ont montré que pour des molécules aromatiques, l'adsorption des molécules sur charbon actif est influencée par la polarisabilité. Ainsi pour des molécules de tailles similaires, plus la molécule est polarisable, mieux elle est adsorbée. Par conséquent, l'adsorption des PMOCs sur CAP dans l'eau du réseau, sera plus importante pour des composés hydrophobes (Löwenberg *et al*., 2014) avec une masse molaire, une polarisabilité et une projection du rayon minimum élevées. Pour confirmer cette tendance un second test de Pearson avec la même hypothèse H_0 a été effectué pour une dose de CAP de 5 mg.L^{-1} qui correspond à une dose classique utilisée sur site de production d'eau potable. Les valeurs obtenues sont similaires et conduisent aux mêmes conclusions que précédemment (Tableau 33).

Tableau 33 : Test de corrélation entre le rendement d'adsorption en mélange des PMOCS et leurs propriétés physico-chimiques pour une concentration en CAP de 5 mg.L^{-1}dans l'eau du réseau

	Coefficient de corrélation de Pearson	p-value	Valeur observée	H_0
Masse molaire (g.mol^{-1})	0,73	5,99.10^{-4}	4,26 > 1,746	rejetée
Log K_{ow}	0,61	7,57.10^{-3}	3,05 > 1,746	rejetée
Log D à pH 8	0,61	7,38.10^{-3}	3,07 > 1,746	rejetée
Polarisabilité (Å^3)	0,72	7,25.10^{-4}	4,17 > 1,746	rejetée
Projection du rayon minimum (Å)	0,68	1,99.10^{-3}	3,69 > 1,746	rejetée

Ces premiers essais d'adsorption soulignent que certains PMOCs ne sont pas adsorbés sur CAP quelle que soit la dose. D'autres PMOCs sont éliminés mais pour des doses très élevées (>20 mg.L^{-1}) tandis que des PMOCs présentant des structures hydrophobes comme un noyau naphtalène sont adsorbés totalement pour de faibles doses de quelques mg L^{-1}. Afin d'étudier

plus précisément les mécanismes d'adsorption des PMOCs et de modéliser les isothermes, des tests d'adsorption ont été réalisés avec neuf PMOC pris individuellement.

V.1.2 Évaluation de l'adsorption individuelle de neuf PMOCs par du CAP

Les neuf molécules sélectionnées pour la détermination des isothermes d'adsorption sont :

- la 1,3-di-o-tolylguanidine et la 1,3-diphénylguanidine, molécules détectées dans 100% des échantillons du projet PROMOTE,
- la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine et la N,N-diméthylbenzylamine, molécules progressivement adsorbées pour des doses de CAP de 5 à 100 mg L^{-1} dans l'essai précédent
- trois molécules peu ou pas adsorbées par le CAP, la 1-adamantylamine, le chlorure de benzyltriméthyl-ammonium et le ε-caprolactame,
- deux molécules non testées en mélange, le 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane et l'amétryne.

Toutes ces molécules sont détectées en mode positif. Ce mode de détection présente l'avantage d'avoir une sensibilité plus élevée que le mode négatif (Sánchez-López *et al.*, 2017). Les LOQ des neuf molécules sont inférieures à $1{,}29.10^{-7}$ mol L^{-1}.

La Figure 73 présente l'évolution de la concentration relative à l'équilibre, C/C_0 en fonction des doses de CAP.

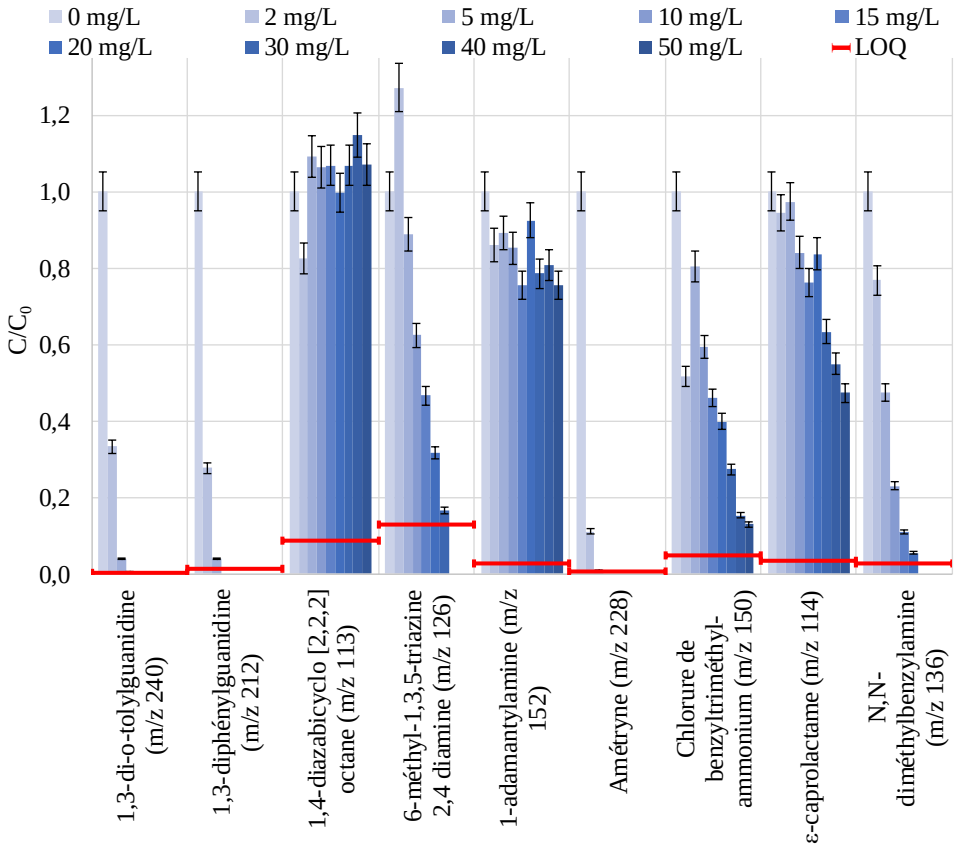


Figure 73 : Adsorption individuelle des PMOCs répondant en mode positif en fonction de la dose de CAP. La LOQ pour chaque PMOC est représenté par un segment rouge (C_0 = 10^{-6} mol.L^{-1}, matrice : eau déchlorée, T=20°C, pH 7,8, agitation : 48h).

En comparaison des essais effectués en mélange, la Figure 73 montre une adsorption plus importante lors de l'adsorption des molécules pris individuellement. Les phénomènes de compétition entre molécules réduisent l'adsorption des molécules faiblement adsorbables.

De nouveau un test de Pearson a été effectué. L'hypothèse H_0 est qu'il n'y a pas de relation entre le taux de rétention des PMOCs et les propriétés physico-chimiques des PMOCs. L'hypothèse H_1 est qu'il existe une relation entre le taux de rétention des PMOCs et les propriétés physico-chimiques des PMOCs. Avec un degré de liberté de 8, la valeur critique du coefficient de Pearson donnée par la table de Student en prenant un risque $\alpha = 5\%$, est de 1,860. Le test de Pearson révèle une corrélation linéaire positive significative uniquement entre l'adsorption individuelle des PMOCs et le Log D à pH 8 pour une concentration en CAP de 15 mg.L^{-1} (Tableau 34).

Tableau 34 : Test de corrélation entre le rendement d'adsorption individuelle des PMOCS et leurs propriétés physico-chimiques pour une concentration en CAP de 15 mg.L^{-1}dans l'eau déchlorée

	Coefficient de corrélation de Pearson	p-value	Valeur observée	H_0
Masse molaire (g.mol^{-1})	0,57	8,30.10^{-2}	1,98 > 1,860	rejetée
Log K_{ow}	0,53	1,19.10^{-1}	1,75 < 1,860	acceptée
Log D à pH 8	0,73	1,55.10^{-2}	3,06 > 1,860	rejetée
Polarisabilité (Å^3)	0,51	1,35.10^{-1}	1,66 < 1,860	acceptée
Projection du rayon minimum (Å)	0,57	8,69.10^{-2}	1,95 > 1,860	rejetée

Trois modèles d'isothermes d'adsorption ont été évalués (équations Éq. 40 à 42) pour les six molécules qui présentent une adsorption significative dans les conditions de l'essai : la 1,3-di-o-tolylguanidine, la 1,3-diphénylguanidine, la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine, l'amétryne, le chlorure de benzyltriméthyl-ammonium et la N,N-diméthylbenzylamine.

- Freundlich

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad \text{Éq. 40}$$
$$q_e = K_F C_e^{RT/Q_0}$$

- Langmuir

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \qquad \text{Éq. 41}$$

- Temkin

$$q_e = q_m \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0 C_e) \qquad \text{Éq. 42}$$
$$q_e = B \ln(K_0 C_e)$$

- q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mol.g^{-1})
- q_m est la capacité maximale d'adsorption (mol.g^{-1})
- C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mol.L^{-1})
- K_F est la constante de Freundlich (L.g^{-1})
- n est le coefficient de Freundlich
- Q_0 constante énergétique de distribution numérique des sites (kJ.mol^{-1})
- K_L est la constante de Langmuir (L.mol^{-1})
- B est la constante de Temkin (mol.g^{-1})
- K_0 est la constante de Temkin (L.mol^{-1})
- R est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1})
- T est la température (K)
- ΔQ est la variation de l'énergie d'adsorption (kJ.mol^{-1})

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique décrivant une adsorption multicouche sur une surface adsorbante hétérogène. Les sites d'adsorption ont des énergies qui suivent une distribution exponentielle (Ferrandon *et al*., 1995). La constante de Freundlich, K_F, illustre la capacité d'adsorption et n la force d'adsorption. L'adsorption est favorable quand n < 1 (Z. Zhang *et al*., 2013).

Le modèle de Langmuir décrit une adsorption monocouche sur des sites à l'énergie d'adsorption identique ne pouvant fixer qu'une seule molécule. La surface adsorbante est considérée homogène (Z. Zhang *et al*., 2013). Selon le modèle de Langmuir, le facteur de séparation RL permet de caractériser l'adsorption (équation Éq. 43).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \qquad \text{Éq. 43}$$

avec :
- K_L est la constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$)
- C_0 est la concentration en CAP ($mg.L^{-1}$)

L'adsorption est défavorable quand $R_L > 1$, favorable quand $0 < R_L < 1$ et irréversible quand $R_L \rightarrow 0$ (Sidiras *et al*., 2011).

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement $\theta = \frac{q_e}{q_m}$. Il est le seul modèle permettant d'obtenir la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ (Ferrandon *et al*., 1995).

Le Tableau 35 présente les paramètres d'adsorption des PMOCs suite à l'élaboration des isothermes d'adsorption pour chaque molécule s'adsorbant sur le CAP. La modélisation des isothermes a été réalisée grâce au package « SorptionAnalysis », R-Studio (Chattopadhyay, 2017). Le package fournit des fonctions permettant de tracer les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin et permet de déterminer la conformité statistique des points expérimentaux vis-à-vis des modèles d'adsorption (méthode des moindres carrés).

Tableau 35 : Paramètres d'adsorption des PMOCs déterminés grâce aux isothermes d'adsorption des modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin – package SorptionAnalysis R-Studio.

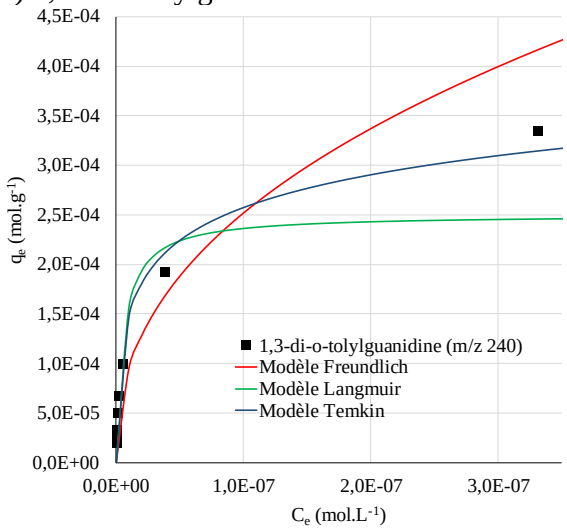
PMOC	Isotherme d'adsorption	Paramètres d'adsorption		R^2	p-value
1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240)	Freundlich	$n = 2,38 \pm 0,24$ $Q_0 = 5,80 \pm 0,59$ $kJ.mol^{-1}$	$K_F = 2,2.10^{-1}$ $(mol.g^{-1}.g.L^{-1})^{-1/n}$	0,93	$1,2.10^{-4}$
	Langmuir	$q_m = (2,5 \pm 1,1).10^{-4}$ $mol.g^{-1}$	$K_L = (1,7 \pm 1,3).10^{8}$ $L.mol^{-1}$	0,90	$3,1.10^{-4}$
	Temkin	$\Delta Q = 12,6 \pm 5,5$ $kJ.mol^{-1}$ $B = (4,77 \pm 0,26).10^{-5}$ $mol.g^{-1}$	$K_0 = 2,2.10^{9}$ $L.mol^{-1}$	0,98	$1,6.10^{-6}$
1,3-diphénylguanidine (m/z 212)	Freundlich	$n = 2,18 \pm 0,23$ $Q_0 = 5,30 \pm 0,55$ $kJ.mol^{-1}$	$K_F = 4,6.10^{-1}$ $(mol.g^{-1}.g.L^{-1})^{-1/n}$	0,93	$1,3.10^{-4}$
	Langmuir	$q_m = (3,6 \pm 1,5).10^{-4}$ $mol.g^{-1}$	$K_L = (8,7 \pm 5,9).10^{7}$ $L.mol^{-1}$	0,97	$1,1.10^{-5}$
	Temkin	$\Delta Q = 16,2 \pm 6,6$ $kJ.mol^{-1}$ $B = (5,49 \pm 0,38).10^{-5}$ $mol.g^{-1}$	$K_0 = 1,6.10^{9}$ $L.mol^{-1}$	0,97	$6,8.10^{-6}$

Tableau 35 suite : Paramètres d'adsorption des PMOCs déterminés grâce aux isothermes d'adsorption des modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin – package SorptionAnalysis R studio.

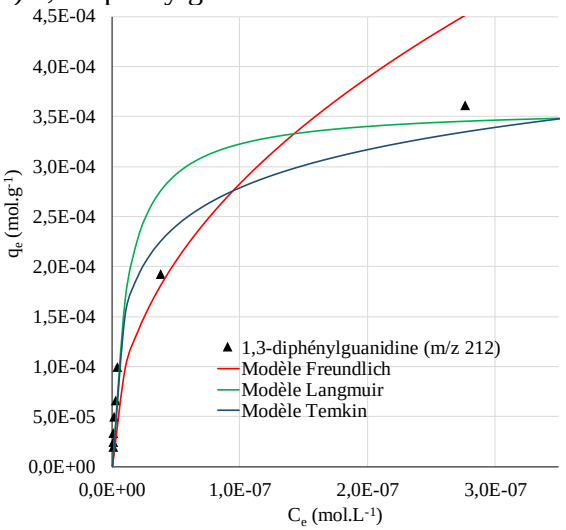
PMOC	Isotherme d'adsorption	Paramètres d'adsorption		R^2	p-value
6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126)	Freundlich	$n = 1,62 \pm 0,02$ $Q_0 = 3,96 \pm 0,05$ kJ.mol^{-1}	$K_F = 8,1.10^{-1}$ (mol.g^{-1}.g.L^{-1})$^{-1/n}$	0,93	$4,9.10^{-4}$
	Langmuir	$q_m = (1,5 \pm 0,3).10^{-4}$ mol.g^{-1}	$K_L = (4,1 \pm 1,0).10^{6}$ L.mol^{-1}	0,94	$3,4.10^{-4}$
	Temkin	$\Delta Q = 7,1 \pm 1,9$ kJ.mol^{-1} $B = (5,04 \pm 1,2).10^{-5}$ mol.g^{-1}	$K_0 = 2,11.10^{7}$ L.mol^{-1}	0,77	$9,5.10^{-3}$
Amétryne (m/z 228)	Freundlich	$n = 2,25 \pm 0,18$ $Q_0 = 5,49 \pm 0,45$ kJ.mol^{-1}	$K_F = 6,3.10^{-1}$ (mol.g^{-1}.g.L^{-1})$^{-1/n}$	0,97	$3,6.10^{-4}$
	Langmuir	$q_m = (2,6 \pm 0,5).10^{-4}$ mol.g^{-1}	$K_L = (3,8 \pm 1,0).10^{8}$ L.mol^{-1}	0,98	$1,6.10^{-4}$
	Temkin	$\Delta Q = 8,7 \pm 1,9$ kJ.mol^{-1} $B = (7,29 \pm 0,65).10^{-5}$ mol.g^{-1}	$K_0 = 2,8.10^{9}$ L.mol^{-1}	0,97	$3,7.10^{-4}$
Chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (m/z 150)	Freundlich	$n = 1,40 \pm 0,52$ $Q_0 = 3,41 \pm 1,26$ kJ.mol^{-1}	$K_F = 1,5$ (mol.g^{-1}.g.L^{-1})$^{-1/n}$	0,33	$1.4.10^{-1}$
	Langmuir	$q_m = (7,7 \pm 2,4).10^{-5}$ mol.g^{-1}	$K_L = (2,3 \pm 1,2).10^{6}$ L.mol^{-1}	0,71	$8,5.10^{-3}$
	Temkin	$\Delta Q = 4,7 \pm 2,9$ kJ.mol^{-1} $B = (3,98 \pm 4,48).10^{-5}$ mol.g^{-1}	$K_0 = 1,2.10^{7}$ L.mol^{-1}	0,12	$4,1.10^{-1}$
N,N-diméthylbenzylamine (m/z 136)	Freundlich	$n = 2,80 \pm 0,06$ $Q_0 = 6,83 \pm 0,14$ kJ.mol^{-1}	$K_F = (1,8 \pm 0,2).10^{-2}$ (mol.g^{-1}.g.L^{-1})$^{-1/n}$	0,99	$6,0.10^{-9}$
	Langmuir	$q_m = (7,4 \pm 1,0).10^{-5}$ mol.g^{-1}	$K_L = (6,4 \pm 1,2).10^{7}$ L.mol^{-1}	0,92	$1,7.10^{-4}$
	Temkin	$\Delta Q = 9,4 \pm 1,5$ kJ.mol^{-1} $B = (1,93 \pm 0,19).10^{-5}$ mol.g^{-1}	$K_0 = 3,3,10^{8}$ L.mol^{-1}	0,95	$5,3.10^{-5}$

Les données expérimentales et les isothermes correspondantes sont représentées sur la Figure 74 (a à f).

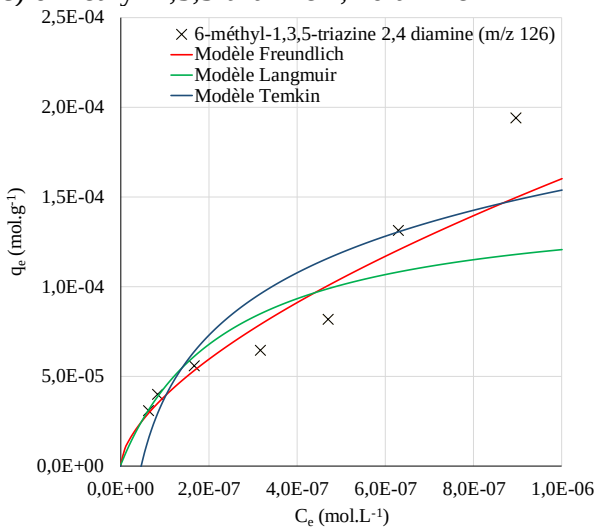
a) 1,3-di-o-tolylguanidine



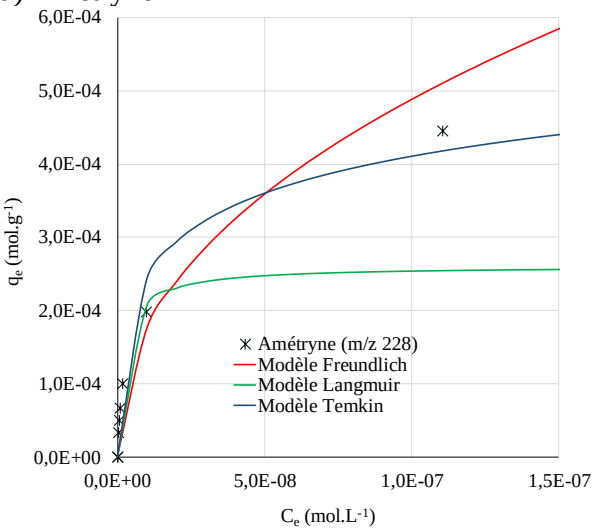
b) 1,3-diphénylguanidine



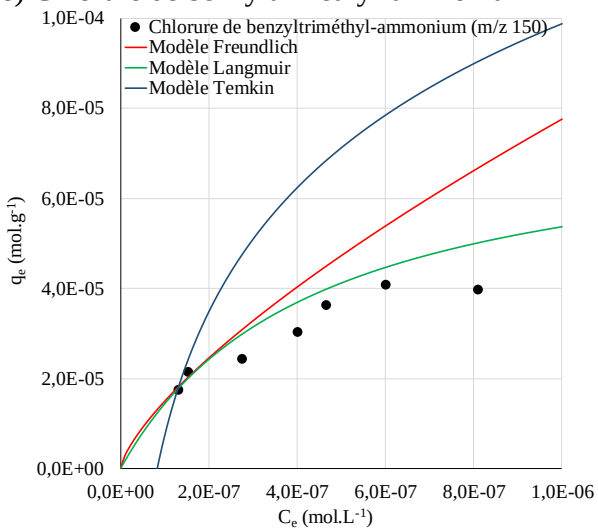
c) 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine



d) Amétryne



e) Chlorure de benzyltriméthyl-ammonium



f) N,N-diméthylbenzylamine

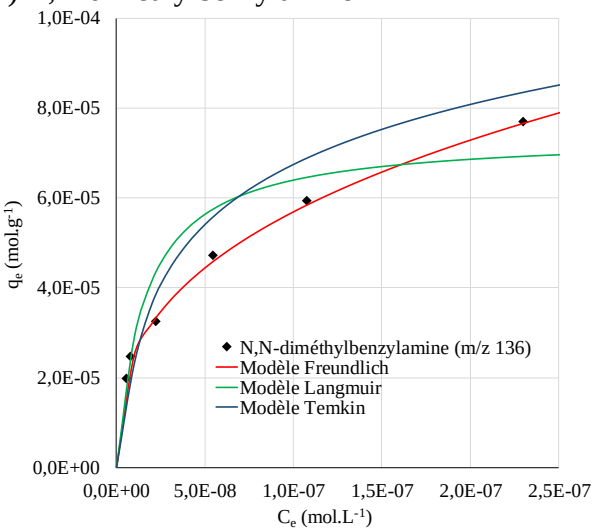


Figure 74 : Comparaison des données expérimentales et des isothermes d'adsorption modélisées suivant Freundlich (Rouge), Langmuir (Vert) et Temkin (Bleu) pour la 1,3-di-o-tolylguanidine (a), la 1,3-diphénylguanidine (b), la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (c), l'amétryne (d), le chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (e) et la N,N-diméthylbenzylamine (f) matrice : eau du réseau déchlorée, C_0 = 10^{-6}mol.L^{-1}, [CAP]=2 à 50 mg.L^{-1}, agitation 48h, T = 20°C

Les résultats montrent que les trois modèles peuvent s'appliquer pour cinq molécules avec des $R^2 > 0,77$ et p-value $\leq 9,5.10^{-3}$. Seul le chlorure de benzyltriméthyl-ammonium présente une isotherme de type Langmuir dans nos conditions. Pour ces cinq molécules, un test de Pearson a été effectué afin de corréler les propriétés physico-chimiques des molécules et les constantes d'adsorption. L'hypothèse H_0 est qu'il n'y a pas de relation entre les paramètres d'adsorption des PMOCs et les propriétés physico-chimiques des PMOCs. L'hypothèse H_1 est qu'il existe une relation entre les paramètres d'adsorption des PMOCs et les propriétés physico-chimiques des PMOCs. Avec un degré de liberté de 3, la valeur critique du coefficient de Pearson donnée par la table de Student en prenant un risque $\alpha = 5\%$, est de 2,353. Les deux paramètres d'adsorption qui sont corrélés de manière significative avec les propriétés physico-chimiques des cinq molécules sont les constantes de Temkin B et K_0 (Tableau 36 et Tableau 37). En particulier la constante B est positivement corrélée avec la projection du rayon minimum (paramètre stérique). La constante K_0 est corrélée positivement avec la masse molaire et le Log D à pH 8. Ainsi l'adsorption de ces cinq molécules est gouvernée par leurs propriétés stériques et leur caractère hydrophobe. Plus la molécule a un haut poids moléculaire et un fort caractère hydrophobe mieux elle sera adsorbée par le CAP.

Tableau 36 : Test de corrélation entre la constante de Temkin, B et les propriétés physico-chimiques pour la 1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240), la 1,3-diphénylguanidine (m/z 212), la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126), l'amétryne (m/z 228) et la N,N-diméthylbenzylamine (m/z 136)

	Coefficient de corrélation de Pearson	p-value	Valeur observée	H_0
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	0,60	$2,82.10^{-1}$	1,31 < 2,353	acceptée
Log K_{ow}	0,16	$7,92.10^{-1}$	0,29 < 2,353	acceptée
Log D à pH 8	0,47	$4,21.10^{-1}$	0,93 < 2,353	acceptée
Polarisabilité ($Å^3$)	0,35	$5,66.10^{-1}$	0,64 < 2,353	acceptée
Projection du rayon minimum (Å)	0,93	$2,25.10^{-2}$	4,34 > 2,353	rejetée

Tableau 37 : Test de corrélation entre la constante de Temkin, K_0 et les propriétés physico-chimiques pour la 1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240), la 1,3-diphénylguanidine (m/z 212), la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126), l'amétryne (m/z 228) et la N,N-diméthylbenzylamine (m/z 136)

	Coefficient de corrélation de Pearson	p-value	Valeur observée	H_0
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	0,96	$1,00.10^{-2}$	5,84 > 2,353	rejetée
Log K_{ow}	0,80	$1,05.10^{-1}$	2,30< 2,353	acceptée
Log D à pH 8	0,96	$9,19.10^{-3}$	6,02 > 2,353	rejetée
Polarisabilité ($Å^3$)	0,88	$5,17.10^{-2}$	3,14 > 2,353	rejetée
Projection du rayon minimum (Å)	0,87	$5,84.10^{-2}$	2,98 > 2,353	rejetée

Les six molécules peuvent être regroupées en trois groupes suivant les isothermes avec lesquelles elles sont le mieux modélisées.

Les deux phénylguanidines et l'amétryne sont les molécules les plus adsorbées pour des doses de CAP comprises entre 5 et 10 $mg.L^{-1}$. L'adsorption de ces trois molécules est modélisée par l'isotherme de Temkin. Il est intéressant de remarquer que ces trois molécules possèdent les valeurs de masse molaire, Log K_{ow}, Log D, polarisabilité et projection du rayon minimum les plus élevées (Tableau 31). Selon les hypothèses du modèle de Temkin la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement $\left(\frac{q_e}{q_m}\right)$. Les valeurs de ΔQ présentées dans le Tableau 35 sont positives ; l'adsorption sur le CAP est donc exothermique (Ferrandon *et al*., 1995). Ces molécules présentent également les capacités d'adsorption les plus élevées. La 1,3-diphénylguanidine a la capacité d'adsorption la plus importante car ses valeurs de ΔQ et q_m sont les plus élevées. Cependant l'amétryne présente une meilleure adsorption pour les doses de CAP les plus faibles car les constantes de Temkin B et K_0 sont les plus grandes.

Le chlorure de benzyltriméthyl-ammonium et la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine ont les capacités d'adsorption maximales les plus faibles par le modèle de Langmuir. Cependant, le calcul du facteur de séparation R_L pour la plus faible dose de CAP (2 $mg.L^{-1}$) donne des valeurs inférieures à 1 traduisant une adsorption favorable ($R_L = 3{,}9.10^{-2}$ pour le chlorure de benzyltriméthyl-ammonium et $R_L = 2{,}2.10^{-2}$ pour la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine). De plus, en prenant l'adsorption sur CAP de l'atrazine comme référence (CAP : Chemviron Filtrasorb broyé, M = 215,7 $g.mol^{-1}$, Log K_{ow} = 4,76, $K_{L/(atrazine/CAP)} = 1{,}53.10^6$ $L.mol^{-1}$), les valeurs des constantes d'adsorption pour le chlorure de benzyltriméthyl-ammonium et la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine montrent que l'adsorption sur CAP est satisfaisante (Ayele *et al*., 1995).

Enfin, l'adsorption de la N,N-diméthylbenzylamine a été correctement modélisée avec l'isotherme de Freundlich. Les valeurs du coefficient n supérieures à 2 et de K_F indiquent une adsorption liée à un processus de chimisorption (Zarrouki, 1990; Gicquel *et al*., 1997; Kumar *et* Bandyopadhyay, 2006).

En conclusion ces essais d'adsorption montrent l'efficacité limitée du CAP pour la rétention de certains PMOCs. Les propriétés physico-chimiques de ces molécules (faible poids moléculaire, forte polarité) leur confèrent une grande solubilité dans l'eau et ainsi une faible adsorption par le charbon actif. Cependant, parmi les molécules testées, il est intéressant de noter que les molécules aromatiques les plus hydrophobes dont les deux phénylguanidines sont efficacement

adsorbées par le CAP (rétention maximale quantifiable atteinte pour une dose de CAP de 15 $mg.L^{-1}$). Les composés les plus polaires tels que l'acide trifluoro-méthane-sulfonique, le ε-caprolactame ou la 1-adamantylamine sont peu ou pas éliminés par adsorption sur charbon actif (en mélange aucune rétention pour les trois molécules même pour 100 $mg.L^{-1}$ de CAP, en individuel, 47,2% et 75,5% de rétention pour une dose de 50 $mg.L^{-1}$ de CAP respectivement pour le ε-caprolactame et la 1-adamantylamine). Ces composés sont donc susceptibles d'être rencontrés dans les eaux de consommation même après un traitement par CAP/UF. Suite à ces résultats, les essais suivants se sont portés sur l'évaluation de l'élimination des PMOCs par traitement membranaire de type nanofiltration et osmose inverse.

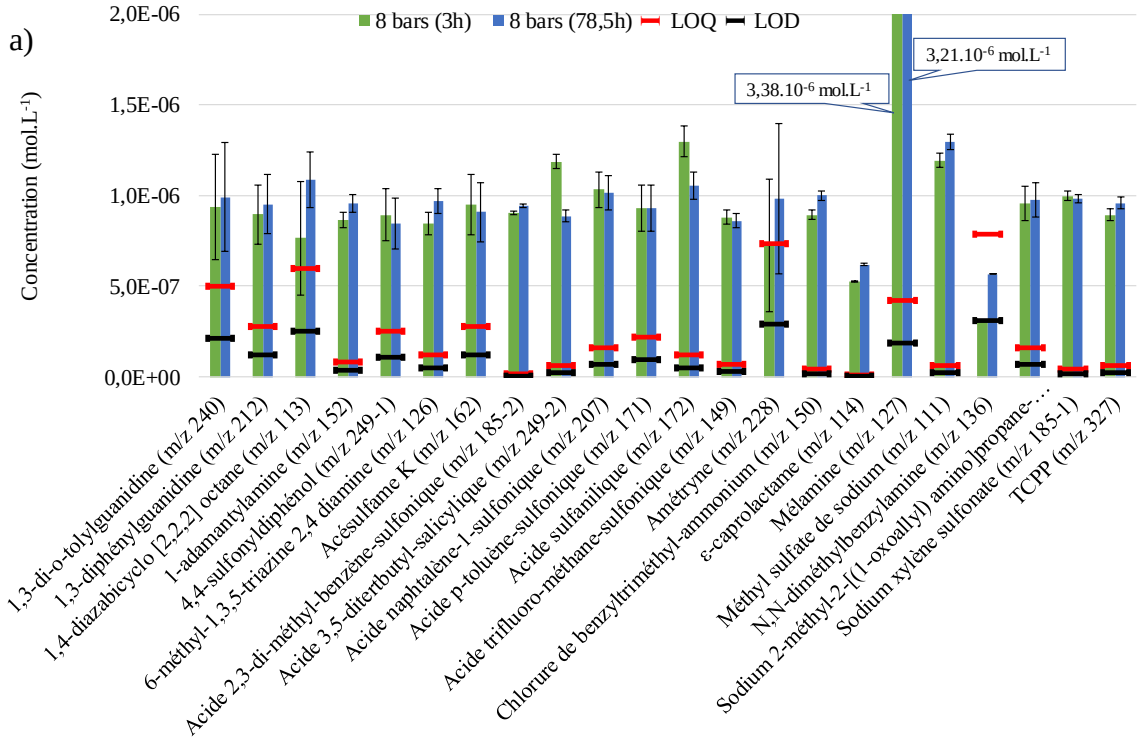
V.2 Rétention des PMOCs par nanofiltration et osmose inverse

Les essais de rétention des PMOCs par les techniques membranaires ont été réalisés avec une membrane de nanofiltration NF90 (Filmtech Dow) et une membrane d'osmose inverse BW30 (Filmtech Dow). Les valeurs de perméabilité obtenues sont respectivement de 10,2 ± 2,0 et de 4,9 ± 1,0 $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ pour les membranes NF90 et BW30. Ces valeurs sont conformes aux valeurs annoncées par les fournisseurs (L_P (NF90) = 9,3 ± 1,9 $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$; L_P (BW30) = 4,8 ± 1,0 $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$). La membrane de nanofiltration présente une perméabilité environ deux fois supérieure à la perméabilité de la membrane d'osmose. La membrane NF90 est caractérisée par un diamètre moyen de pores de 0,68 nm (Nghiem et Coleman, 2008).

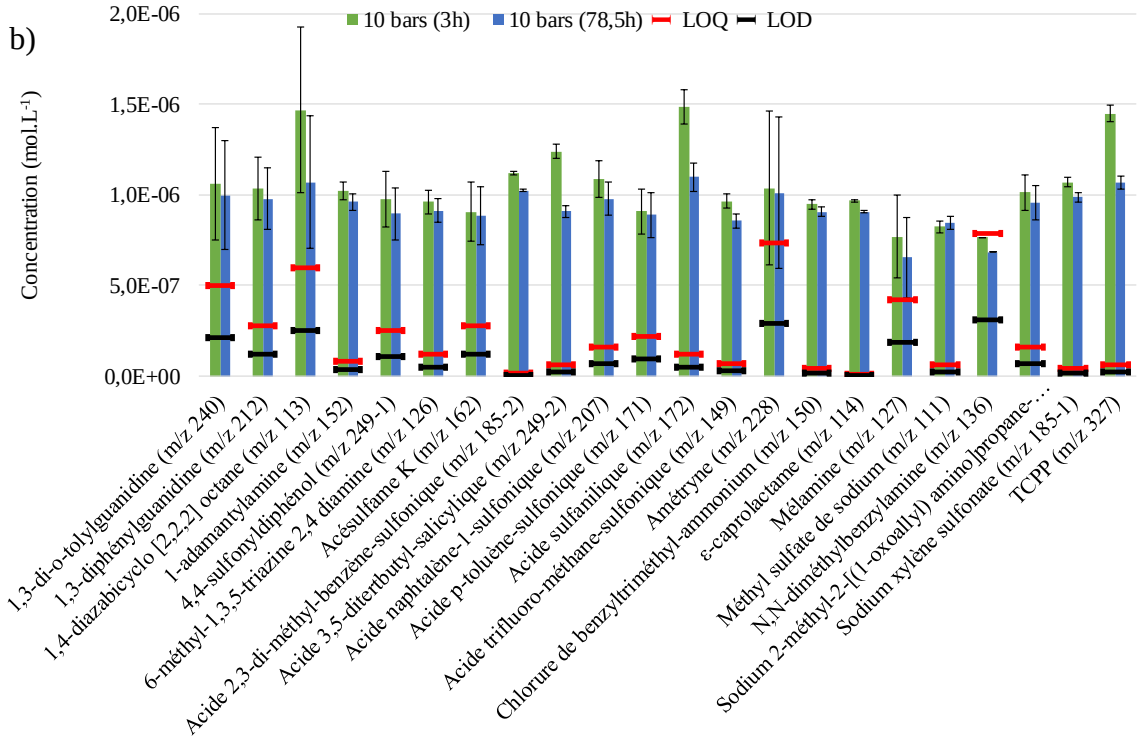
V.2.1 Comparaison de l'évolution de la concentration en PMOCs dans l'alimentation lors des filtrations par les membranes NF90 et BW30 à 8 bar

Les filtrations ont été réalisées avec de l'eau du réseau déchlorée à pH 7,8 dopée avec vingt-deux PMOCs à une concentration de 10^{-6} $mol.L^{-1}$. Cette concentration est élevée par rapport au niveau de concentrations réelles sur site mais elle a l'avantage d'accélérer la saturation des éventuels sites d'adsorption des membranes (Yangali Quintanilla, 2010). Trois pressions de filtration de 8, 10 et 15 bar ont été appliquées. Les PMOCs ont été analysés en fonction du temps dans l'alimentation et le perméat par LC/HRMS sur une durée de 78,5h pour chaque pression. Les Figure 75 et Figure 76 (a, b et c) présentent les concentrations des PMOCs dans les solutions d'alimentation après 3h et après 78,5h de filtration pour les membranes NF90 et BW30 à 8, 10 et 15 bar.

a)


8 bars (3h)
8 bars (78,5h)
LOQ
LOD
Concentration (mol.L-1)
2,0E-06
1,5E-06
1,0E-06
5,0E-07
0,0E+00
3,38.10-6 mol.L-1
3,21.10-6 mol.L-1
1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240)
1,3-diphénylguanidine (m/z 212)
1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane (m/z 113)
1-adamantylamine (m/z 152)
4,4-sulfonyldiphénol (m/z 249-1)
6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126)
Acésulfame K (m/z 162)
Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique (m/z 185-2)
Acide 3,5-ditertbutyl-salicylique (m/z 249-2)
Acide naphtalène-1-sulfonique (m/z 207)
Acide p-toluène-sulfonique (m/z 171)
Acide sulfanilique (m/z 172)
Acide trifluoro-méthane-sulfonique (m/z 149)
Chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (m/z 228)
Amétryne (m/z 150)
ε-caprolactame (m/z 114)
Mélamine (m/z 127)
Méthyl sulfate de sodium (m/z 111)
N,N-diméthylbenzylamine (m/z 136)
Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) amino]propane-…
Sodium xylène sulfonate (m/z 185-1)
TCPP (m/z 327)

b)


10 bars (3h)
10 bars (78,5h)
LOQ
LOD
Concentration (mol.L-1)
2,0E-06
1,5E-06
1,0E-06
5,0E-07
0,0E+00
1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240)
1,3-diphénylguanidine (m/z 212)
1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane (m/z 113)
1-adamantylamine (m/z 152)
4,4-sulfonyldiphénol (m/z 249-1)
6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126)
Acésulfame K (m/z 162)
Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique (m/z 185-2)
Acide 3,5-ditertbutyl-salicylique (m/z 249-2)
Acide naphtalène-1-sulfonique (m/z 207)
Acide p-toluène-sulfonique (m/z 171)
Acide sulfanilique (m/z 172)
Acide trifluoro-méthane-sulfonique (m/z 149)
Chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (m/z 228)
Amétryne (m/z 150)
ε-caprolactame (m/z 114)
Mélamine (m/z 127)
Méthyl sulfate de sodium (m/z 111)
N,N-diméthylbenzylamine (m/z 136)
Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) amino]propane-…
Sodium xylène sulfonate (m/z 185-1)
TCPP (m/z 327)

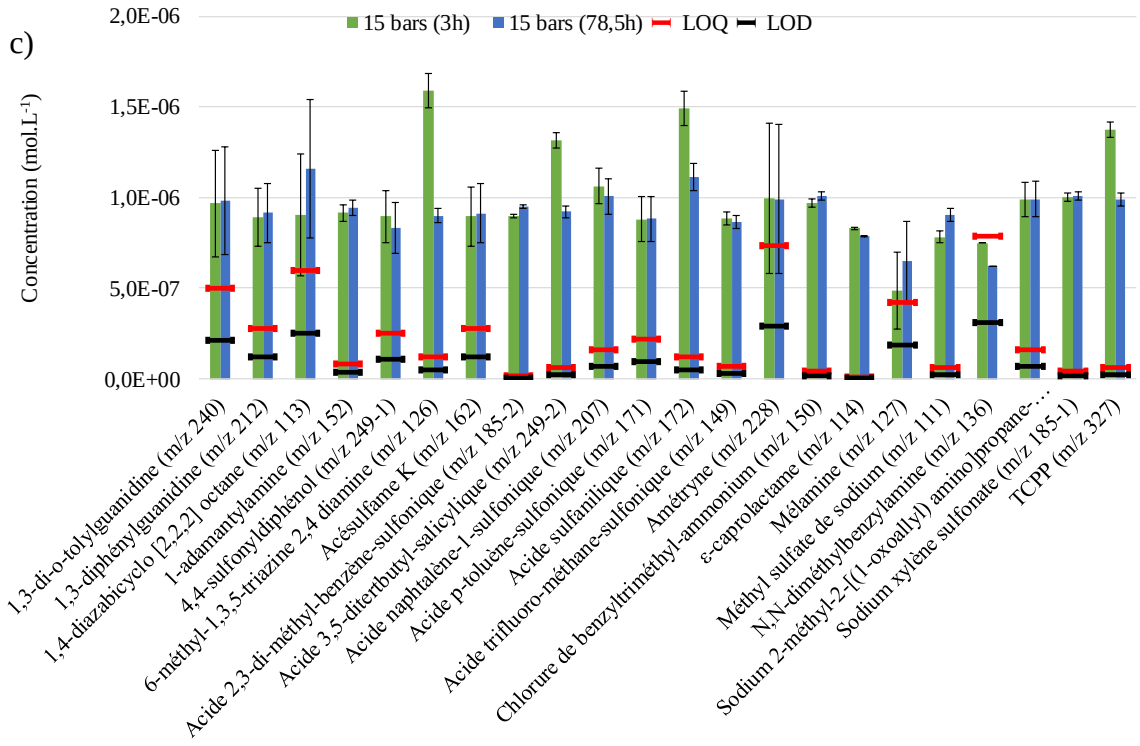


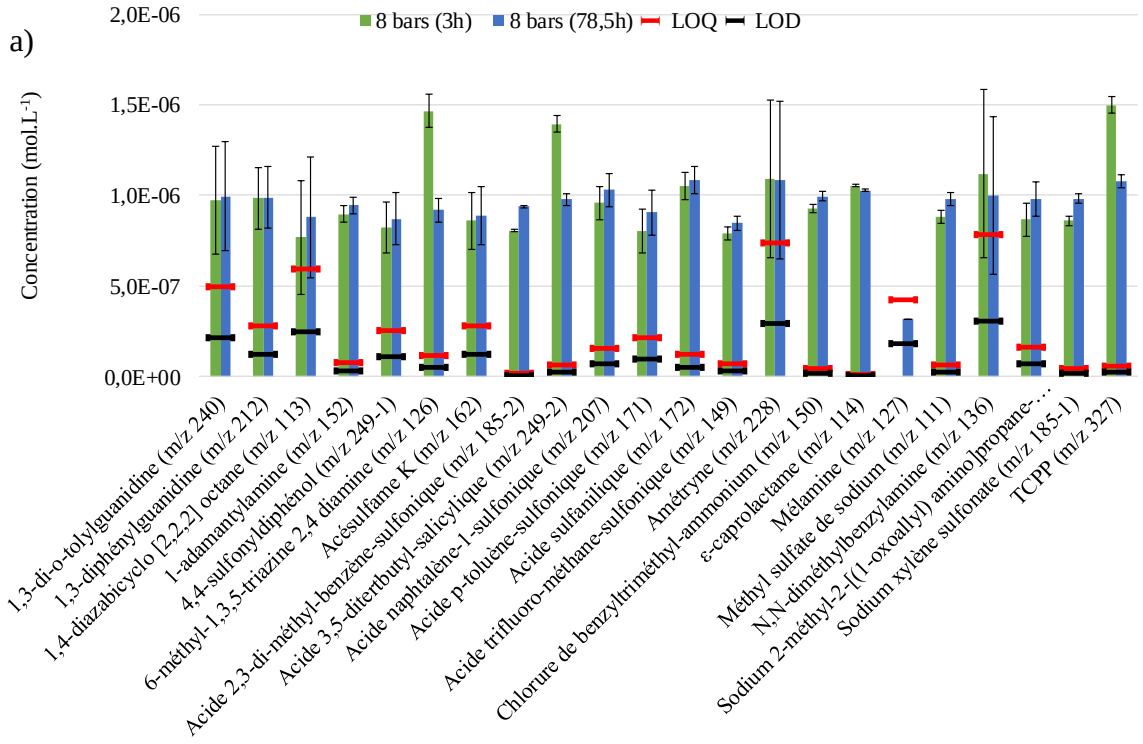
Figure 75 : Comparaison de la concentration des PMOCs dans l'alimentation en début et fin de filtration pour la membrane NF90 à 8 (a), 10 (b) et 15 (c) bar

Les résultats obtenus avec les deux membranes montrent que 17 molécules présentent une concentration stable dans la solution d'alimentation au cours de la filtration suggérant une adsorption négligeable au vue de la concentration d'alimentation choisie. Cinq molécules présentent une diminution significative des concentrations après 78,5 heures de filtration pour les 3 pressions. Ces molécules sont:

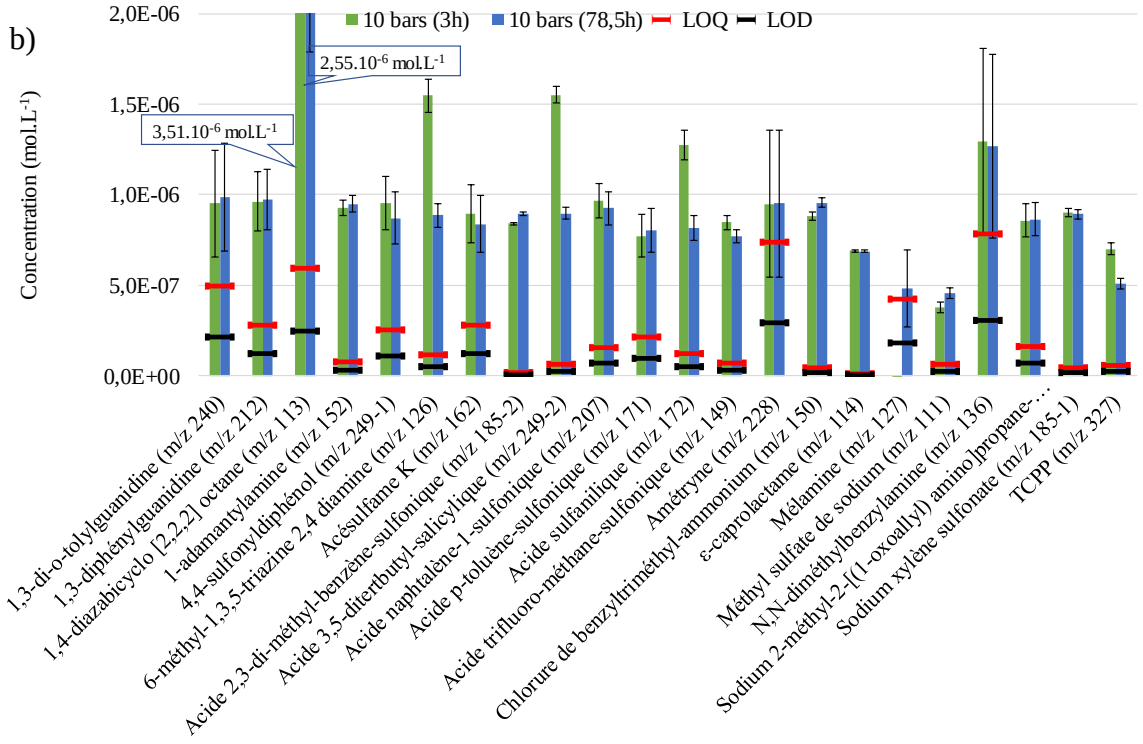
- L'acide 3,5-ditertbutyl-salicylique (m/z 249-2),
- L'acide sulfanilique (m/z 172),
- Le TCPP (m/z 327),
- Le ε-caprolactame (m/z 114) et
- La 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126).

Ces variations peuvent être dues à une adsorption des molécules sur les membranes NF90 durant le test de filtration.

a)


8 bars (3h)
8 bars (78,5h)
LOQ
LOD
Concentration (mol.L-1)
2,0E-06
1,5E-06
1,0E-06
5,0E-07
0,0E+00
1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240)
1,3-diphénylguanidine (m/z 212)
1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane (m/z 113)
1-adamantylamine (m/z 152)
4,4-sulfonyldiphénol (m/z 249-1)
6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126)
Acésulfame K (m/z 162)
Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique (m/z 185-2)
Acide 3,5-ditertbutyl-salicylique (m/z 249-2)
Acide naphtalène-1-sulfonique (m/z 207)
Acide p-toluène-sulfonique (m/z 171)
Acide sulfanilique (m/z 172)
Acide trifluoro-méthane-sulfonique (m/z 149)
Chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (m/z 228)
Amétryne (m/z 150)
ε-caprolactame (m/z 114)
Mélamine (m/z 127)
Méthyl sulfate de sodium (m/z 111)
N,N-diméthylbenzylamine (m/z 136)
Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) aminolpropane-…
Sodium xylène sulfonate (m/z 185-1)
TCPP (m/z 327)

b)


10 bars (3h)
10 bars (78,5h)
LOQ
LOD
2,55.10-6 mol.L-1
3,51.10-6 mol.L-1
Concentration (mol.L-1)
2,0E-06
1,5E-06
1,0E-06
5,0E-07
0,0E+00
1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240)
1,3-diphénylguanidine (m/z 212)
1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane (m/z 113)
1-adamantylamine (m/z 152)
4,4-sulfonyldiphénol (m/z 249-1)
6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126)
Acésulfame K (m/z 162)
Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique (m/z 185-2)
Acide 3,5-ditertbutyl-salicylique (m/z 249-2)
Acide naphtalène-1-sulfonique (m/z 207)
Acide p-toluène-sulfonique (m/z 171)
Acide sulfanilique (m/z 172)
Acide trifluoro-méthane-sulfonique (m/z 149)
Chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (m/z 228)
Amétryne (m/z 150)
ε-caprolactame (m/z 114)
Mélamine (m/z 127)
Méthyl sulfate de sodium (m/z 111)
N,N-diméthylbenzylamine (m/z 136)
Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) aminolpropane-…
Sodium xylène sulfonate (m/z 185-1)
TCPP (m/z 327)

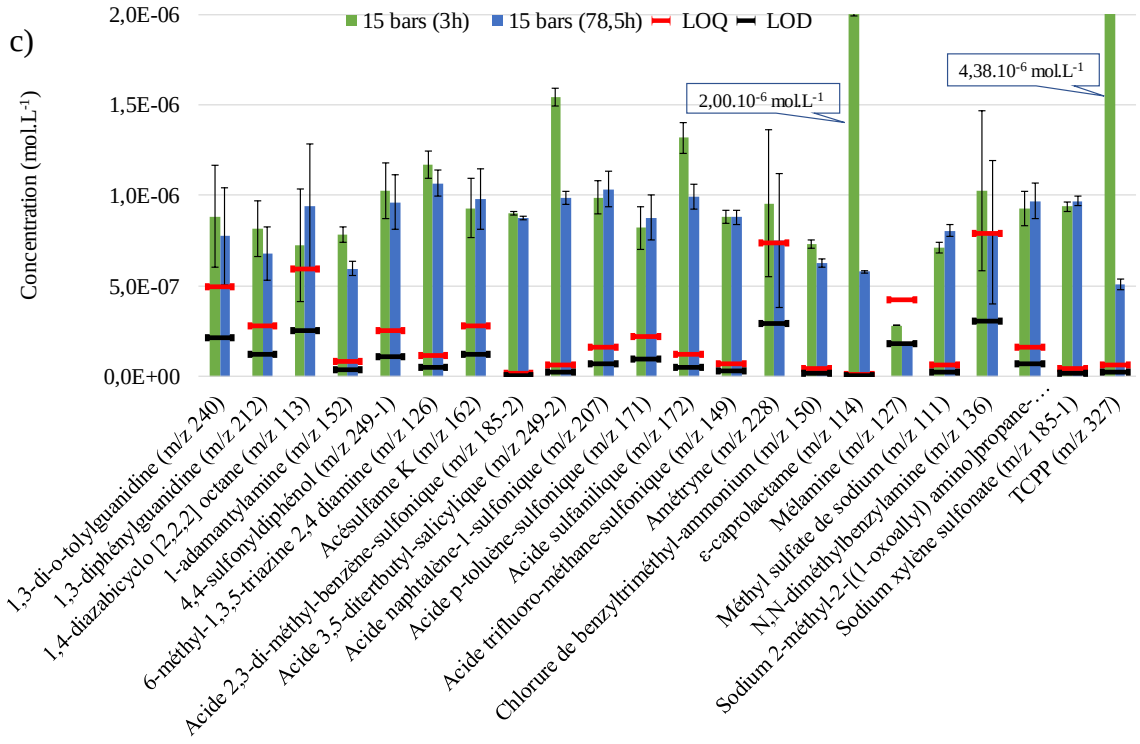


Figure 76 : Comparaison de la concentration des PMOCs dans l'alimentation en début et fin de filtration pour la membrane BW30 à 8 (a), 10 (b) et 15 (c) bar

Concernant la membrane BW30 (Figure 75), les molécules qui présentent une diminution de concentration en fin de filtration sont les mêmes que pour la membrane NF90. Quant aux molécules qui ont des valeurs de concentrations plus importantes, il s'agit également des mêmes molécules avec en plus le 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane (m/z 113), à 10 et 15 bar, le ε-caprolactame (m/z 114) et le TCPP (m/z 327) à 15 bar.

De manière générale, ces histogrammes (Figure 75 et Figure 76) montrent que les concentrations des PMOCs dans l'alimentation sont stables et sont peu impactées par l'adsorption, excepté pour certaines molécules qui possèdent des propriétés physico-chimiques qui favorisent ce phénomène sur les membranes (e.g. : poids moléculaire élevé et faible polarité pour le TCPP (m/z 327) et l'acide 3,5-ditertbutyl-salicylique (m/z 249-2), charge positive dans les conditions de filtration par exemple pour le ε-caprolactame (m/z 114)). L'adsorption contribue à la diminution des concentrations de ces molécules dans le perméat du fait d'interactions hydrophobes entre les molécules et la membrane ou par la mise en place de liaisons hydrogène (Van der Bruggen *et al.*, 1999).

En vue de préciser l'influence des propriétés physico-chimiques des PMOC sur leur rétention, d'une part, et par la pression transmembranaire d'autre part, la partie suivante traite des résultats des perméats obtenus à la fin de la filtration après 78,5h.

V.2.2 Influence de la pression sur la rétention des PMOCs par la membrane NF90

La Figure 77 présente les concentrations dans le perméat après 78,5h de filtration de la solution de PMOCs par la membrane NF90 pour les 3 différentes pressions. Les taux de rétention correspondants sont présentés dans le Tableau 38. Les problèmes analytiques concernant la mélamine rendant les données difficilement exploitables, elle ne sera pas prise en compte dans l'interprétation de ces résultats.

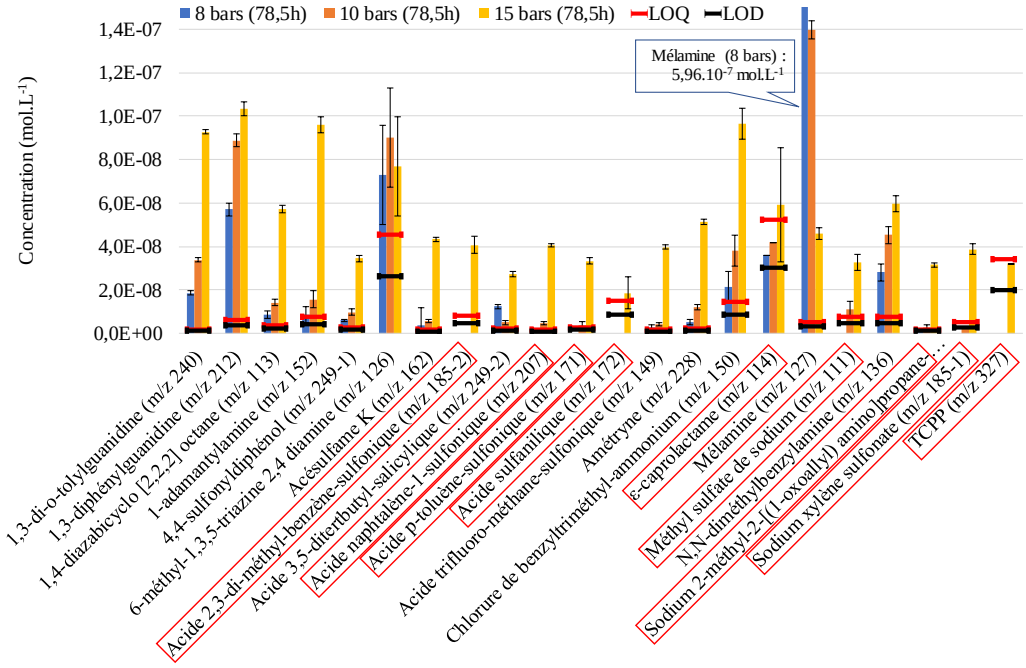


Figure 77 : Comparaison de la concentration des PMOCs dans le perméat après 78,5h de filtration à 8, 10 et 15 bar pour la membrane NF90

Pour l'ensemble des molécules, la comparaison des données aux 3 pressions montre que la concentration dans le perméat augmente avec la pression. Pour les pressions de 8 et 10 bar des réponses en LC/HRMS inférieures à la LOQ ont été observées pour 9 molécules. Les molécules concernées sont encadrées en rouge dans la Figure 77. Pour ces molécules, les taux de rétention n'ont pas pu être calculés pour ces conditions. Contrairement aux plus faibles pressions, toutes les molécules sont détectées dans le perméat à 15 bar. À 8 bar, la concentration moyenne quantifiable des PMOCs est de 2,02 (± 2,18).10^{-8} mol.L^{-1} avec des valeurs maximales de 7,30 (± 2,28).10^{-8} mol.L^{-1} pour la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126) et de 5,70 (± 0,30).10^{-8} mol.L^{-1} pour la 1,3-diphénylguanidine (m/z 212). À 10 bar, la concentration moyenne quantifiable des PMOCs est de 2,39 (± 2,78).10^{-8} mol.L^{-1} avec une valeur maximale de 9,03 (± 2,28).10^{-8} mol.L^{-1} pour la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126) et de 8,89 (± 0,30).10^{-8} mol.L^{-1} pour la 1,3-diphénylguanidine (m/z 212). À 15 bar, la concentration moyenne des

PMOCs est de 5,23 (± 2,52).10^{-8} mol.L^{-1} avec une valeur maximale de 1,03 (± 0,03).10^{-7} mol.L^{-1} pour la 1,3-diphénylguanidine (m/z 212). Des concentrations comparables ont été déterminées dans le perméat pour la 1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240), la 1-adamantylamine (m/z 152), la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126) et le chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (m/z 150).

Les taux de rétention présentés dans le Tableau 38 varient de 92,5% ± 2,9% à 99,7% ± 0,1% à 8 bar, de 90,1% ± 3,2% à 99,7% ± 0,1% à 10 bar et de 88,7% ± 2,3% à 98,3% ± 0,8% à 15 bar. En moyenne, ces taux sont plus élevés à 8 bar qu'à 10 et 15 bar. Ce résultat est en accord avec une étude menée sur l'élimination d'hormones par nanofiltration (Nghiem *et al*., 2004). Une diminution de rétention de 15% a été observée avec une augmentation de la pression de 10 à 25 bar. Cette diminution a été associée à de plus fortes interactions entre les composés organiques et les polymères membranaires. La légère diminution de la rétention d'un herbicide par une membrane de nanofiltration en polyamide à mesure que le flux augmente a été expliquée par l'influence de la pression sur le transfert de soluté et de solvant (Causserand *et al*., 2005). En effet, le ratio entre le flux à l'eau (J_0) et le transfert de matière (k) permet de représenter le transfert au travers des membranes (Xu *et al*., 2005). Ainsi, lorsque J_0/k est supérieur à 1 le transfert est dominé par la convection. À l'inverse lorsque J_0/k est inférieur à 1 le transfert est dominé par la rétro-diffusion liée à la concentration de polarisation. Le ratio J_0/k moyen des molécules étudiées dans ce chapitre varie entre 0,8 à 8 bar et 1,6 à 15 bar. Ainsi, le transfert des PMOCs observé à 8 bar serait gouverné par le phénomène de rétrodiffusion alors qu'à 15 bar les phénomènes convectifs seraient prépondérants. Xu *et al*., (2005) ont observé une augmentation de la concentration de produits pharmaceutiques dans le perméat de NF90 avec une augmentation du taux de conversion. Cette augmentation de concentration a été attribuée à l'augmentation du transport convectif à travers la membrane (ratio J_0/k compris entre 1,3 et 2,4).

Tableau 38 : Taux de rétention des PMOCS après 78,5h de filtration à 8, 10 et 15 bar pour la membrane NF90

NF90	Taux de rétention		
	8 bar	10 bar	15 bar
1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240)	98,1% ± 0,7%	96,6% ± 1,1%	90,5% ± 3,0%
1,3-diphénylguanidine (m/z 212)	94,0% ± 1,4%	90,9% ± 1,9%	88,7% ± 2,3%
1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane (m/z 113)	99,2% ± 0,3%	98,7% ± 0,6%	95,0% ± 1,8%
1-adamantylamine (m/z 152)	99,1% ± 0,4%	98,4% ± 0,5%	89,8% ± 0,9%
4,4-sulfonyldiphénol (m/z 249-1)	99,3% ± 0,2%	98,9% ± 0,3%	95,9% ± 0,9%
6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126)	92,5% ± 2,9%	90,1% ± 3,2%	91,4% ± 2,9%
Acésulfame K (m/z 162)	99,6% ± 1,0%	99,4% ± 0,2%	95,3% ± 0,9%
Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique (m/z 185-2)	< LOQ		95,7% ± 0,5%
Acide 3,5-ditertbutyl-salicylique (m/z 249-2)	98,6% ± 0,2%	99,5% ± 0,1%	97,0% ± 0,2%
Acide naphtalène-1-sulfonique (m/z 207)	< LOQ	99,5% ± 0,1%	96,0% ± 0,5%
Acide p-toluène-sulfonique (m/z 171)	< LOQ	99,6% ± 0,2%	96,2% ± 0,7%
Acide sulfanilique (m/z 172)	< LOQ		98,3% ± 0,8%
Acide trifluoro-méthane-sulfonique (m/z 149)	99,7% ± 0,1%	99,5% ± 0,1%	95,4% ± 0,3%
Chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (m/z 150)	97,9% ± 0,8%	95,8% ± 0,9%	90,4% ± 1,0%
ε-caprolactame (m/z 114)	< LOQ		92,5% ± 3,4%
Méthyl sulfate de sodium (m/z 111)	< LOQ	98,7% ± 0,5%	96,4% ± 0,6%
Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) amino]propane-sulfonate (m/z 206)	< LOQ	99,7% ± 0,1%	96,8% ± 0,4%
Sodium xylène sulfonate (m/z 185-1)	< LOQ		96,2% ± 0,3%
TCPP (m/z 327)	< LOQ		

Note : < LOQ : concentration dans le perméat < limite de quantification

La membrane NF90 est une membrane hydrophile avec une charge de surface négative à pH 7,8 (potentiel zêta : -20 mV, Licona *et al*., 2018). La comparaison des résultats montre que les taux de rétention sont relativement proches pour toutes les molécules et compris entre 88,7 (±2,3)% et 98,3 (±0,8)% à 15 bar. Il est ainsi difficile de relier les propriétés physico-chimiques des molécules à leur rétention. La masse moléculaire est un paramètre important car la plupart des molécules dont la masse moléculaire est < 150-160 g mol^{-1} ont les taux de rétention les plus

faibles i.e. < 95 - 96% à 15 bar (e.g. ε-caprolactame, chlorure de benzyltriméthyl-ammonium, 1-adamantylamine**)**. Ces données sont en accord avec le poids moléculaire relatif au seuil de coupure de la membrane qui est de 150 g.mol^{-1}. D'autres propriétés sont également importantes. Ainsi, les deux guanidines malgré des masses moléculaires > 210 g mol^{-1} ont également des taux de rétention faibles de l'ordre de 89-90% à 15 bar. Ainsi, les molécules chargées positivement comme les amines organiques (e.g. les deux guanidines aromatiques, le benzyltriméthyl-ammonium) et les molécules neutres comme le caprolactame ou l'acésulfame ont des taux de rétention plus faibles que les molécules chargées négativement comme les sulfonates pour des masses moléculaires comparables. Ces résultat sont en accord avec les travaux de Licona *et al*., (2018) qui ont montré que le mécanisme de rétention principal par la membrane NF90 pour les composés anioniques est la répulsion électrostatique.

V.2.3 Influence de la pression sur la rétention des PMOCs par la membrane BW30

La Figure 78 présente les concentrations en PMOCs dans le perméat après 78,5h de filtration par la membrane BW30 pour les pressions de 8, 10 et 15 bar. De nouveau, un effet de la pression sur la rétention des molécules est visible, mais il est contraire à celui observé pour la membrane NF90. En effet, plus la pression augmente, plus la concentration des PMOCs dans le perméat est faible. Cette tendance observée pour la plupart des molécules témoigne d'un mécanisme diffusionnel. De la même manière, le ratio J_0/k moyen obtenus pour les pressions étudiées varie de 0,4 à 8 bar à 0,7 à 15 bar. Selon Licona *et al*., (2018) et Albergamo *et al*., (2019), l'accumulation de composés à la surface de la membrane peut entraîner pour de faibles pressions appliquées la diffusion de ces molécules à travers la membrane, réduisant le taux de rétention. À 8 bar, la concentration moyenne des PMOCs est de 3,11 (± 1,90).10^{-8} mol.L^{-1} avec des valeurs maximales pour cinq molécules de 5,69 (± 0,10).10^{-8}, 6,14 (± 0,30).10^{-8}, 5,54 (± 0,37).10^{-8}, 5,96 (± 1,40).10^{-8}, 5,67 (± 0,72).10^{-8} mol.L^{-1}, respectivement pour la 1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240), la 1,3-diphénylguanidine (m/z 212), la 1-adamantylamine (m/z 152), la 6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126) et le chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (m/z 150). À 10 bar, la concentration moyenne des PMOCs est de 3,04 (± 1,04).10^{-8} mol.L^{-1} avec une valeur maximale de 5,97 (± 0,39).10^{-8} mol.L^{-1} pour la N,N-diméthylbenzylamine (m/z 136). À 15 bar, la concentration moyenne des PMOCs est de 2,13 (± 1,37).10^{-8} mol.L^{-1} avec une valeur maximale de 2,85 (± 0,10) .10^{-8} mol.L^{-1} pour la 1,3-diphénylguanidine (m/z 212). La concentration moyenne à 15 bar obtenue avec la BW30 (2,13 (± 1,37).10^{-8} mol.L^{-1}) est ainsi comparable à la concentration moyenne à 8 bar pour la membrane NF90 (2,02 (± 2,18).10^{-8}

mol.L^{-1}) mais 8 molécules ont leur concentration détectée inférieure à la LOQ (encadrées en rouge sur la Figure 78) contre 9 avec la membrane NF90 à 8 bar.

Les taux de rétention des PMOCs avec la membrane d'osmose inverse varient de 93,5% ± 2,9% à 98,9% ± 0,2% à 8 bar, de 91,7% ± 1,4% à 98,5% ± 0,2% à 10 bar et de 95,1% ± 1,3% à 99,4% ± 0,3% à 15 bar (Tableau 39). En moyenne, ces taux sont plus élevés à 15 bar. L'augmentation de la rétention avec la pression pour les membranes d'osmose inverse a déjà été démontrée. Par exemple, Fujioka *et al.*, (2012) ont observé l'augmentation de la rétention de N-nitrosométhyléthylamine (69 à 79%) et de N-nitrosopyrrolidine (80 à 84%) avec l'augmentation du flux de perméat (10 à 20 L.m^{-2}.h^{-1}), le flux de solvant augmentant plus rapidement avec la pression que le flux de soluté.

Comme la membrane NF90, la membrane BW30 est hydrophile (angle de contact à l'eau de 41,4 ± 0,5° et 59,8 ± 1,1°, respectivement pour NF90 et BW30, Licona *et al.*, 2018) et possède une charge de surface fortement négative (potentiel zêta : -30 mV à pH 7, Licona *et al.*, 2018). Il est encore plus difficile pour la membrane BW30 de trouver un lien entre propriétés physico-chimiques des composés organiques et leur rétention compte tenu des taux de rétention élevés compris entre 93,8% et 99,8%. Les guanidines aromatiques et le benzyltriméthyl-ammonium restent les molécules les moins retenues malgré des masses moléculaires ≥ 150 g mol^{-1}. Les molécules les plus retenues sont les molécules de plus haut poids moléculaire et chargée négativement comme par exemple le naphtalène sulfonate, le TCPP, l'acide 3,5-ditertbutyl-salicylique ou le 4,4-sulfonyldiphénol.

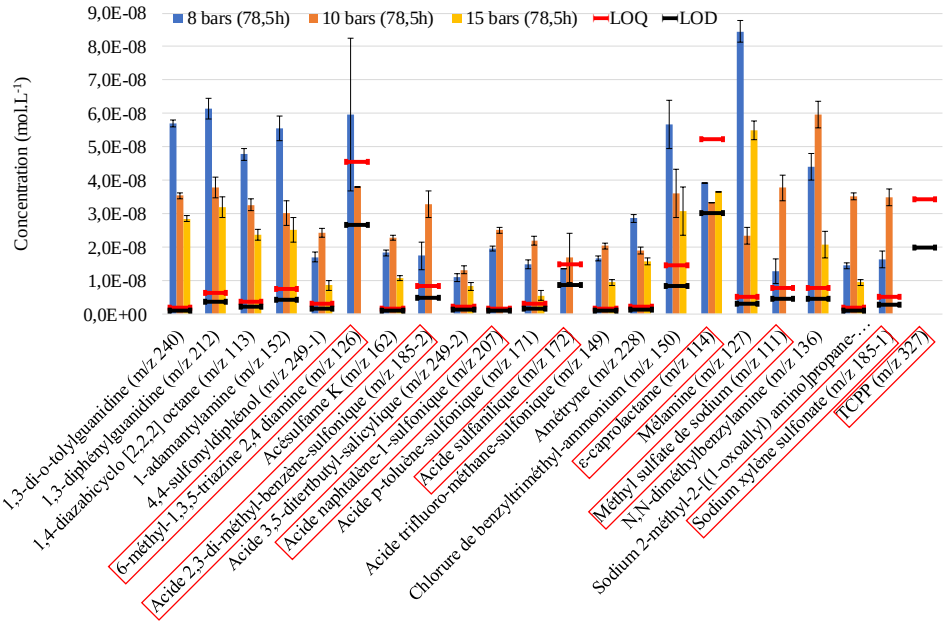


Figure 78 : Concentration des PMOCs dans le perméat après 78,5h de filtration à 8, 10 et 15 bar pour la membrane BW30

Tableau 39 : Rétention des PMOCS après 78,5h de filtration à 8, 10 et 15 bar pour la membrane BW30

BW30	Taux de rétention		
	8 bar	10 bar	15 bar
1,3-di-o-tolylguanidine (m/z 240)	94,3% ± 1,8%	96,4% ± 1,2%	96,3% ± 1,4%
1,3-diphénylguanidine (m/z 212)	93,8% ± 1,4%	96,1% ± 1,0%	95,3% ± 1,5%
1-adamantylamine (m/z 152)	94,1% ± 0,7%	96,8% ± 0,5%	95,8% ± 0,9%
4,4-sulfonyldiphénol (m/z 249-1)	98,0% ± 0,5%	97,2% ± 0,6%	99,1% ± 0,3%
6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z 126)	93,5% ± 2,9%	< LOQ	< LOQ
Acésulfame K (m/z 162)	97,9% ± 0,5%	97,3% ± 0,6%	98,9% ± 0,3%
Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique (m/z 185-2)	98,1% ± 0,5%	96,3% ± 0,5%	< LOQ
Acide 3,5-ditertbutyl-salicylique (m/z 249-2)	98,9% ± 0,2%	98,5% ± 0,2%	99,2% ± 0,1%
Acide naphtalène-1-sulfonique (m/z 207)	98,1% ± 0,2%	97,3% ± 0,4%	< LOQ
Acide p-toluène-sulfonique (m/z 171)	98,4% ± 0,4%	97,3% ± 0,6%	99,4% ± 0,3%
Acide sulfanilique (m/z 172)	< LOQ	97,9% ± 1,1%	< LOQ
Acide trifluoro-méthane-sulfonique (m/z 149)	98,0% ± 0,2%	97,4% ± 0,2%	98,9% ± 0,1%
Chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (m/z 150)	94,3% ± 0,9%	96,2% ± 0,9%	95,1% ± 1,3%
ε-caprolactame (m/z 114)	< LOQ		
Méthyl sulfate de sodium (m/z 111)	98,7% ± 0,4%	91,7% ± 1,4%	< LOQ
Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) amino]propane-sulfonate (m/z 206)	98,5% ± 0,2%	95,9% ± 0,5%	99,0% ± 0,2%
Sodium xylène sulfonate (m/z 185-1)	98,3% ± 0,3%	96,1% ± 0,4%	< LOQ
TCPP (m/z 327)	< LOQ		

La comparaison des performances de rétention des deux membranes étudiées a été réalisée pour des conditions hydrauliques similaires. Parmi les conditions testées, des ratios Jo/k similaires sont obtenus pour la membrane NF90 à 8 bar et la BW30 à 15 bar.

Le Tableau 40 reporte les valeurs de rétention des PMOCs détectés en mode positif et le Tableau 41 les PMOCs détectés en mode négatif pour les deux conditions hydrauliques citées précédemment. Les données des tableaux ont été triées par ordre de poids moléculaire décroissant. Par ailleurs un code couleur a été appliqué sur les propriétés physico-chimiques des PMOCs afin de renseigner sur leur adsorption par le CAP. Les cellules en vert des tableaux

indiquent le taux de rétention le plus élevé obtenu entre un traitement avec la membrane NF90 et la membrane BW30.

Ainsi grâce à ces tableaux il est possible de voir dans un premier temps, que la filtration membranaire est un traitement beaucoup plus efficace pour la rétention des PMOCs que l’adsorption sur CAP. On observe également que la membrane de NF90 est plus performante que la membrane BW30 avec des taux de rétention majoritairement supérieur à ceux obtenues sur BW30.

Tableau 40 : Taux de rétention à 8 bar pour la NF90 et à 15 bar pour la BW30 des PMOCs détectés en mode positif, au regard de leurs propriétés physico-chimiques.

	Taux de rétention NF90 8 bar	Taux de rétention BW30 15 bar	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Log K_{ow}	Log D à pH 8	pKa	Polarisabilité ($Å^3$)	Projection du rayon minimum (Å)
Acide 3,5-ditertbutyl-salicylique (m/z249-2)	98,6% ± 0,2%	99,2% ± 0,1%	250,34	5,07	1,55	2,76	27,83	5,29
4,4-sulfonyldiphénol (m/z249-1)	99,3% ± 0,2%	99,1% ± 0,3%	250,27	2,32	1,41	7,42	25,60	4,39
Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) amino]propane-sulfonate (m/z206)	< LOQ	99,0% ± 0,2%	229,23	-1,39	-2,71	0,96	19,22	4,19
Acide naphtalène-1-sulfonique (m/z207)	< LOQ	< LOQ	208,23	2,14	-0,23	-1,77	22,40	4,29
Sodium xylène sulfonate (m/z185-1)	< LOQ	< LOQ	208,21	2,18	-0,20	-1,95	18,37	4,04
Acésulfame K (m/z162)	99,6% ± 1,0%	98,9% ± 0,3%	201,24	-0,69	-3,06	2,00	13,29	3,80
Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique (m/z185-2)	< LOQ	< LOQ	186,23	2,18	-0,20	-1,94	18,40	4,05
Acide sulfanilique (m/z172)	< LOQ	< LOQ	173,19	0,10	-2,05	3,27	16,10	3,87
Acide p-toluène-sulfonique (m/z171)	< LOQ	99,4% ± 0,3%	172,20	1,67	-0,71	-2,14	16,71	3,58
Acide trifluoro-méthane-sulfonique (m/z149)	99,7% ± 0,1%	98,9% ± 0,1%	150,08	1,15	-1,23	-3,43	7,58	3,12
Méthyl sulfate de sodium (m/z111)	< LOQ	< LOQ	134,08	-0,46	-2,84	-2,37	8,11	2,87

Tableau 41 : Taux de rétention à 8 bar pour la NF90 et à 15 bar pour la BW30 des PMOCs détectés en mode négatif, au regard de leurs propriétés physico-chimiques

	Taux de rétention NF90 8 bar	Taux de rétention BW30 15 bar	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Log K_{ow}	Log D à pH 8	pKa	Polarisabilité ($Å^3$)	Projection du rayon minimum (Å)
TCPP (m/z327)	< LOQ	< LOQ	327,56	3,36	3,36	-	28,46	5,19
1,3-di-o-tolylguanidine (m/z240)	98,1% ± 0,7%	96,3% ± 1,4%	239,32	3,79	2,35	10,06	28,30	4,96
Amétryne (m/z228)	N.I.	N.I.	227,33	2,60	2,57	6,74	24,06	5,16
1,3-diphénylguanidine (m/z212)	94,0% ± 1,4%	95,3% ± 1,5%	211,26	2,76	1,35	9,97	24,77	4,55
Chlorure de benzyltriméthyl-ammonium (m/z150)	97,9% ± 0,8%	95,1% ± 1,3%	185,69	-2,25	-2,25	-	19,20	3,67
1-adamantylamine (m/z152)	99,1% ± 0,4%	95,8% ± 0,9%	151,25	1,47	-1,08	10,71	18,50	3,75
N,N-diméthylbenzylamine (m/z136)	N.I.	N.I.	135,21	1,91	0,96	8,90	17,50	3,59
Mélamine (m/z127)	N.I.	N.I.	126,12	-1,37	-1,20	5,00	13,20	4,00
6-méthyl-1,3,5-triazine 2,4 diamine (m/z126)	92,5% ± 2,9%	< LOQ	125,13	0,23	-0,06	7,18	11,76	4,14
ε-caprolactame (m/z114)	< LOQ	< LOQ	113,16	0,31	-0,02	14,99	12,27	3,92
1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane (m/z113)	99,2% ± 0,3%	N.I.	112,18	-0,13	-1,90	9,76	13,38	3,47

V.3 Conclusions

Les expériences d'adsorption réalisées avec un mélange de 22 PMOCs ou avec des PMOCs pris individuellement ont montré l'efficacité limitée du CAP pour la rétention de certaines molécules. Parmi les molécules testées, les molécules aromatiques les plus hydrophobes dont deux phénylguanidines sont efficacement adsorbées par le CAP. Les composés les plus polaires tels que l'acide trifluoro-méthane-sulfonique, le ε-caprolactame ou la 1-adamantylamine sont par ailleurs peu ou pas éliminés par adsorption sur charbon actif. Ces composés sont donc susceptibles d'être rencontrés dans les eaux de consommation même après traitement par charbon actif.

L'évaluation de l'élimination des PMOCs par traitement membranaire a montré l'efficacité de la nanofiltration et de l'osmose inverse. Pour une pression transmembranaire de 15 bar, la membrane BW30 a de meilleures performances de rétention que la membrane NF90. À l'inverse pour une pression appliquée de 8 bar, la NF90 est plus efficace que la BW30. Cet impact de la pression montre dans un premier temps que la rétention des PMOCs n'est pas régie uniquement par un modèle stérique. L'influence des propriétés physico-chimiques des différents PMOCs appuie cette hypothèse. Les mécanismes de rétention sont différents entre les deux membranes. Pour les membranes d'osmose inverse comme la BW30, le mécanisme est de type solubilisation-diffusion et le taux de rétention augmente quand la pression augmente. Pour la NF90, l'impact de la pression transmembranaire indique un transfert gouverné par les effets convectifs et les répulsions électrostatiques. Pour de faibles pressions, le modèle diffusionnel prédomine sur la convection contribuant ainsi à la meilleure rétention des micropolluants (Zhang *et al.*, 2019).

Les composés chargés négativement comme les sulfonates sont très fortement retenus (concentrations souvent inférieures à la LOQ ou non détectées). Par ailleurs les composés azotés neutres ou avec une charge positive comme les phénylguanidines, ou la 1-adamantylamine ont été détectés presque systématiquement après osmose inverse et nanofiltration.

Les taux de rétention en moyenne supérieurs à 90% de la nanofiltration et de l'osmose inverse en font des techniques de choix pour l'élimination des composés organiques polaires et en particulier pour les composés organiques qui s'adsorbent difficilement sur charbon actif.

Conclusions

L'ensemble des travaux menés dans le cadre de cette thèse ont été effectué afin de répondre à la problématique propre au procédé CAP/UF. Cette problématique concerne d'une part l'évolution des performances des membranes d'UF au cours de leur utilisation et d'autre part l'efficacité de l'adsorption sur CAP vis-à-vis de l'élimination des PMOCs.

Du fait de nombreuses études effectuées sur le vieillissement membranaire, il est à présent établi que les principales dégradations subies par les membranes d'UF surviennent suite à l'exposition fréquente au chlore lors des phases de lavage. Il est important de noter que les simulations de vieillissement ont toutes été réalisées en filtration en continu contrairement des études reportées dans la littérature. Au regard des paramètres de performances suivis et des outils analytiques utilisés, il a été possible de mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans la dégradation des polymères d'une membrane PES/PVP.

Le suivi de la perméabilité a montré une augmentation en deux temps de la perméabilité lors de l'exposition au chlore. La mise en parallèle avec les analyses IR et thermiques a validé les conditions conduisant à des modifications irréversibles des matériaux membranaires. L'accentuation des modifications liée à la présence d'ions ferriques a également été mise en évidence grâce à ces techniques analytiques. La cartographie IR a révélé la localisation des polymères au sein de la membrane et identifié les sites dégradés par le chlore. L'observation de l'oxydation de la PVP par le chlore a suggéré une réaction d'ordre topochimique conduisant à une disparition complète de la PVP. Grâce à la 2DCoS, une séquence chronologique de la dégradation des matériaux membranaires a été proposée. Ces hypothèses ont conduit à l'utilisation du modèle phénoménologique d'Avrami. Les coefficients d'Avrami (n_{moy} et k_{obs}) renseignant sur les régimes cinétiques ont pu être déterminés. Pour de faibles doses d'exposition (inférieures à 1000 $mgCl_2.h.L^{-1}$), le vieillissement est dominé par la cinétique chimique entre le chlore et la PVP tandis qu'à plus forte dose d'exposition le vieillissement est contrôlé par la diffusion du chlore dans le matériau.

L'étude comparative de différentes membranes a donc été effectuée sur la base des résultats obtenus pour la membrane A en PES/PVP. Concernant la modification des propriétés physico-chimiques, les analyses retenues sont l'infrarouge et les analyses thermiques. L'évaluation des performances de filtration des membranes a été réalisée sur le suivi de la perméabilité au cours

de l'exposition au chlore, la résistance au colmatage lors de la filtration de matières organiques et la rétention de suspensions virales.

Les analyses ATR-FTIR montrent une diminution de la bande caractéristique de la PVP pour toutes les membranes exposées au chlore à pH 7,5 sauf pour la membrane E (PVDF/PVP). Pour cette condition d'exposition, la diminution de l'absorbance à 1650 cm^{-1} s'accompagne de l'émergence d'une bande d'absorbance à 1700 cm^{-1} caractéristique du succinimide. L'exposition au chlore des membranes à pH 12,0 entraîne une diminution plus faible de l'absorbance à 1650 cm^{-1} excepté pour la membrane B en PES/PVP pour laquelle la diminution est plus importante après une exposition au chlore à pH 12,0 qu'à pH 7,5.

Le suivi de la perméabilité durant la simulation de vieillissement au chlore des membranes commerciales a révélé que la membrane la plus sensible à l'exposition au chlore à pH 7,5 et à pH 12,0, est la membrane A en PES/PVP. Cette membrane se différencie des autres membranes étudiées, principalement par la géométrie des fibres creuses à sept canaux. Les quatre autres membranes bien que constituées de matériaux principaux différents, présentent des évolutions de perméabilité similaires.

Les filtrations de solutions colmatantes de matières organiques suite à des expositions au chlore ont montré que la résistance des membranes en PES/PVP pour une filtration en interne-externe est moins impactée que pour des membranes en PSU/PVP et PVDF/PVP en externe-interne. Les membranes exposées au chlore sont plus sensibles au colmatage que les membranes neuves. Cette observation est particulièrement visible pour les membranes en PES/PVP.

L'exposition au chlore des membranes influence leur sélectivité vis-à-vis des bactériophages MS2. Pour la membrane A en PES/PVP, la sélectivité de la membrane est inchangée. Pour la membrane C (PSU/PVP) la sélectivité est améliorée tandis que pour les membranes B (PES/PVP), D (PVDF/PVP) et E (PVDF/PVP), la sélectivité se détériore. Pour toutes les membranes et quelles que soient les conditions d'exposition au chlore, les entérovirus sont éliminés efficacement par filtration membranaire.

Il résulte de cette étude comparative que la membrane la plus performante est la membrane A. En effet, bien que sa perméabilité augmente considérablement et que sa résistance au colmatage diminue suite à l'exposition au chlore à pH 7,5, ses performances de rétention virales restent inchangées. Ainsi, afin de préserver l'agent porogène et de limiter l'impact du chlore sur la

résistance au colmatage lors d'épisodes colmatants un pH basique est recommandé pour les phases de lavages au chlore.

Les essais d'adsorption ont mis en évidence les limites du procédé CAP/UF vis-à-vis des PMOCs. En effet, il a été montré une efficacité limitée du CAP sur l'élimination de certains PMOCs. Les propriétés physico-chimiques de ces molécules (faible poids moléculaire, forte polarité) leur confèrent une grande solubilité dans l'eau et ainsi une faible adsorption par le charbon actif. Parmi les molécules testées, les molécules aromatiques les plus hydrophobes dont les deux phénylguanidines sont efficacement adsorbées par le CAP (rétention maximale quantifiable atteinte pour une dose de CAP de 15 $mg.L^{-1}$). Les composés les plus polaires tels que l'acide trifluoro-méthane-sulfonique, le ε-caprolactame ou la 1-adamantylamine sont peu ou pas éliminés par adsorption sur charbon actif (en mélange aucune rétention pour les trois molécules même pour 100 $mg.L^{-1}$ de CAP, en individuel, 47,2% et 75,5% de rétention pour une dose de 50 $mg.L^{-1}$ de CAP respectivement pour le ε-caprolactame et la 1-adamantylamine). Ces composés sont donc susceptibles d'être rencontrés dans les eaux de consommation même après un traitement par CAP/UF.

L'évaluation de l'élimination des PMOCs par traitement membranaire a montré l'efficacité de la nanofiltration et de l'osmose inverse. Pour une pression transmembranaire de 15 bar, la membrane BW30 a de meilleures performances de rétention que la membrane NF90. À l'inverse pour une pression appliquée de 8 bar, la NF90 est plus efficace que la BW30. Cet impact de la pression montre dans un premier temps que la rétention des PMOCs n'est pas régie uniquement par un modèle stérique. L'influence des propriétés physico-chimiques des différents PMOCs appuie cette hypothèse. Les mécanismes de rétention sont différents entre les deux membranes. Pour les membranes d'osmose inverse comme la BW30, le mécanisme est de type solubilisation-diffusion et le taux de rétention augmente quand la pression augmente. Pour la NF90, l'impact de la pression transmembranaire indique un transfert gouverné par les effets convectifs et les répulsions électrostatiques.

Les composés chargés négativement comme les sulfonates sont très fortement retenus. Par ailleurs les composés azotés neutres ou avec une charge positive comme les phénylguanidines, ou la 1-adamantylamine ont été détectés presque systématiquement après osmose inverse et nanofiltration.

Les taux de rétention en moyenne supérieurs à 90% de la nanofiltration et de l'osmose inverse en font des techniques de choix pour l'élimination des composés organiques polaires et en particulier pour les composés organiques qui s'adsorbent difficilement sur charbon actif.

Perspectives

À l'issu des travaux menés de nombreuses perspectives sont à considérer.

Dans un premier temps il serait judicieux d'effectuer des tests physiques pour conforter l'interprétation des analyses chimiques après vieillissement des membranes. Le première conclusion à tirer des essais est que des filtrations de solutions chlorées à différentes concentrations devraient être menées pour de plus longues durées. L'intérêt est de confirmer l'hypothèse de l'existence de gammes de validité en fonction des concentrations en chlore libre pour le paramètre Ct.

Le modèle proposé (basé sur les équations d'Avrami) a été appliqué uniquement afin de décrire le vieillissement d'une membrane en PES/PVP. Une première application encourageante sur des données de la littérature a été effectuée (membrane en PES/PVP). Par ailleurs d'autres tentatives non présentées dans ce manuscrit suggèrent que le modèle peut s'appliquer sur des membranes avec des matériaux autres que le PES et la PVP (PSU/PVP et PVDF/PVP). Il serait donc intéressant de poursuivre les travaux menés concernant la modélisation du vieillissement des membranes par le chlore afin de prédire l'évolution de leur perméabilité.

Les techniques d'analyse infrarouge par microscopie se sont avérées utiles pour décrire la disparition de la PVP dans la membrane. Cependant les informations apportées sont seulement qualitatives. Une approche quantitative permettrait de renforcer et de comprendre encore mieux les mécanismes de dégradation. Dans cette étude, la 2DCoS a été utilisée que pour une seule membrane. Aussi, toujours dans le but de mieux comprendre les mécanismes de dégradation, la 2DCoS pourrait être appliquée pour décrire les séquences de dégradation de différents matériaux membranaires.

Enfin il faudrait confirmer l'impact de l'exposition au chlore sur la prédisposition au colmatage des membranes ainsi que sur leur performance de sélectivité vis-à-vis des virus. En effet, si trois matières organiques et trois types de virus ont été testés, les expériences devraient être répétées avec les différentes membranes.

Concernant l'étude sur l'élimination des PMOCs, les essais d'adsorption ont été menés sur un seul CAP. Dans un premier temps, il serait ainsi intéressant de comparer l'efficacité de différents types de charbon en poudre ou en grains. Dans un second temps, l'étude pourrait se

poursuivre par des essais d'adsorption en continu avec une filtration membranaire pour rendre compte totalement des performances du procédé couplant charbon actif et ultrafiltration.

Pour finir une étude complémentaire sur les performances de membranes NF et OI pourrait permettre de développer un modèle de prédiction de la rétention de micropolluants.

Références

Abdullah, S.Z., Bérubé, P.R., 2013. Assessing the effects of sodium hypochlorite exposure on the characteristics of PVDF based membranes. Water Res. 47, 5392–5399. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.018

Abdullah, S.Z., Bérubé, P.R., Jankhah, S., 2012. Model Development to Access the Ageing of Polymeric Membranes Due to Chemical Cleaning. Procedia Eng., Euromembrane Conference 2012 44, 871–873. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.605

Adham, S.S., Snoeyink, V.L., Clark, M.M., Bersillon, J.-L., 1991. Predicting and Verifying Organics Removal by PAC in an Ultrafiltration System. J. - Am. Water Works Assoc. 83, 81–91. https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1991.tb07269.x

Agenson, K.O., Oh, J.-I., Urase, T., 2003. Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process. J. Membr. Sci. 225, 91–103.

Aimar, P., Bacchin, P., Maurel, A., 2010. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité [WWW Document]. Ref TIP452WEB - Opérations Unit. Génie Réaction Chim. URL https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-techniques-separatives-sur-membranes-42331210/filtration-membranaire-oi-nf-uf-mft-j2790/ (accessed 2.22.19).

Al Malek, S.A., Seman, M.A., Johnson, D., Hilal, N., 2012. Formation and characterization of polyethersulfone membranes using different concentrations of polyvinylpyrrolidone. Desalination 288, 31–39.

Albergamo, V., Blankert, B., Cornelissen, E.R., Hofs, B., Knibbe, W.-J., van der Meer, W., de Voogt, P., 2019. Removal of polar organic micropollutants by pilot-scale reverse osmosis drinking water treatment. Water Res. 148, 535–545. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.029

Amy, G., 2008. Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes. Desalination, Selected Papers Presented at the 4th International IWA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment, 15-17 May 2007, Harrogate, UK. Guest Edited by Simon Judd; and Papers Presented at the International Workshop on Membranes and Solid-Liquid Separation Processes, 11 July 2007, INSA, Toulouse, France. Guest edited by Saravanamuthu Vigneswaran and Jaya Kandasamy 231, 44–51. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.037

Aoustin, E., Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D., 2001. Ultrafiltration of natural organic matter. Sep. Purif. Technol. 22–23, 63–78. https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00143-X

Aptel, P., 2006. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Applications en traitement des eaux. Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines base documentaire : TIB318DUO.

Arahman, N., Nursidik, Mukramah, Maulidayanti, S., Putri, A.O., 2015. The Stability of Poly(ether sulfone) Membranes Treated in Hot Water and Hypochlorite Solution.

Procedia Chem., International Symposium on Applied Chemistry 2015 16, 709–715. https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.017

Arkhangelsky, E., Kuzmenko, D., Gitis, V., 2007. Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes. J. Membr. Sci. 305, 176–184. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.007

Arp, H.P.H., Brown, T.N., Berger, U., Hale, S.E., 2017. Ranking REACH registered neutral, ionizable and ionic organic chemicals based on their aquatic persistency and mobility. Environ. Sci. Process. Impacts 19, 939–955.

Ayele, J., Mahi, A., Mazet, M., 1995. Étude de l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif en poudre en présence de tensioactifs. Rev. Sci. Eau J. Water Sci. 8, 355–370. https://doi.org/10.7202/705228ar

Bamford, C.H., Tipper, C.F.H. (Eds.), 1980. Chapter 3 - Theory of Solid State Reaction Kinetics, in: Comprehensive Chemical Kinetics, Reactions in the Solid State. Elsevier, pp. 41–113. https://doi.org/10.1016/S0069-8040(08)70384-4

Bégoin, L., 2004. Analyse de modules spirales industriels d'ultrafiltration de fluides laitiers. Physico-chimie du nettoyage de membranes en polyéthersulfone d'ultrafiltration de lait écrémé. Rennes 1.

Bégoin, L., Rabiller-Baudry, M., Chaufer, B., Faille, C., Blanpain-Avet, P., Bénézech, T., Doneva, T., 2006a. Methodology of analysis of a spiral-wound module. Application to PES membrane for ultrafiltration of skimmed milk. Desalination, International Congress on Membranes and Membrane Processes 192, 40–53. https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.010

Bégoin, L., Rabiller-Baudry, M., Chaufer, B., Hautbois, M.-C., Doneva, T., 2006b. Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration. Desalination, International Congress on Membranes and Membrane Processes 192, 25–39. https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.009

Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., Amy, G., 2004. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. Water Res. 38, 2795–2809.

Berland, J.-M., Juery, C., 2002. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau.

Beyler, C.L., Hirschler, M.M., 2002. Thermal decomposition of polymers. SFPE Handb. Fire Prot. Eng. 2.

Boehler, M., Zwickenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H., 2012. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. Water Sci. Technol. 66, 2115–2121.

Bogatyrev, V.M., Borisenko, N.V., Pokrovskii, V.A., 2001. Thermal Degradation of Polyvinylpyrrolidone on the Surface of Pyrogenic Silica. Russ. J. Appl. Chem. 74, 839–844. https://doi.org/10.1023/A:1012717723082

Boldyrev, V.V., 1990. Topochemistry and topochemical reactions. React. Solids 8, 231–246. https://doi.org/10.1016/0168-7336(90)80023-D

Boller, M., von Gunten, U., Pianta, R., Solcà, L., 2000. Modelling full-scale advanced micropollutant oxidation, in: Chemical Water and Wastewater Treatment VI. Springer, pp. 125–136.

Bonardet, J.-L., Fraissard, J., 2003. L'indispensable en liaisons chimiques. Editions Bréal.

Bonnet, J.-F., 2004. Polymères fluorés. Ed. Techniques Ingénieur.

Brião, V.B., Tavares, C.R.G., 2012. Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration. Braz. J. Chem. Eng. 29, 393–407.

Buera, M.D.P., Levi, G., Karel, M., 1992. Glass transition in poly (vinylpyrrolidone): effect of molecular weight and diluents. Biotechnol. Prog. 8, 144–148.

Busch, W., Schmidt, S., Kühne, R., Schulze, T., Krauss, M., Altenburger, R., 2016. Micropollutants in European rivers: A mode of action survey to support the development of effect-based tools for water monitoring. Environ. Toxicol. Chem. 35, 1887–1899. https://doi.org/10.1002/etc.3460

Butler, M., Medien, A.R., Taylor, G.R., 1985. Electrofocusing of viruses and sensitivity to disinfection. Water Sci. Technol. 17, 201–210.

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (· OH/· O− in aqueous solution. J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 513–886.

Campinas, M., Rosa, M.J., 2010. Removal of microcystins by PAC/UF. Sep. Purif. Technol. 71, 114–120. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.11.010

Causserand, C., 2006. Filtration membranaire (OI, NF, UF): Caractérisation des membranes. Tech. Ing. Technol. Eau 2.

Causserand, C., Rouaix, S., Lafaille, J.-P., Aimar, P., 2008. Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: Role of radical oxidation and of some dissolved metal ions. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 47, 48–56. https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.08.013

Causserand, C., Rouaix, S., Lafaille, J.-P., Aimar, P., 2006. Degradation of polysulfone membranes due to contact with bleaching solution. Euromembrane 2006 199, 70–72. https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.144

Çeçen, F., Aktas, Ö., 2011. Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment. John Wiley & Sons.

Celik, F.A., 2015. The investigation of nucleation rate and Johnson–Mehl–Avrami model of Pt–Pd alloy using molecular dynamics simulation during heat treatment processes. J. Alloys Compd. 632, 116–121. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.184

Chalmers, J.M., Everall, N.J., Schaeberle, M.D., Levin, I.W., Neil Lewis, E., Kidder, L.H., Wilson, J., Crocombe, R., 2002. FT-IR imaging of polymers: an industrial appraisal. Vib. Spectrosc., Papers Presented at the 1st International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Turku, Finland, August 19-24, 2001 30, 43–52. https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00037-1

Chattopadhyay, A., 2017. SorptionAnalysis: Static Adsorption Experiment Plotting and Analysis.

Chen, H., Xu, W., Chen, T., Yang, W., Hu, J., Wang, C., 2005. Aggregation of biodegradable amphiphilic poly (succinimide-co-N-propyl aspartamide) and poly (N-dodecyl aspartamide-co-N-propyl aspartamide) in aqueous medium and its preliminary drug-released properties. Polymer 46, 1821–1827.

Chiriac, A.P., Neamtu, I., Nita, L.E., Nistor, M.T., 2011. A study on the composites based on poly(succinimide)-b-poly(ethylene glycol) and ferrite and their magnetic response. Compos. Part B Eng. 42, 1525–1531. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.04.018

Chitsiga, T., Daramola, M.O., Wagner, N., Ngoy, J., 2016. Effect of the presence of water-soluble amines on the carbon dioxide (CO2) adsorption capacity of amine-grafted poly-succinimide (PSI) adsorbent during CO2 capture. Energy Procedia 86, 90–105.

Collet, G., 2013. Étude et modélisation du colmatage de membrane d'ultrafiltration par des suspensions de matières organiques et de particules minérales (thesis). Poitiers.

Cooper, A.R., Van Derveer, D.S., 1979. Characterization of ultrafiltration membranes by polymer transport measurements. Sep. Sci. Technol. 14, 551–556.

Cran, M.J., Bigger, S.W., Gray, S.R., 2011. Degradation of polyamide reverse osmosis membranes in the presence of chloramine. Desalination, Special issue in honour of Professor Tony Fane on his 70th Birthday 283, 58–63. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.050

De Ridder, D.J., Verliefde, A.R.D., Heijman, S.G.J., Verberk, J., Rietveld, L.C., Van Der Aa, L.T.J., Amy, G.L., Van Dijk, J.C., 2011. Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. Water Sci. Technol. 63, 416–423.

De Ridder, D.J., Villacorte, L., Verliefde, A.R., Verberk, J.Q., Heijman, S.G.J., Amy, G.L., Van Dijk, J.C., 2010. Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. Water Res. 44, 3077–3086.

Deborde, M., von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. Water Res. 42, 13–51. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025

Delmon, B., 1969. Introduction à la cinétique hétérogène. Éditions technip, Paris.

Déon, S., Fievet, P., Doubad, C.O., 2012. Tangential streaming potential/current measurements for the characterization of composite membranes. J. Membr. Sci. 423, 413–421.

Desclaux, S., Remigy, J.-C., 2007. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules. Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines base documentaire : TIB318DUO.

DiLeo, A.J., Vacante, D.A., Deane, E.F., 1993. Size exclusion removal of model mammalian viruses using a unique membrane system, Part I: membrane qualification. Biologicals 21, 275–286.

Doederer, K., Farré, M.J., Pidou, M., Weinberg, H.S., Gernjak, W., 2014. Rejection of disinfection by-products by RO and NF membranes: Influence of solute properties and operational parameters. J. Membr. Sci. 467, 195–205. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.029

Dražević, E., Košutić, K., Svalina, M., Catalano, J., 2017. Permeability of uncharged organic molecules in reverse osmosis desalination membranes. Water Res. 116, 13–22.

D. Richardson, S., 2002. The role of GC-MS and LC-MS in the discovery of drinking water disinfection by-products. J. Environ. Monit. 4, 1–9. https://doi.org/10.1039/B105578J

ElHadidy, A.M., Peldszus, S., Van Dyke, M.I., 2013. An evaluation of virus removal mechanisms by ultrafiltration membranes using MS2 and φX174 bacteriophage. Sep. Purif. Technol. 120, 215–223. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.09.026

Fane, A.G., 1996. Membranes for water production and wastewater reuse. Desalination 106, 1–9. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(96)00085-9

Ferrandon, O., Bouabane, H., Mazet, M., 1995. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. Rev. Sci. EauJournal Water Sci. 8, 183–200.

Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B., 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling. J. Membr. Sci. 100, 259–272. https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00265-Z

Folkes, L.K., Candeias, L.P., Wardman, P., 1995. Kinetics and mechanisms of hypochlorous acid reactions. Arch. Biochem. Biophys. 323, 120–126.

Fouquet, T., Torimura, M., Sato, H., 2016. Multi-stage Mass Spectrometry of Poly(vinyl pyrrolidone) and Its Vinyl Succinimide Copolymer Formed upon Exposure to Sodium Hypochlorite. Mass Spectrom. 5, A0050. https://doi.org/10.5702/massspectrometry.A0050

Fujioka, T., Khan, S.J., Poussade, Y., Drewes, J.E., Nghiem, L.D., 2012. N-nitrosamine removal by reverse osmosis for indirect potable water reuse–A critical review based on observations from laboratory-, pilot-and full-scale studies. Sep. Purif. Technol. 98, 503–515.

Fukatsu, K., Kokot, S., 2001. Degradation of poly (ethylene oxide) by electro-generated active species in aqueous halide medium. Polym. Degrad. Stab. 72, 353–359.

Fusco, A.J.V., Destéfanis, H.A., Avanza, J.R., 1980. Evaluation of the nucleation model for solid-liquid reactions. Rev. Latinoam. Ing. QUIMICA QUIMICA Apl.-Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem. 10, 61–75.

Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., 1999. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. Water Res. 33, 2929–2936. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00007-X

Gao, F., Wang, J., Zhang, H., Jia, H., Cui, Z., Yang, G., 2019. Aged PVDF and PSF ultrafiltration membranes restored by functional polydopamine for adjustable pore sizes and fouling control. J. Membr. Sci. 570–571, 156–167. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.037

Gaudichet-Maurin, E., Thominette, F., 2006. Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions. J. Membr. Sci. 282, 198–204. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.023

Geitner, R., Fritzsch, R., Bocklitz, T., Popp, J., 2018. corr2D: Implementation of 2D Correlation Analysis in R.

Gicquel, L., Wolbert, D., Laplanche, A., 1997. Adsorption de l'atrazine par charbon actif en poudre: influence des matières organiques et minérales dissoutes des eaux naturelles. Environ. Technol. 18, 467–478.

Giglia, S., Bohonak, D., Greenhalgh, P., Leahy, A., 2015. Measurement of pore size distribution and prediction of membrane filter virus retention using liquid–liquid porometry. J. Membr. Sci. 476, 399–409. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.053

Gijsbertsen-Abrahamse, A.J., Cornelissen, E.R., Hofman, J.A.M.H., 2006. Fiber failure frequency and causes of hollow fiber integrity loss. Desalination 194, 251–258. https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.11.010

Gitis, V., Haught, R., Clark, R., Gun, J., Lev, O., 2006. Application of nanoscale probes for the evaluation of the integrity of ultrafiltration membranes. J. Membr. Sci. 276, 185–192. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.09.055

Gros, M., Petrović, M., Barceló, D., 2007. Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain). Environ. Toxicol. Chem. 26, 1553–1562.

Gyürék, L.L., Finch, G.R., 1998. Modeling water treatment chemical disinfection kinetics. J. Environ. Eng. 124, 783–793.

Haaf, F., Sanner, A., Straub, F., 1985. Polymers of N-vinylpyrrolidone: synthesis, characterization and uses. Polym. J. 17, 143.

Haas, C.N., Joffe, J., 1994. Disinfection under Dynamic Conditions: Modification of Hom's Model for Decay. Environ. Sci. Technol. 28, 1367–1369. https://doi.org/10.1021/es00056a028

Hajibabania, S., Antony, A., Leslie, G., Le-Clech, P., 2012. Relative impact of fouling and cleaning on PVDF membrane hydraulic performances. Sep. Purif. Technol. 90, 204–212. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.001

Hamid, M.A.A., Chung, Y.T., Rohani, R., Junaidi, M.U.M., 2019. Miscible-blend polysulfone/polyimide membrane for hydrogen purification from palm oil mill effluent fermentation. Sep. Purif. Technol. 209, 598–607.

Hamieh, T., 1997. Potentiel Zêta des Dispersions et Emulsions Colloïdales: application au domaine cosmétique.

Hanafi, Y., Loulergue, P., Ababou-Girard, S., Meriadec, C., Rabiller-Baudry, M., Baddari, K., Szymczyk, A., 2016. Electrokinetic analysis of PES/PVP membranes aged by sodium hypochlorite solutions at different pH. J. Membr. Sci. 501, 24–32. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.041

Hanafi, Y., Szymczyk, A., Rabiller-Baudry, M., Baddari, K., 2014. Degradation of Poly(Ether Sulfone)/Polyvinylpyrrolidone Membranes by Sodium Hypochlorite: Insight from Advanced Electrokinetic Characterizations. Environ. Sci. Technol. 48, 13419–13426. https://doi.org/10.1021/es5027882

Hanson, B.A., plotSpectraJS, M.B. (author of the d3 js library used by, http://d3js.org), code), M.K. (author of initial A.-P., 2018. ChemoSpec: Exploratory Chemometrics for Spectroscopy.

Hassouna, F., Therias, S., Mailhot, G., Gardette, J.-L., 2009. Photooxidation of poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) in the solid state and in aqueous solution. Polym. Degrad. Stab. 94, 2257–2266. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.08.007

Hernández-Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G., Buisman, C.J.N., 2011. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. Water Res. 45, 2887–2896. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.009

Holst, G., 1954. The Chemistry of Bleaching and Oxidizing Agents. Chem. Rev. 54, 169–194. https://doi.org/10.1021/cr60167a005

Hom, L.W., 1972. Kinetics of chlorine disinfection in an ecosystem. J. Sanit. Eng. Div. 98, 183–194.

Houzelot, J.-L., 2000. Réacteurs chimiques polyphasés: couplage réaction/diffusion. Tech. Ing. Génie Procédés 5, J4012. 1-J4013. 2.

Huang, H., Young, T.A., Jacangelo, J.G., 2008. Chlorine-induced permeability recovery for low-pressure membrane filtration of natural waters. J. Membr. Sci. 325, 50–57. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.024

Hubbes, S.-S., Danzl, W., Foerst, P., 2018. Crystallization kinetics of palm oil of different geographic origins and blends thereof by the application of the Avrami model. LWT 93, 189–196. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.03.022

Hudson, N., Baker, A., Ward, D., Reynolds, D.M., Brunsdon, C., Carliell-Marquet, C., Browning, S., 2008. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. Sci. Total Environ. 391, 149–158. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.054

Ismail, A.F., Matsuura, T., 2018. Progress in transport theory and characterization method of Reverse Osmosis (RO) membrane in past fifty years. Desalination 434, 2–11.

Jacangelo, J.G., Laîné, J.-M., Cummings, E.W., Adham, S.S., 1995. UF with pretreatment for removing DBP precursors. J. - Am. Water Works Assoc. 87, 100–112. https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1995.tb06336.x

Jadhav, N.R., Gaikwad, V.L., Nair, K.J., Kadam, H.M., 2014. Glass transition temperature: Basics and application in pharmaceutical sector. Asian J. Pharm. AJP Free Full Text Artic. Asian J Pharm 3.

Jalalvandi, E., Shavandi, A., 2018. Polysuccinimide and its derivatives: Degradable and water soluble polymers (review). Eur. Polym. J. 109, 43–54. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.056

Jonas, J.J., Quelennec, X., Jiang, L., Martin, É., 2009. The Avrami kinetics of dynamic recrystallization. Acta Mater. 57, 2748–2756. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.02.033

Jucker, C., Clark, M.M., 1994. Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. J. Membr. Sci. 97, 37–52. https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00146-P

Judd, S., 2004. A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment. Water Sci. Technol. 49, 229–235. https://doi.org/10.2166/wst.2004.0131

Kärger, J., Ruthven, D.M., 2016. Diffusion in nanoporous materials: fundamental principles, insights and challenges. New J. Chem. 40, 4027–4048. https://doi.org/10.1039/C5NJ02836A

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. Water Res. 43, 363–380. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047

Katon, J.E., 1996. Infrared microspectroscopy. A review of fundamentals and applications. Micron 27, 303–314. https://doi.org/10.1016/S0968-4328(96)00045-5

Kennedy, M.A., Parks, R.J., 2009. Adenovirus virion stability and the viral genome: size matters. Mol. Ther. 17, 1664–1666.

Khelil, J., 2006. Memoire Online - Modélisation hydraulique et de la qualité d'eau dans les réseaux d'adduction d'eau potable par EPANET - Jalel KHELIL [WWW Document]. Memoire Online. URL https://www.memoireonline.com/10/09/2743/m_Modelisation-hydraulique-et-de-la-qualite-deau-dans-les-reseaux-dadduction-deau-potable-par-EP9.html (accessed 2.22.19).

Kim, H.-S., Takizawa, S., Ohgaki, S., 2007. Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river water treatment. Desalination, Wastewater Reclamation and Reuse for Sustainability 202, 271–277. https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.064

Kim, J., Cai, Z., Benjamin, M.M., 2008. Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. J. Membr. Sci. 310, 356–364. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.007

Kim, S., Chu, K.H., Al-Hamadani, Y.A., Park, C.M., Jang, M., Kim, D.-H., Yu, M., Heo, J., Yoon, Y., 2018. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: a review. Chem. Eng. J. 335, 896–914.

Kimura, K., Amy, G., Drewes, J.E., Heberer, T., Kim, T.-U., Watanabe, Y., 2003. Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. J. Membr. Sci. 227, 113–121.

Kiso, Y., Kitao, T., Jinno, K., Miyagi, M., 1992. The effects of molecular width on permeation of organic solute through cellulose acetate reverse osmosis membranes. J. Membr. Sci. 74, 95–103.

Kiso, Y., Kon, T., Kitao, T., Nishimura, K., 2001. Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes. J. Membr. Sci. 182, 205–214.

Koczkur, K.M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L., Skrabalak, S.E., 2015. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. Dalton Trans. 44, 17883–17905.

Kosiol, P., Hansmann, B., Ulbricht, M., Thom, V., 2017. Determination of pore size distributions of virus filtration membranes using gold nanoparticles and their correlation

with virus retention. J. Membr. Sci. 533, 289–301. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.043

Košutić, K., Dolar, D., Ašperger, D., Kunst, B., 2007. Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. Sep. Purif. Technol. 53, 244–249.

Košutić, K., Kunst, B., 2002. Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities. Desalination 142, 47–56.

Kou, Y., Wang, S., Luo, J., Sun, K., Zhang, J., Tan, Z., Shi, Q., 2019. Thermal analysis and heat capacity study of polyethylene glycol (PEG) phase change materials for thermal energy storage applications. J. Chem. Thermodyn. 128, 259–274. https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.031

Kourde-Hanafi, Y., Loulergue, P., Szymczyk, A., Van der Bruggen, B., Nachtnebel, M., Rabiller-Baudry, M., Audic, J.-L., Pölt, P., Baddari, K., 2017. Influence of PVP content on degradation of PES/PVP membranes: Insights from characterization of membranes with controlled composition. J. Membr. Sci. 533, 261–269.

Kovalova, L., Siegrist, H., von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., Moser, R., McArdell, C.S., 2013. Elimination of Micropollutants during Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV. Environ. Sci. Technol. 47, 7899–7908. https://doi.org/10.1021/es400708w

Kumar, U., Bandyopadhyay, M., 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. Bioresour. Technol. 97, 104–109.

Kuzmenko, D., Arkhangelsky, E., Belfer, S., Freger, V., Gitis, V., 2005. Chemical cleaning of UF membranes fouled by BSA. Desalination, Membranes in Drinking and Industrial Water Production 179, 323–333. https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.078

Kwon, Y.-N., Leckie, J.O., 2006. Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes: I. Changes in chemical/morphological properties. J. Membr. Sci. 283, 21–26. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.008

Langlet, J., Gaboriaud, F., Duval, J.F., Gantzer, C., 2008. Aggregation and surface properties of F-specific RNA phages: implication for membrane filtration processes. Water Res. 42, 2769–2777.

Le Hir, M., Wyart, Y., Georges, G., Siozade Lamoine, L., Sauvade, P., Moulin, P., 2018. Effect of salinity and nanoparticle polydispersity on UF membrane retention fouling. J. Membr. Sci. 563, 405–418. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.05.077

Lebeau, T., Lelièvre, C., Buisson, H., Cléret, D., Van de Venter, L.W., Côté, P., 1998. Immersed membrane filtration for the production of drinking water: combination with PAC for NOM and SOCs removal. Desalination 117, 219–231. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00101-5

Lee, S.-E., Jeong, E., Lee, M.Y., Lee, M.-K., Lee, Y.-S., 2016. Improvement of the mechanical and thermal properties of polyethersulfone-modified epoxy composites. J. Ind. Eng. Chem. 33, 73–79.

Legube, B., 2015. Production d'eau potable : Filières et procédés de traitement, Technique et ingénierie. Dunod.

Levitsky, I., Duek, A., Arkhangelsky, E., Pinchev, D., Kadoshian, T., Shetrit, H., Naim, R., Gitis, V., 2011. Understanding the oxidative cleaning of UF membranes. J. Membr. Sci. 377, 206–213. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.046

Levitsky, I., Duek, A., Naim, R., Arkhangelsky, E., Gitis, V., 2012. Cleaning UF membranes with simple and formulated solutions. Chem. Eng. Sci. 69, 679–683. https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.10.060

Li, H., Kim, H., 2008. Thermal degradation and kinetic analysis of PVDF/modified MMT nanocomposite membranes. Desalination 234, 9–15.

Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U., 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. Carbon 40, 2085–2100. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00069-6

Li, Z., Meng, X., Zhang, Z., 2019. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of Rhodamine B on MoS2. Mater. Res. Bull. 111, 238–244. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.11.012

Licona, K.P.M., Geaquinto, L.R. de O., Nicolini, J.V., Figueiredo, N.G., Chiapetta, S.C., Habert, A.C., Yokoyama, L., 2018. Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. J. Water Process Eng. 25, 195–204. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.002

Lin, C.-F., Huang, Y.-J., Hao, O.J., 1999. Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment. Water Res. 33, 1252–1264. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00322-4

Liu, F., Hashim, N.A., Liu, Y., Abed, M.R.M., Li, K., 2011. Progress in the production and modification of PVDF membranes. J. Membr. Sci. 375, 1–27. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014

Loría-Bastarrachea, M.I., Herrera-Kao, W., Cauich-Rodríguez, J.V., Cervantes-Uc, J.M., Vázquez-Torres, H., Ávila-Ortega, A., 2011. A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly (vinyl pyrrolidone). J. Therm. Anal. Calorim. 104, 737–742.

Louie, S.M., Gorham, J.M., Tan, J., Hackley, V.A., 2017. Ultraviolet photo-oxidation of polyvinylpyrrolidone (PVP) coatings on gold nanoparticles. Env. Sci Nano 4, 1866–1875. https://doi.org/10.1039/C7EN00411G

Löwenberg, J., Zenker, A., Baggenstos, M., Koch, G., Kazner, C., Wintgens, T., 2014. Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency. Water Res. 56, 26–36. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.038

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Sci. Total Environ. 473–474, 619–641. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065

Maia, C.M.B.F., Piccolo, A., Mangrich, A.S., 2008. Molecular size distribution of compost-derived humates as a function of concentration and different counterions. Chemosphere 73, 1162–1166. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.069

Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., 2015. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. Water Res. 72, 315–330.

Makardij, A., Chen, X.D., Farid, M.M., 1999. Microfiltration and Ultrafiltration of Milk: Some Aspects of Fouling and Cleaning. Food Bioprod. Process. 77, 107–113. https://doi.org/10.1205/096030899532394

Marbelia, L., Bilad, M.R., Vankelecom, I.F.J., 2019. Gradual PVP leaching from PVDF/PVP blend membranes and its effects on membrane fouling in membrane bioreactors. Sep. Purif. Technol. 213, 276–282. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.045

Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? Sci. Total Environ. 461–462, 480–498. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034

Massart, D.L., Vandeginste, B.G., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J., Mann, C.K., 1997. Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A. Appl. Spectrosc. 52, 302A.

Matilainen, A., Sillanpää, M., 2010. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. Chemosphere 80, 351–365. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.067

Michen, B., Graule, T., 2010. Isoelectric points of viruses. J. Appl. Microbiol. 109, 388–397.

Mikdam, A., Colin, X., Minard, G., Billon, N., Maurin, R., 2017. A kinetic model for predicting the oxidative degradation of additive free polyethylene in bleach desinfected water. Polym. Degrad. Stab. 146, 78–94. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.020

Mikel, P., Vasickova, P., Tesarik, R., Malenovska, H., Kulich, P., Vesely, T., Kralik, P., 2016. Preparation of MS2 phage-like particles and their use as potential process control viruses for detection and quantification of enteric RNA viruses in different matrices. Front. Microbiol. 7, 1911.

Mohamadi, S., 2012. Preparation and characterization of PVDF/PMMA/graphene polymer blend nanocomposites by using ATR-FTIR technique, in: Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology. IntechOpen.

Mohammad, A.W., Teow, Y.H., Ang, W.L., Chung, Y.T., Oatley-Radcliffe, D.L., Hilal, N., 2015. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. Desalination, State-of-the-Art Reviews in Desalination 356, 226–254. https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.043

Molnár, G., Botvay, A., Pöppl, L., Torkos, K., Borossay, J., Máthé, Á., Török, T., 2005. Thermal degradation of chemically modified polysulfones. Polym. Degrad. Stab. 89, 410–417.

Momtaz, M., Dewez, J.-L., Marchand-Brynaert, J., 2005. Chemical reactivity assay and surface characterization of a poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane (“Durapore DVPP”). J. Membr. Sci. 250, 29–37. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.10.011

Monteiro, S.C., Boxall, A.B.A., 2010. Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 202, 53–154. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1157-5_2

Morales, G.V., Capretto, M.E., Mercado Fuentes, L., Quiroga, O.D., 2000. Dissolution kinetics of hydroboracite in water saturated with carbon dioxide. Hydrometallurgy 58, 127–133. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00122-5

Moreno-Castilla, C., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcıa, M.A., Rivera-Utrilla, J., 2003. Influence of support surface properties on activity of bacteria immobilised on activated carbons for water denitrification. Carbon 41, 1743–1749.

Mozia, S., Tomaszewska, M., Morawski, A.W., 2006. Application of an ozonation–adsorption–ultrafiltration system for surface water treatment. Desalination 190, 308–314. https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.001

Nachtnebel, M., Fitzek, H., Mayrhofer, C., Chernev, B., Pölt, P., 2016. Spatial localization of membrane degradation by in situ wetting and drying of membranes in the scanning electron microscope. J. Membr. Sci. 503, 81–89. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.046

Naseri, M.G., Saion, E.B., Hashim, M., Shaari, A.H., Ahangar, H.A., 2011. Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method. Solid State Commun. 151, 1031–1035.

Neumann, M., Schliebner, I., 2017. Protecting the Sources of Our Drinking Water–A Revised Proposal for Implementing Criteria and an Assessment Procedure to Identify Persistent, Mobile and Toxic (PMT) and Very Persistent, Very Mobile (vPvM) Substances Registered Under REACH.

Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., Knappe, D.R.U., 2002. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects. Carbon 40, 2147–2156. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00098-2

Nghiem, L.D., Coleman, P.J., 2008. NF/RO filtration of the hydrophobic ionogenic compound triclosan: transport mechanisms and the influence of membrane fouling. Sep. Purif. Technol. 62, 709–716.

Nghiem, L.D., Manis, A., Soldenhoff, K., Schäfer, A.I., 2004. Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. J. Membr. Sci. 242, 37–45.

Nguyen, L.N., Hai, F.I., Kang, J., Price, W.E., Nghiem, L.D., 2013. Coupling granular activated carbon adsorption with membrane bioreactor treatment for trace organic contaminant removal: Breakthrough behaviour of persistent and hydrophilic compounds. J. Environ. Manage. 119, 173–181.

Nguyen, T., 1985. Degradation of Poly[vinyl Fluoride] and Poly[vinylidene Fluoride]. J. Macromol. Sci. Part C 25, 227–275. https://doi.org/10.1080/15583728509412823

Nicklin, S.A., Wu, E., Nemerow, G.R., Baker, A.H., 2005. The influence of adenovirus fiber structure and function on vector development for gene therapy. Mol. Ther. 12, 384–393.

Noda, I., 2004. Advances in two-dimensional correlation spectroscopy. Vib. Spectrosc. 36, 143–165.

Nyström, M., Ruohomäki, K., Kaipia, L., 1996. Humic acid as a fouling agent in filtration. Desalination 106, 79–87. http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(96)00095-1

Oh, H.K., Takizawa, S., Ohgaki, S., Katayama, H., Oguma, K., Yu, M.J., 2007. Removal of organics and viruses using hybrid ceramic MF system without draining PAC. Desalination, Wastewater Reclamation and Reuse for Sustainability 202, 191–198. https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.054

Orhan, T., Ates, S., Hacaloglu, J., Yagci, Y., 2012. Thermal degradation characteristics of polysulfones with benzoxazine end groups. J. Anal. Appl. Pyrolysis 94, 146–152.

Ozaki, H., Li, H., 2002. Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane. Water Res. 36, 123–130.

Pal, A., Gin, K.Y.-H., Lin, A.Y.-C., Reinhard, M., 2010. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. Sci. Total Environ. 408, 6062–6069. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026

Panasenko, O.M., Gorudko, I.V., Sokolov, A.V., 2013. Hypochlorous acid as a precursor of free radicals in living systems. Biochem. Mosc. 78, 1466–1489.

Pastoriza, C., Antelo, J.M., Amoedo, F.A., Parajó, M., 2016. N-Chlorination rate of five-membered heterocyclic nitrogen compounds. J. Phys. Org. Chem. 29, 382–393. https://doi.org/10.1002/poc.3545

Peinador, R.I., Calvo, J.I., ToVinh, K., Thom, V., Prádanos, P., Hernández, A., 2011. Liquid–liquid displacement porosimetry for the characterization of virus retentive membranes. J. Membr. Sci. 372, 366–372.

Pellegrin, B., 2013. Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes d'ultrafiltration en polyethersulfone/poly (N-vinyl pyrrolidone) en conditions d'usage. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

Pellegrin, B., Mezzari, F., Hanafi, Y., Szymczyk, A., Remigy, J.-C., Causserand, C., 2015. Filtration performance and pore size distribution of hypochlorite aged PES/PVP ultrafiltration membranes. J. Membr. Sci. 474, 175–186.

Pellegrin, B., Prulho, R., Rivaton, A., Thérias, S., Gardette, J.-L., Gaudichet-Maurin, E., Causserand, C., 2013. Multi-scale analysis of hypochlorite induced PES/PVP ultrafiltration membranes degradation. J. Membr. Sci. 447, 287–296.

Peniche, C., Zaldívar, D., Pazos, M., Páz, S., Bulay, A., Román, J.S., 1993. Study of the thermal degradation of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) by thermogravimetry–FTIR. J. Appl. Polym. Sci. 50, 485–493.

Pilutti, M., Nemeth, J.E., Nemeth, P.J.E., 2003. Technical and cost review of commercially available MF/UF membrane products. Desalination 1–15.

Plakas, K.V., Karabelas, A.J., 2012. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes—a review. Desalination 287, 255–265.

Pressley, T.A., Bishop, D.F., Roan, S.G., 1972. Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination. Environ. Sci. Technol. 6, 622–628. https://doi.org/10.1021/es60066a006

Prevost, B., Lucas, F.S., Goncalves, A., Richard, F., Moulin, L., Wurtzer, S., 2015. Large scale survey of enteric viruses in river and waste water underlines the health status of the local population. Environ. Int. 79, 42–50.

Prulho, R., 2013. Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes polymères d'ultrafiltration au contact de l'hypochlorite de sodium. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

Prulho, R., Therias, S., Rivaton, A., Gardette, J.-L., 2013. Ageing of polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone blends in contact with bleach water. Polym. Degrad. Stab. 98, 1164–1172. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.011

Puspitasari, V., Granville, A., Le-Clech, P., Chen, V., 2010. Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane. Sep. Purif. Technol. 72, 301–308. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.001

Qin, J.-J., Oo, M.H., Li, Y., 2005. Hollow fiber ultrafiltration membranes with enhanced flux for humic acid removal. J. Membr. Sci. 247, 119–125. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.09.016

Qin, J.-J., Wong, F.-S., 2002. Hypochlorite treatment of hydrophilic hollow fiber ultrafiltration membranes for high fluxes. Desalination 146, 307–309. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00497-6

Rabiller-Baudry, M., Bouzin, A., Hallery, C., Girard, J., Leperoux, C., 2015. Evidencing the chemical degradation of a hydrophilised PES ultrafiltration membrane despite protein fouling. Sep. Purif. Technol. 147, 62–81. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.056

Ranke, J., 2018. chemCal: Calibration Functions for Analytical Chemistry.

Reemtsma, T., Berger, U., Arp, H.P.H., Gallard, H., Knepper, T.P., Neumann, M., Quintana, J.B., Voogt, P. de, 2016. Mind the Gap: Persistent and Mobile Organic Compounds—Water Contaminants That Slip Through. Environ. Sci. Technol. 50, 10308–10315. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03338

Regula, C., Carretier, E., Wyart, Y., Gésan-Guiziou, G., Vincent, A., Boudot, D., Moulin, P., 2014. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review. Water Res. 56, 325–365. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.050

Regula, C., Carretier, E., Wyart, Y., Sergent, M., Gesan-Guiziou, G., Vincent, A., Boudot, D., Moulin, P., 2013. Validité du paramètre c× t appliqué au vieillissement des membranes de production d'eau potable, in: XIVe Congrès SFGP 2013. Editions Lavoisier, p. np.

Robinson, S., Abdullah, S.Z., Bérubé, P., Le-Clech, P., 2016. Ageing of membranes for water treatment: Linking changes to performance. J. Membr. Sci. 503, 177–187. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.033

Roesink, H.D.W., Beerlage, M.A.M., Potman, W., van den Boomgaard, T., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A., 1991. Characterization of new membrane materials by means of fouling experiments Adsorption of bsa on polyetherimide—polyvinylpyrrolidone membranes. Colloids Surf. 55, 231–243. https://doi.org/10.1016/0166-6622(91)80095-6

Ross, G.J., Watts, J.F., Hill, M.P., Morrissey, P., 2000. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment1. The degradation mechanism. Polymer 41, 1685–1696. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00343-2

Rouaix, S., Causserand, C., Aimar, P., 2006. Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties. J. Membr. Sci. 277, 137–147. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.040

Sahar, E., David, I., Gelman, Y., Chikurel, H., Aharoni, A., Messalem, R., Brenner, A., 2011. The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater. Desalination 273, 142–147.

Sánchez-López, E., Crego, A.L., Marina, M.L., 2017. Design of strategies to study the metabolic profile of highly polar compounds in plasma by reversed-phase liquid chromatography–high resolution mass spectrometry. J. Chromatogr. A 1490, 156–165.

Savart, T., 2013. Conception et réalisation de fibres creuses industrielles d'ultrafiltration en poly (fluorure de vinylidène)(PvDF) contenant des copolymères à blocs. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

Schäfer, A.I., Mauch, R., Waite, T.D., Fane, A.G., 2002. Charge effects in the fractionation of natural organics using ultrafiltration. Environ. Sci. Technol. 36, 2572–2580.

Schrotter, J.-C., Rapenne, S., Leparc, J., Remize, P.-J., Casas, S., 2010. Current and Emerging Developments in Desalination with Reverse Osmosis Membrane Systems, in: Comprehensive Membrane Science and Engineering. Elsevier, pp. 35–65. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-093250-7.00047-5

Schulze, S., Sättler, D., Neumann, M., Arp, H.P.H., Reemtsma, T., Berger, U., 2018. Using REACH registration data to rank the environmental emission potential of persistent and mobile organic chemicals. Sci. Total Environ. 625, 1122–1128. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.305

Schulze, S., Zahn, D., Montes, R., Rodil, R., Quintana, J.B., Knepper, T.P., Reemtsma, T., Berger, U., 2019. Occurrence of emerging persistent and mobile organic contaminants in European water samples. Water Res. 153, 80–90. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.008

Seo, G.T., Suzuki, Y., Ohgaki, S., 1996. Biological powdered activated carbon (BPAC) microfiltration for wastewater reclamation and reuse. Desalination 106, 39–45. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(96)00090-2

Shao, S., Liang, H., Qu, F., Li, K., Chang, H., Yu, H., Li, G., 2016. Combined influence by humic acid (HA) and powdered activated carbon (PAC) particles on ultrafiltration membrane fouling. J. Membr. Sci. 500, 99–105. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.036

Shen, J., Schäfer, A., 2014. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: a review. Chemosphere 117, 679–691.

Sheng, C., Nnanna, A.G.A., Liu, Y., Vargo, J.D., 2016. Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. Sci. Total Environ. 550, 1075–1083. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.179

Shenvi, S.S., Isloor, A.M., Ismail, A.F., 2015. A review on RO membrane technology: developments and challenges. Desalination 368, 10–26.

Shi, H., Pasco, E.V., Tarabara, V.V., 2017. Membrane-based methods of virus concentration from water: a review of process parameters and their effects on virus recovery. Environ. Sci. Water Res. Technol. 3, 778–792. https://doi.org/10.1039/C7EW00016B

Shi, X., Field, R., Hankins, N., 2011. Review of fouling by mixed feeds in membrane filtration applied to water purification. Desalination Water Treat. 35, 68–81. https://doi.org/10.5004/dwt.2011.3131

Shi, X., Tal, G., Hankins, N.P., Gitis, V., 2014. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. J. Water Process Eng. 1, 121–138. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.003

Sidiras, D., Batzias, F., Schroeder, E., Ranjan, R., Tsapatsis, M., 2011. Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed systems. Chem. Eng. J., Special Section: Symposium on Post-Combustion Carbon Dioxide Capture 171, 883–896. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.029

Silva, M.F., Da Silva, C.A., Fogo, F.C., Pineda, E.A.G., Hechenleitner, A.A., 2005. Thermal and FTIR study of polyvinylpyrrolidone/lignin blends. J. Therm. Anal. Calorim. 79, 367–370.

Sinha, I., Mandal, R.K., 2011. Avrami exponent under transient and heterogeneous nucleation transformation conditions. J. Non-Cryst. Solids 357, 919–925. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.005

Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. Desalination 202, 156–181.

Song, K.-Y., Park, P.-K., Kim, J.-H., Lee, C.-H., Lee, S., 2009. Coupling effect of 17β-estradiol and natural organic matter on the performance of a PAC adsorption/membrane filtration hybrid system. Desalination, Issue 1: Water Resources Management: New Approaches and Technologies 237, 392–399. https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.004

Stoeva, S., Gjurova, K., Zagorcheva, M., 2000. Thermal analysis study on the degradation of the solid-state chlorinated poly(ethylene). Polym. Degrad. Stab. 67, 117–128. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00101-9

Stoeva, S., Vlaev, L., 2002. Kinetics of the Solid-State Chlorination of High-Density Polyethylene. Macromol. Chem. Phys. 203, 346–353. https://doi.org/10.1002/1521-3935(20020101)203:2<346::AID-MACP346>3.0.CO;2-7

Stoquart, C., Servais, P., Bérubé, P.R., Barbeau, B., 2012. Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water: A review. J. Membr. Sci. 411–412, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.012

Sun, Z., Chen, F., 2016. Hydrophilicity and antifouling property of membrane materials from cellulose acetate/polyethersulfone in DMAc. Int. J. Biol. Macromol. 91, 143–150. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.072

Susanto, H., Ulbricht, M., 2009. Polymeric Membranes for Molecular Separations, in: Membrane Operations. Wiley-Blackwell, pp. 19–43. https://doi.org/10.1002/9783527626779.ch2

Tan, Y., Challa, G., 1976. The glass transition temperature of poly (N-vinyl pyrrolidone) and the effect of water. Polymer 17, 739–740.

Teella, A., Zydney, A.L., Zhou, H., Olsen, C., Robinson, C., 2015. Effects of chemical sanitization using N a OH on the properties of polysulfone and polyethersulfone ultrafiltration membranes. Biotechnol. Prog. 31, 90–96.

Tian, J., Liang, H., Yang, Y., Tian, S., Li, G., 2008. Membrane adsorption bioreactor (MABR) for treating slightly polluted surface water supplies: As compared to membrane bioreactor (MBR). J. Membr. Sci. 325, 262–270. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.047

Tian, J.Y., Chen, Z.L., Liang, H., Li, X., Wang, Z.Z., Li, G.B., 2009. Comparison of biological activated carbon (BAC) and membrane bioreactor (MBR) for pollutants removal in drinking water treatment. Water Sci. Technol. 60, 1515–1523. https://doi.org/10.2166/wst.2009.481

Tomaszewska, M., Mozia, S., 2002. Removal of organic matter from water by PAC/UF system. Water Res. 36, 4137–4143. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00122-7

Tomellini, M., 2017. Phase transformation kinetics of Voronoi cells in space tessellation governed by the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami model. Phys. Lett. A 381, 1067–1075. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2017.01.039

Touffet, A., 2014. Étude des performances d'unités d'ultrafiltration : Impact de la qualité de la ressource, des prétraitements et des lavages chimiques (Chimie et Microbiologie de l'eau). Université de Poitiers, Poitiers,.

Touffet, A., Baron, J., Welte, B., Joyeux, M., Teychene, B., Gallard, H., 2015. Impact of pretreatment conditions and chemical ageing on ultrafiltration membrane performances. Diagnostic of a coagulation/adsorption/filtration process. J. Membr. Sci. 489, 284–291. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.043

Trilisky, E.I., Lenhoff, A.M., 2007. Sorption processes in ion-exchange chromatography of viruses. J. Chromatogr. A, 19th International Symposium on Preparative and Process Chromatography 1142, 2–12. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.094

Tsehaye, M.T., Velizarov, S., Van der Bruggen, B., 2018. Stability of polyethersulfone membranes to oxidative agents: A review. Polym. Degrad. Stab. 157, 15–33. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.09.004

Tudorachi, N., Chiriac, A.P., 2011. TGA/FTIR/MS study on thermal decomposition of poly (succinimide) and sodium poly (aspartate). Polym. Test. 30, 397–407.

USEPA, D6908-06(2017), Standard Practice for Integrity Testing of Water Filtration Membrane Systems, ASTM International, United States, n.d.

Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., Vandecasteele, C., 1999. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. J. Membr. Sci. 156, 29–41. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00326-3

Vatsha, B., Ngila, J.C., Moutloali, R.M., 2014. Preparation of antifouling polyvinylpyrrolidone (PVP 40K) modified polyethersulfone (PES) ultrafiltration (UF) membrane for water purification. Phys. Chem. Earth Parts ABC 67–69, 125–131. https://doi.org/10.1016/j.pce.2013.09.021

Veolia Water Technologies | Opaline™ C [WWW Document], n.d. URL http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/opaline/fr/opalineC.htm (accessed 2.9.19).

Veolia Water Technologies | Opaline™ S [WWW Document], n.d. URL http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/opaline/fr/opalineS.htm (accessed 2.9.19).

Wang, P., Wang, Z., Wu, Z., Zhou, Q., Yang, D., 2010. Effect of hypochlorite cleaning on the physiochemical characteristics of polyvinylidene fluoride membranes. Chem. Eng. J. 162, 1050–1056. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.019

Wang, X.-Z., Xue, G., Wang, B.-Z., Wang, L., 2004. Pilot Study on Drinking Water Advanced Treatment by GAC-MF System. J. Donghua Univ. 21, 135–139.

Wang, Y., Pan, J., Han, X., Sinka, C., Ding, L., 2008. A phenomenological model for the degradation of biodegradable polymers. Biomaterials 29, 3393–3401. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.04.042

Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E., 2005. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. Environ. Sci. Technol. 39, 6649–6663. https://doi.org/10.1021/es0484799

Wienk, I.M., Meuleman, E.E.B., Borneman, Z., van den Boomgaard, T., Smolders, C.A., 1995. Chemical treatment of membranes of a polymer blend: Mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone). J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 33, 49–54. https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330105

Wolff, S.H., Zydney, A.L., 2004. Effect of bleach on the transport characteristics of polysulfone hemodialyzers. J. Membr. Sci. 243, 389–399. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.044

Wu, B., Wang, R., Fane, A.G., 2017. The roles of bacteriophages in membrane-based water and wastewater treatment processes: A review. Water Res. 110, 120–132.

Wurtzer, S., Prevost, B., Lucas, F.S., Moulin, L., 2014. Detection of enterovirus in environmental waters: a new optimized method compared to commercial real-time RT-qPCR kits. J. Virol. Methods 209, 47–54.

Xie, P., de Lannoy, C.-F., Ma, J., Wang, Z., Wang, S., Li, J., Wiesner, M.R., 2016. Improved chlorine tolerance of a polyvinyl pyrrolidone-polysulfone membrane enabled by carboxylated carbon nanotubes. Water Res. 104, 497–506. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.029

Xu, P., Drewes, J.E., Bellona, C., Amy, G., Kim, T.-U., Adam, M., Heberer, T., 2005. Rejection of emerging organic micropollutants in nanofiltration-reverse osmosis membrane applications. Water Environ. Res. Res. Publ. Water Environ. Fed. 77, 40–48.

Yadav, K., Morison, K., Staiger, M.P., 2009. Effects of hypochlorite treatment on the surface morphology and mechanical properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes. Polym. Degrad. Stab. 94, 1955–1961. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.027

Yadav, K., Morison, K.R., 2010. Effects of hypochlorite exposure on flux through polyethersulphone ultrafiltration membranes. Food Bioprod. Process. 88, 419–424. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.09.005

Yangali Quintanilla, V., 2010. Rejection of Emerging Organic Contaminants by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes: Effects of Fouling, Modelling and Water Reuse. CRC Press. https://doi.org/10.1201/b10832

Yangali-Quintanilla, V., Sadmani, A., McConville, M., Kennedy, M., Amy, G., 2009. Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes. Water Res. 43, 2349–2362. https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.027

Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., 2001. An experimental study of humid acid and powdered activated carbon deposition on UF membranes and their removal by backwashing. Desalination 140, 195–209. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00368-X

Yoon, Y., Amy, G., Cho, J., Her, N., Pellegrino, J., 2002. Transport of perchlorate (ClO4−) through NF and UF membranes. Desalination 147, 11–17. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00564-7

Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., 2005. Adsorption of 3H-Labeled 17-β Estradiol on Powdered Activated Carbon. Water. Air. Soil Pollut. 166, 343–351. https://doi.org/10.1007/s11270-005-7274-z

Zahn, D., Mucha, P., Zilles, V., Touffet, A., Gallard, H., Knepper, T.P., Frömel, T., 2019. Identification of potentially mobile and persistent transformation products of REACH-registered chemicals and their occurrence in surface waters. Water Res. 150, 86–96. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.042

Zarrouki, M., 1990. Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide: Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Zhang, L., Huang, M., Zhou, C., 2013. Thermal stability and decomposition kinetics of polysuccinimide. Am. J. Anal. Chem. 4, 749.

Zhang, S., Shen, J., Qiu, X., Weng, D., Zhu, W., 2006. ESR and vibrational spectroscopy study on poly(vinylidene fluoride) membranes with alkaline treatment. J. Power Sources, Selected papers presented at the 2004 Meeting of the International Battery Association 153, 234–238. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.020

Zhang, Y., Wang, J., Gao, F., Chen, Y., Zhang, H., 2017. A comparison study: The different impacts of sodium hypochlorite on PVDF and PSF ultrafiltration (UF) membranes. Water Res. 109, 227–236. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.022

Zhang, Y., Zhang, L., Hou, L., Kuang, S., Yu, A., 2019. Modeling of the variations of permeate flux, concentration polarization, and solute rejection in nanofiltration system. AIChE J. 65, 1076–1087. https://doi.org/10.1002/aic.16475

Zhang, Z., O'Hara, I.M., Kent, G.A., Doherty, W.O., 2013. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. Ind. Crops Prod. 42, 41–49.

Zhou, J.L., Zhang, Z.L., Banks, E., Grover, D., Jiang, J.Q., 2009. Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water. J. Hazard. Mater. 166, 655–661. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.070

Zhou, S., Chen, S., Yuan, Y., Lu, Q., 2015. Influence of Humic Acid Complexation with Metal Ions on Extracellular Electron Transfer Activity. Sci. Rep. 5. https://doi.org/10.1038/srep17067

Zhou, Z., Huang, G., Xiong, Y., Zhou, M., Zhang, S., Tang, C.Y., Meng, F., 2017. Unveiling the Susceptibility of Functional Groups of Poly(ether sulfone)/Polyvinylpyrrolidone Membranes to NaOCl: A Two-Dimensional Correlation Spectroscopic Study. Environ. Sci. Technol. 51, 14342–14351. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03952

Zhu, H., Nyström, M., 1998. Cleaning results characterized by flux, streaming potential and FTIR measurements. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 138, 309–321. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00072-1

Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim, R., 2006. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. Desalination 194, 211–231. https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.030

Annexes

Tableau 1: Conditions d'exposition au chlore des membranes

Exposition au chlore ($mg.L^{-1}.h$)	Durée (h)	$[Cl_2]_{libre}$ ($mg.L^{-1}$)	pH	$[Fe^{III}]$ ($mg.L^{-1}$)	[pCBA] ($mg.L^{-1}$)	Membrane A	Membrane B	Membrane C	Membrane D	Membrane E
0	0,0	0	2,0			X				
0	0,0	0	7,5			X				
0	0,0	0	12,0			X	X	X	X	X
4500	150,0	30,0	2,0			X				
4500	150,0	30,0	2,0		0,8	X				
4500	150,0	30,0	2,0	0,2	0,8	X				
4500	150,0	30,0	2,0	0,2		X				
4500	150,0	30,0	7,5			X	X	X	X	X
4500	150,0	30,0	7,5	0,2		X				
4500	150,0	30,0	7,5		0,8	X				
4500	150,0	30,0	7,5	0,2	0,8	X				
4500	150,0	30,0	12,0			X	X	X	X	X
4500	150,0	30,0	12,0	0,2		X				
4500	150,0	30,0	12,0		0,8	X				
4500	150,0	30,0	12,0	0,2	0,8	X				
4500	150,0	30,0	12,0	0,2	0,8	X				
4500	75,0	60,0	7,5			X	X	X	X	X
4500	75,0	60,0	12,0			X	X	X	X	X
125	4,2	30,0	7,5			X				
250	8,3	30,0	7,5			X				
500	16,7	30,0	7,5			X				
1000	33,3	30,0	7,5			X				
2700	90,0	30,0	7,5			X				
4500	150,0	30,0	7,5			X				
125	8,0	15,6	7,5			X				
250	8,0	31,3	7,5			X				
500	8,0	62,5	7,5			X				
1000	8,0	125,0	7,5			X				
2500	8,0	312,5	7,5			X				
4500	8,0	565,2	7,5			X				

Tableau 2 : Caractérisation des membranes avant et après exposition au chlore

Analyse	**Membrane A**	**Membrane B**	**Membrane C**	**Membrane D**	**Membrane E**
ATR-FTIR	X	X	X	X	X
FTIR-Mapping	X				
ATG-DSC	X	X	X	X	X
MEB	X				
Porométrie	X				
Potentiel zêta	X				

Tableau 3 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - 1,3-di-o-tolylguanidine

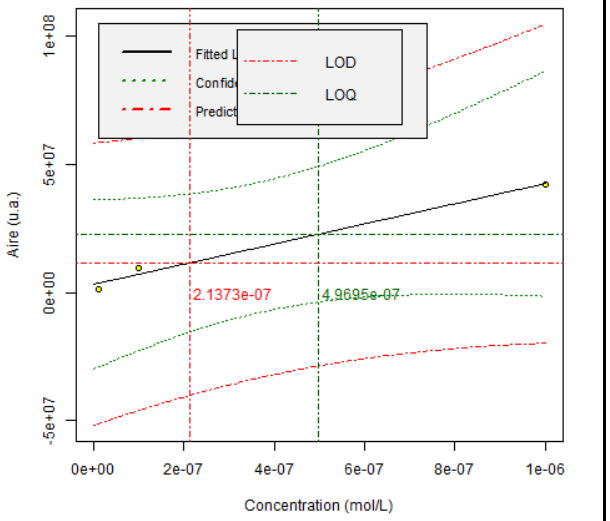
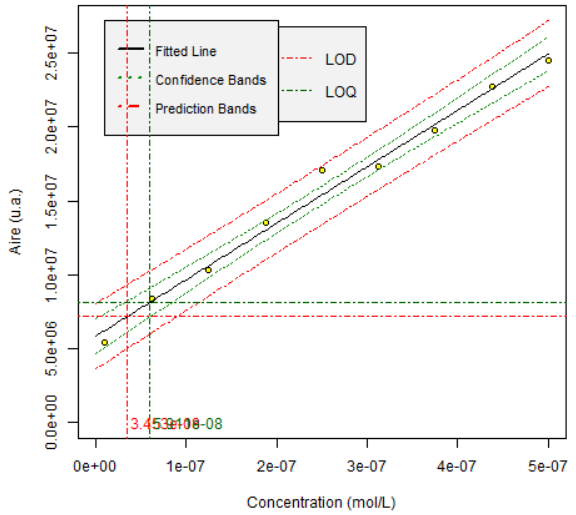
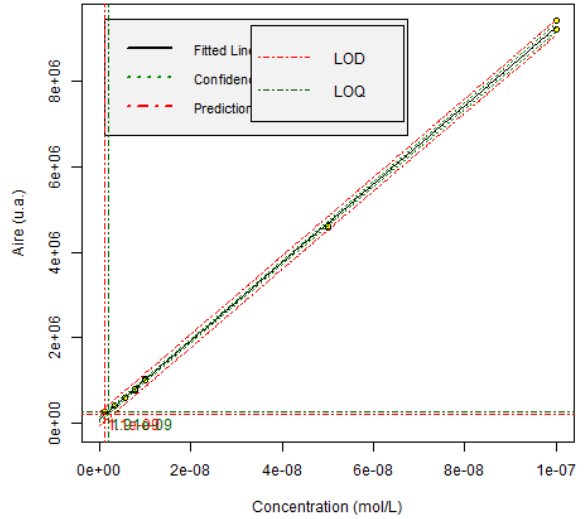
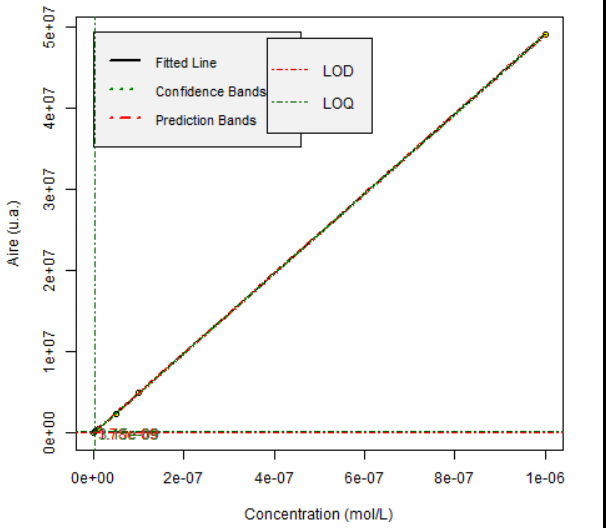
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			
Gamme étalon individuelle			

Tableau 4 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - 1,3-diphenylguanidine

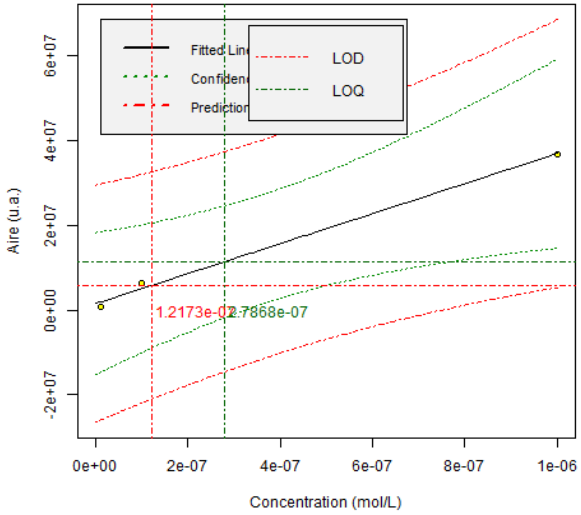
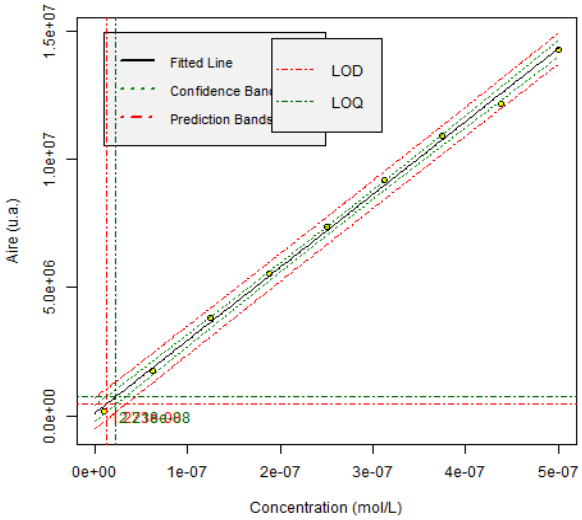
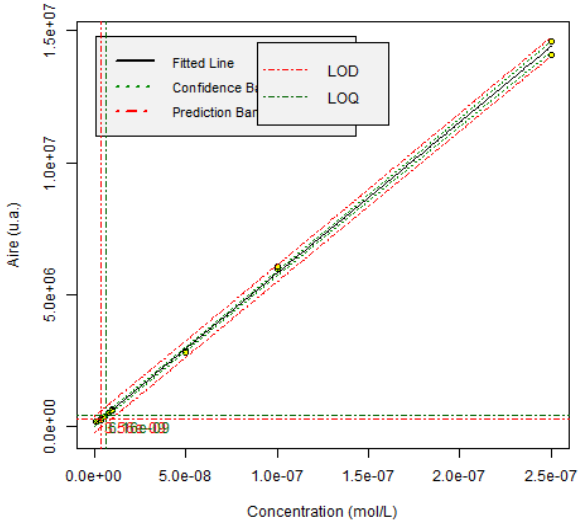
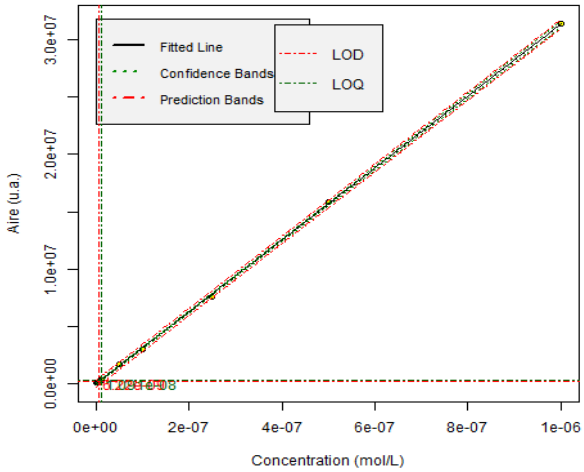
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			
Gamme étalon individuelle			

Tableau 5 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane

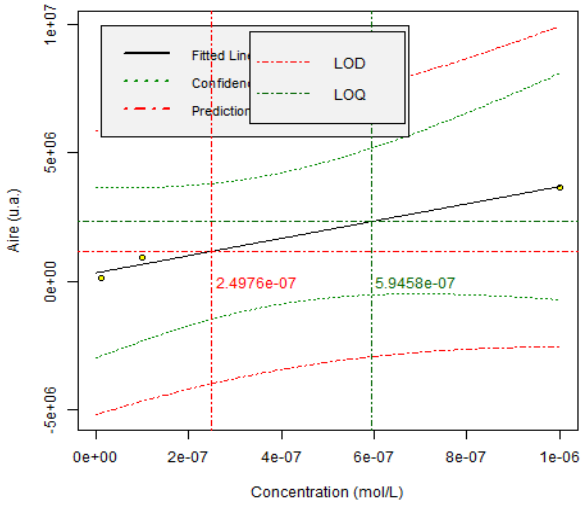
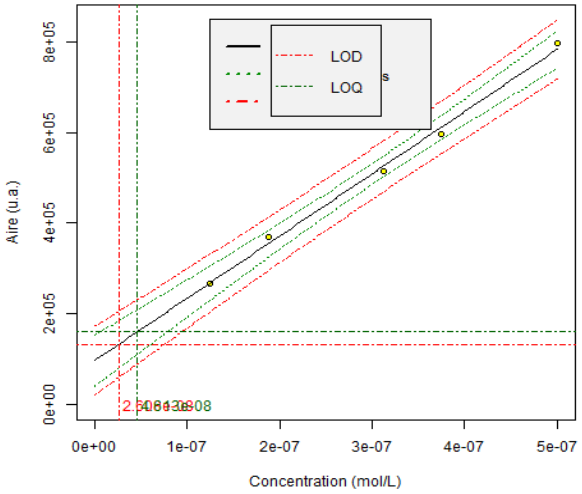
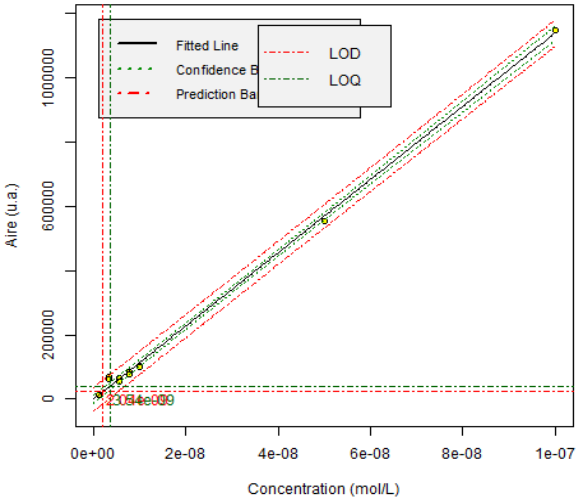
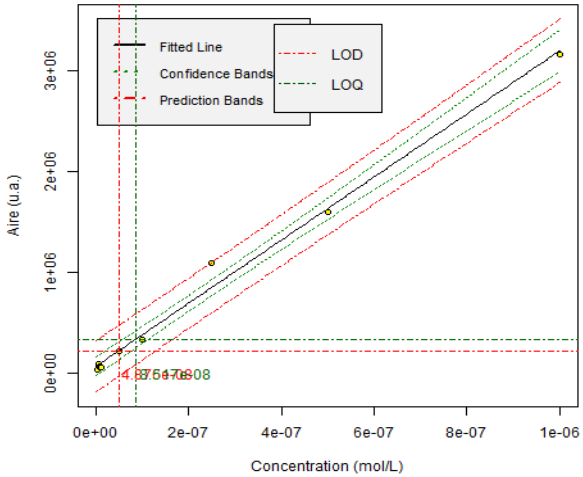
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			
Gamme étalon individuelle			

Tableau 6 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - 1-adamantylamine

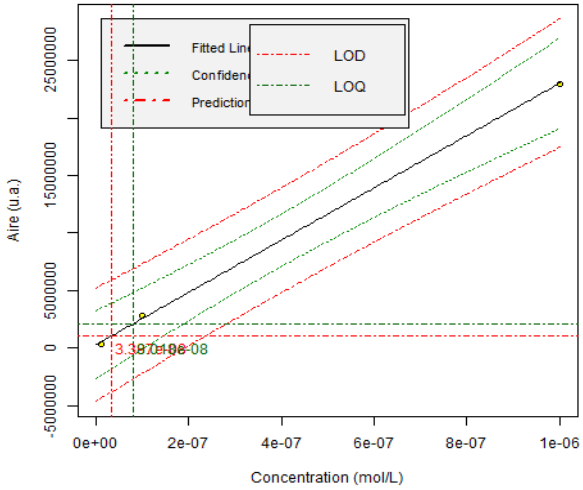
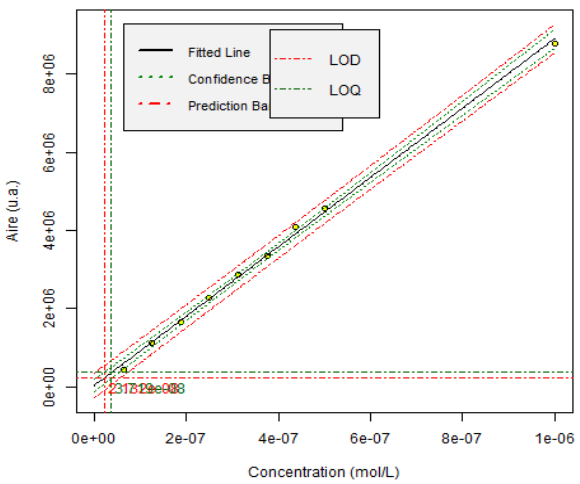
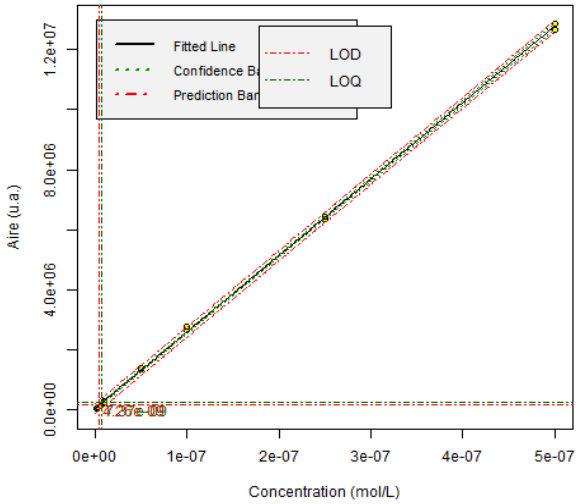
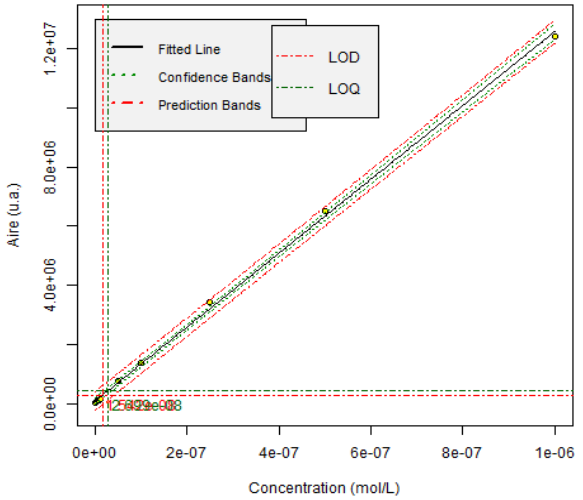
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			
Gamme étalon individuelle			

Tableau 7 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - 4,4'-sulfonyldiphénol

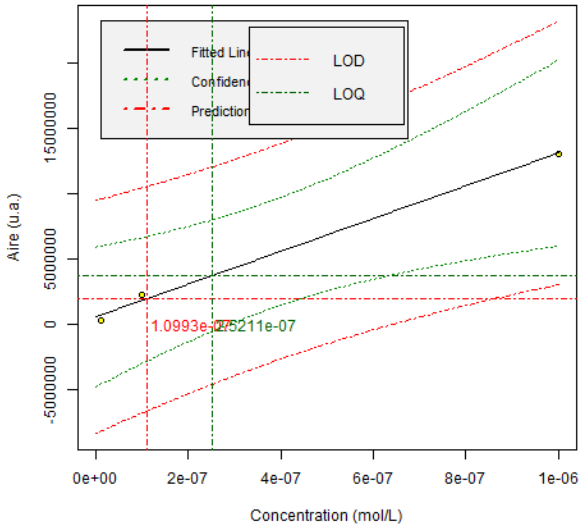
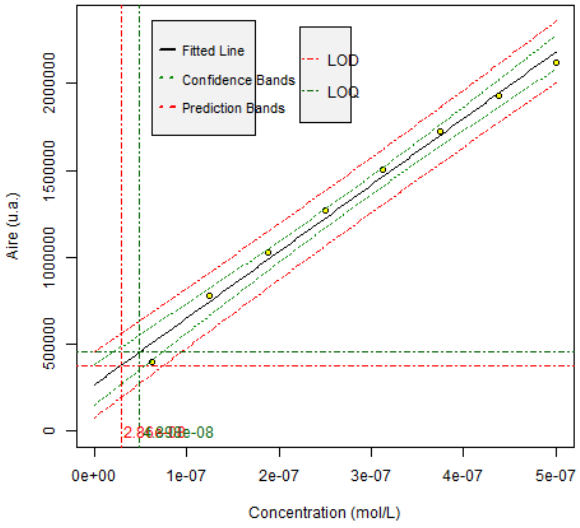
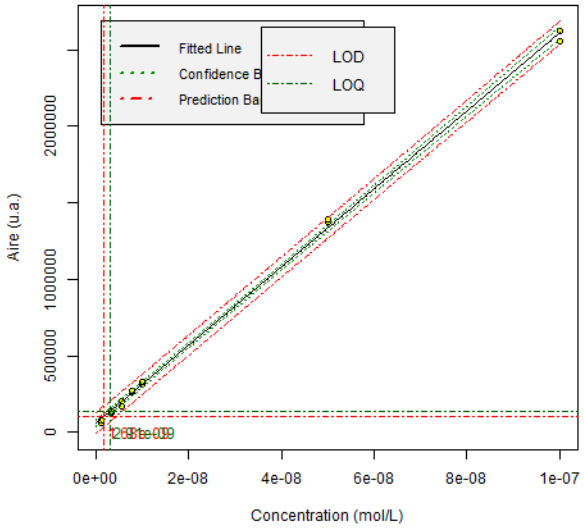
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			

Tableau 8 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - 6-méthyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine

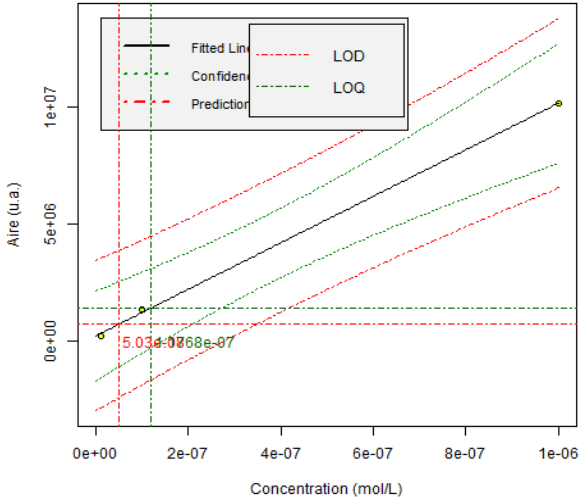
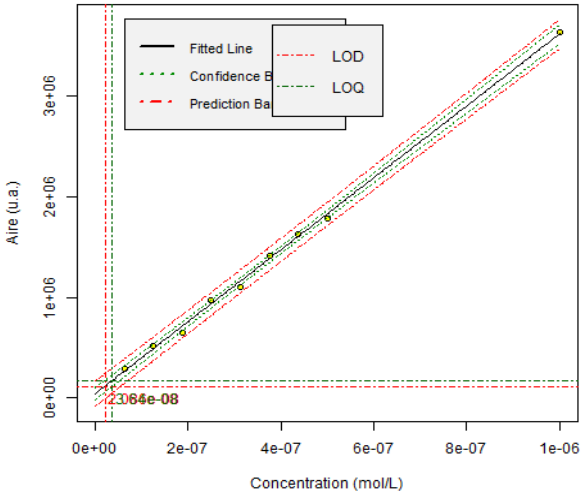
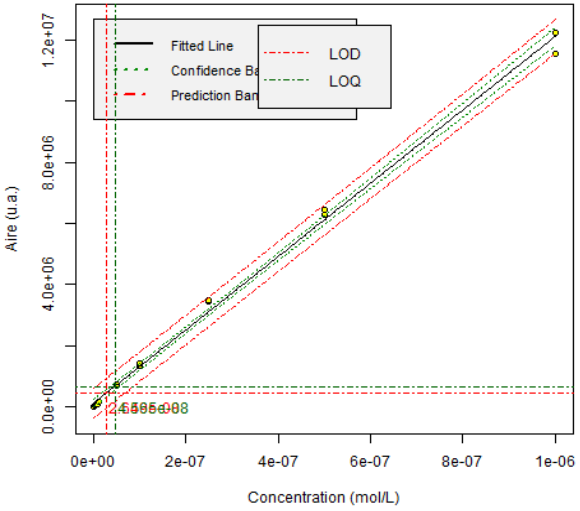
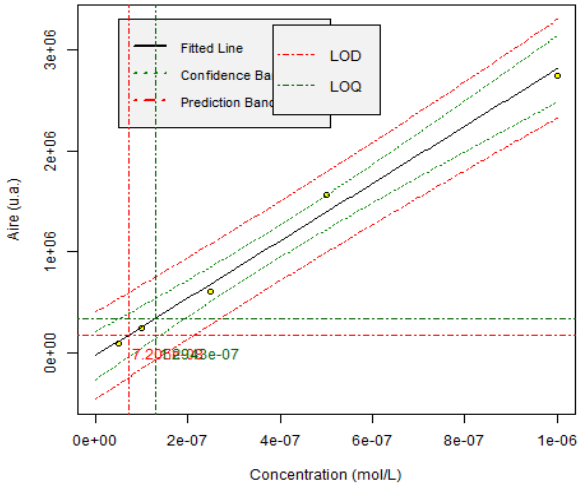
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			
Gamme étalon individuelle			

Tableau 9 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Acésulfame K

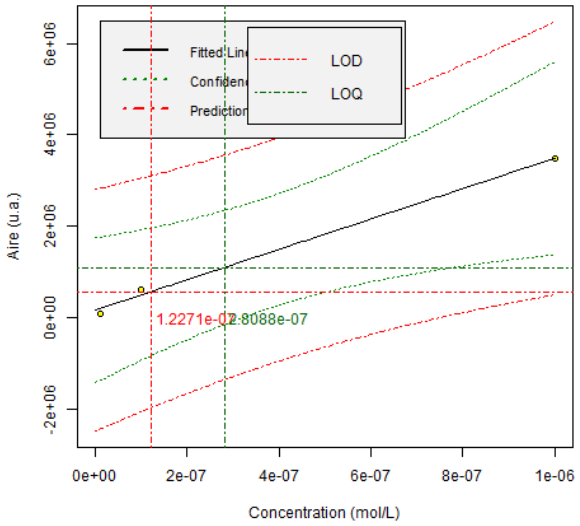
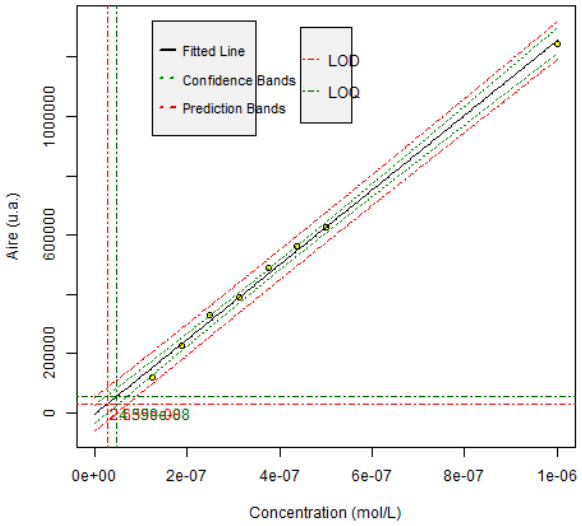
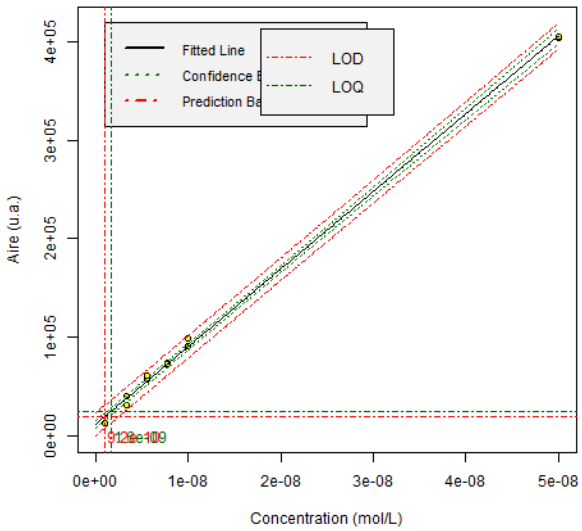
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			

Tableau 10 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Acide 2,3-di-méthyl-benzène-sulfonique

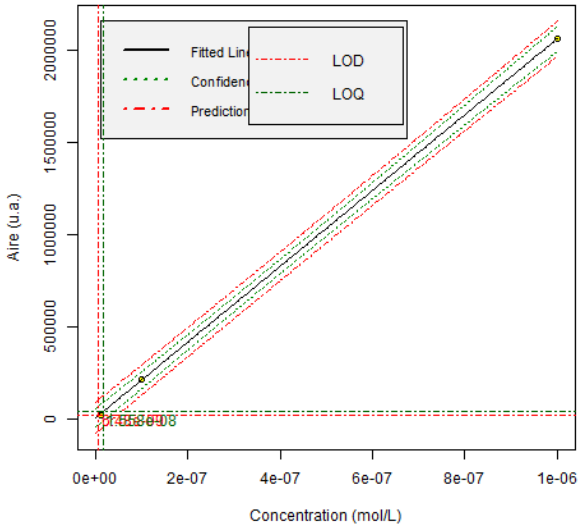
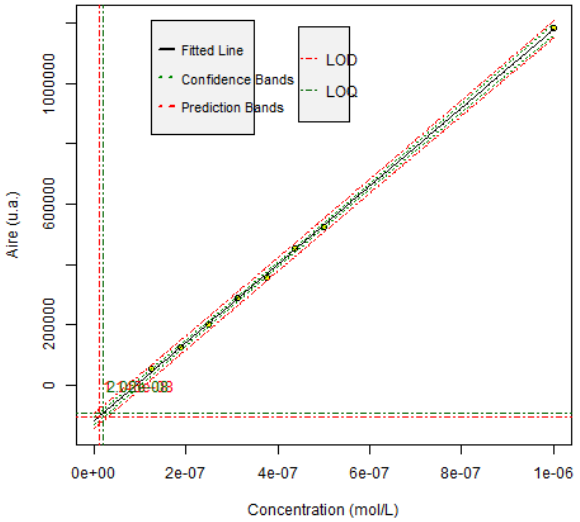
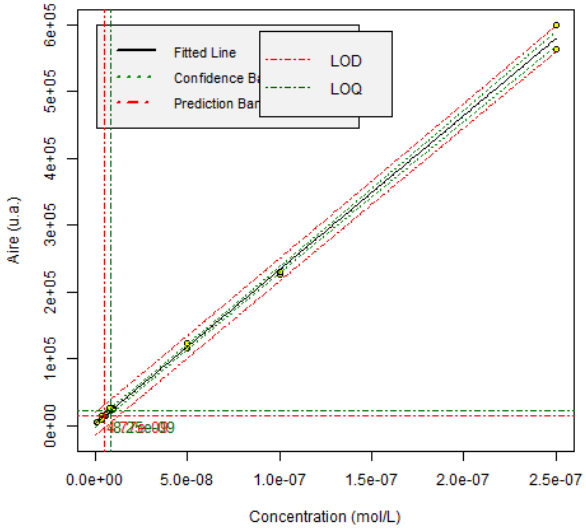
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			

Tableau 11 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Acide 3,5-ditertbutyl-salicylique

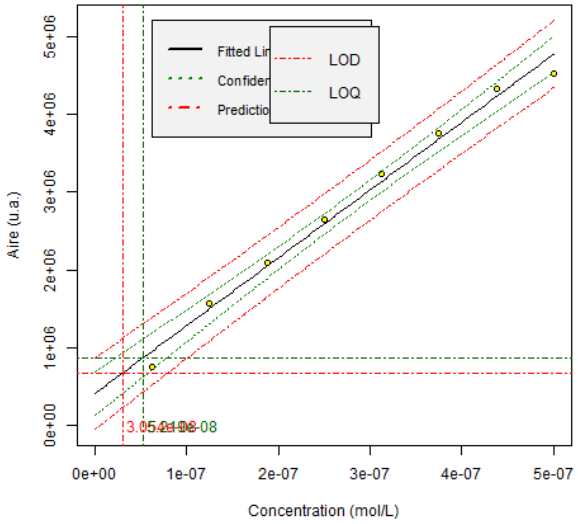
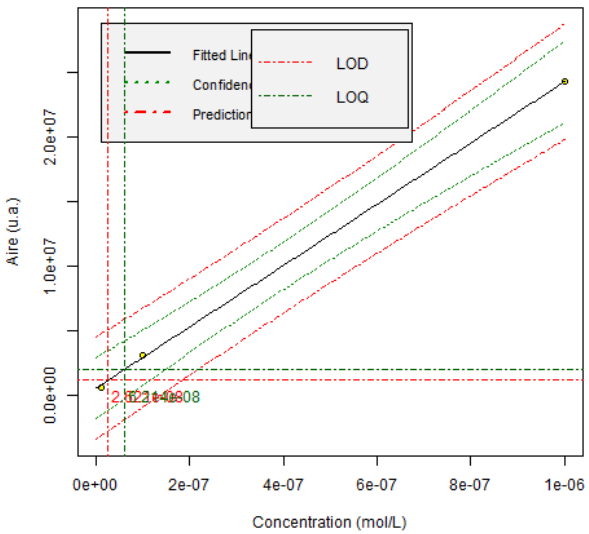
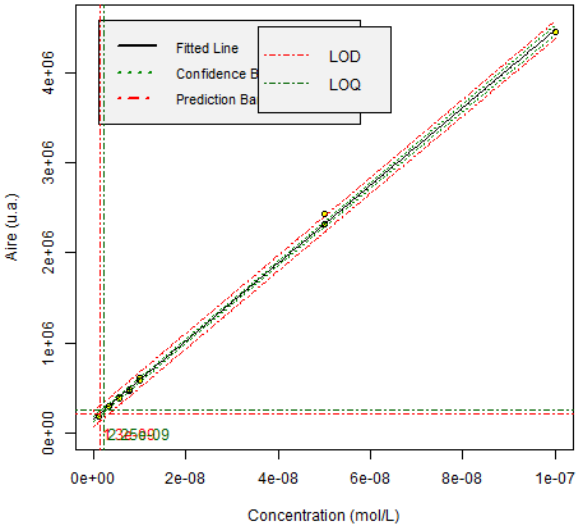
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			

Tableau 12 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Acide naphtalène-1-sulfonique

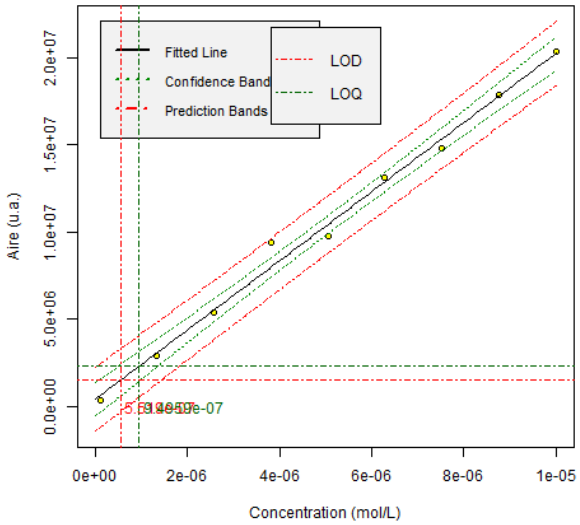
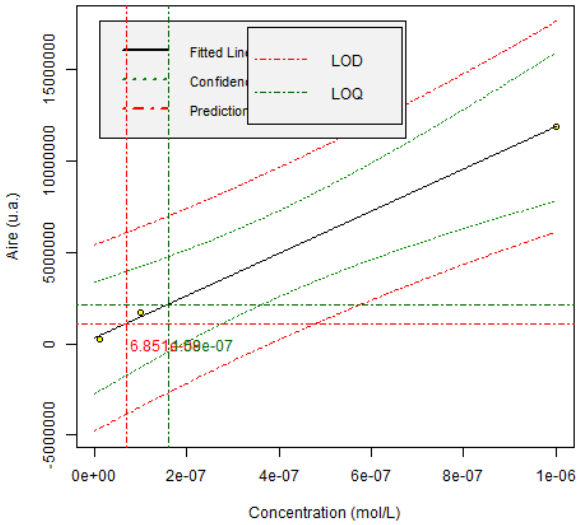
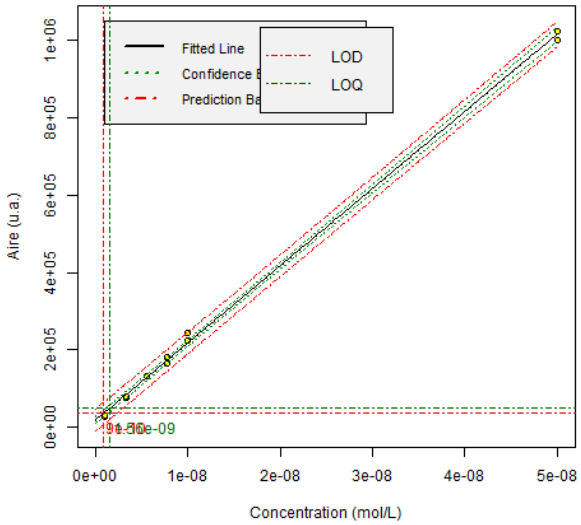
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			

Tableau 13 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Acide p-toluène-sulfonique

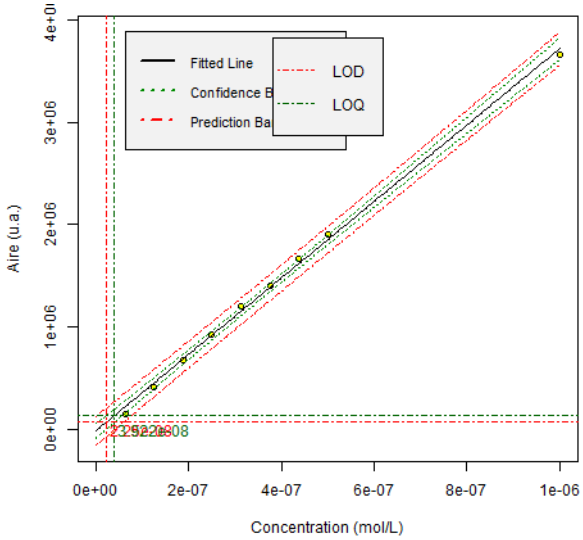
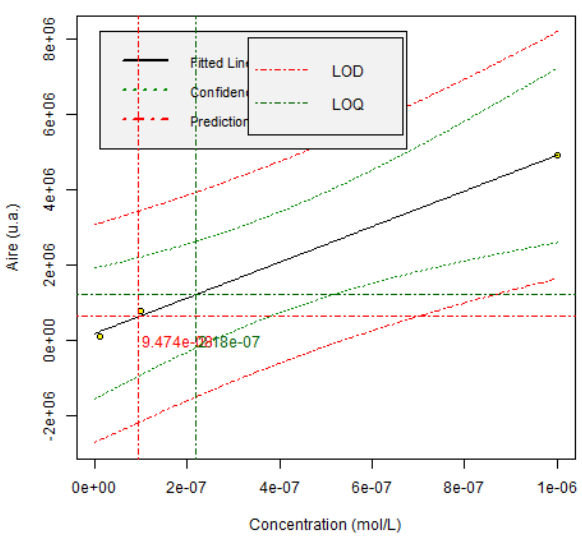
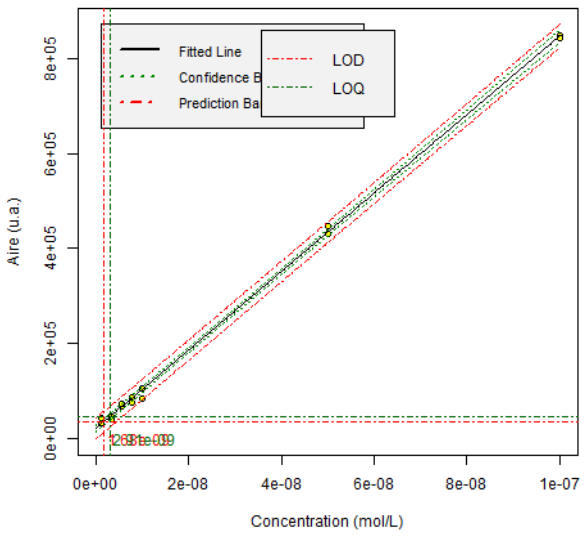
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			

Tableau 14 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Acide sulfanilique

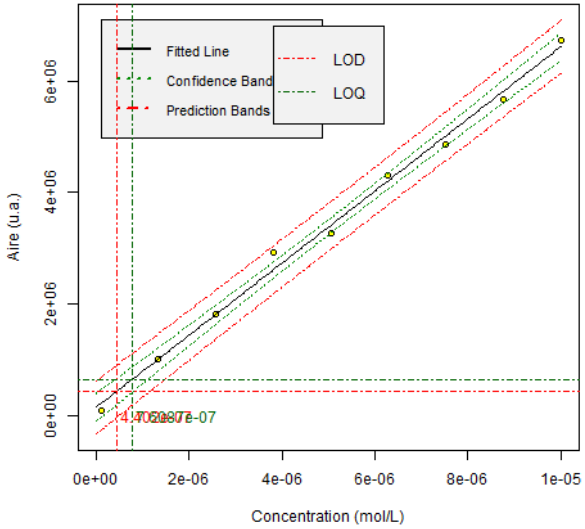
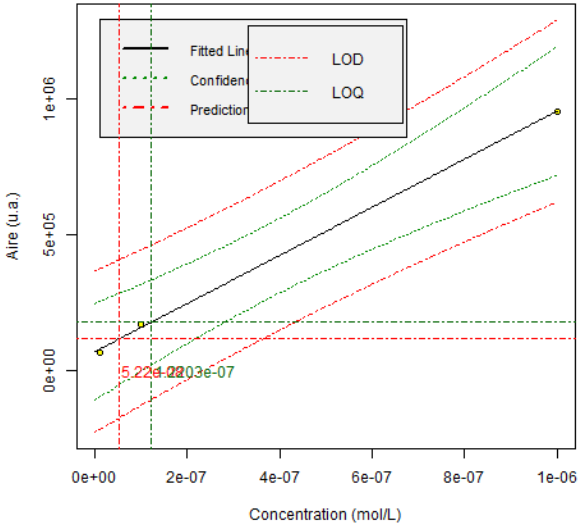
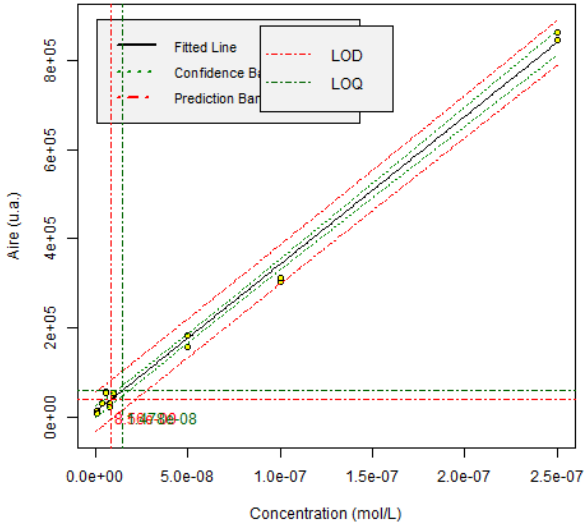
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			

Tableau 15 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Acide trifluoro-méthane-sulfonique

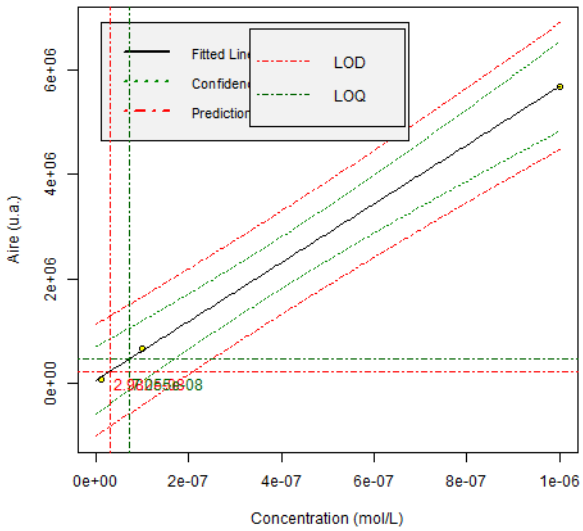
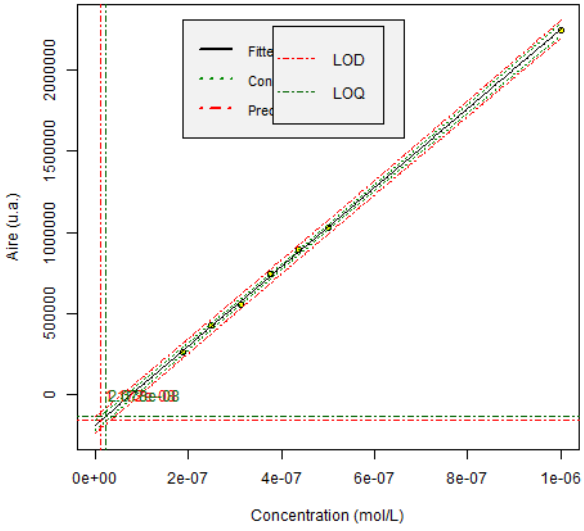
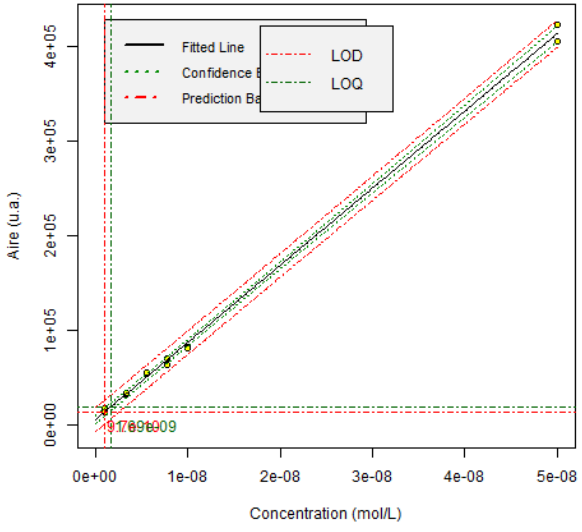
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			

Tableau 16 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Amétryne

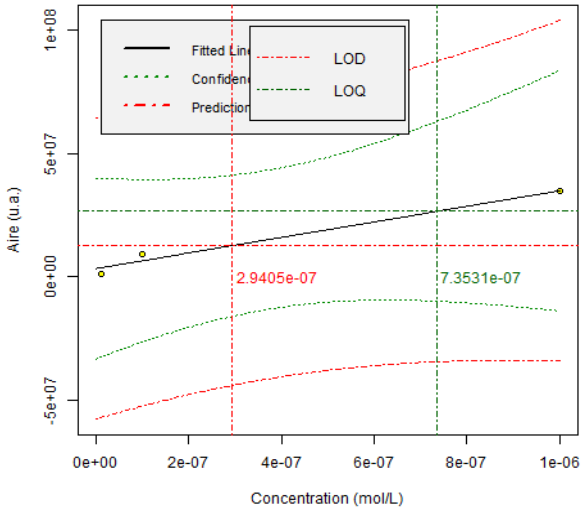
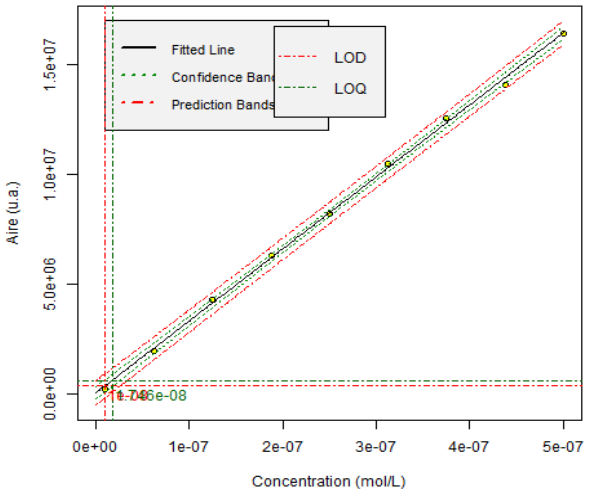
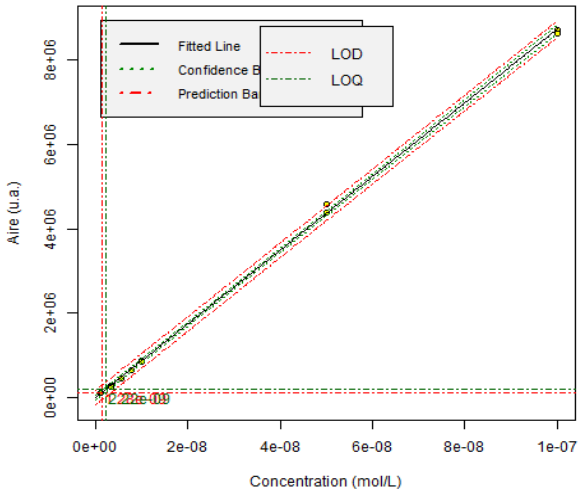
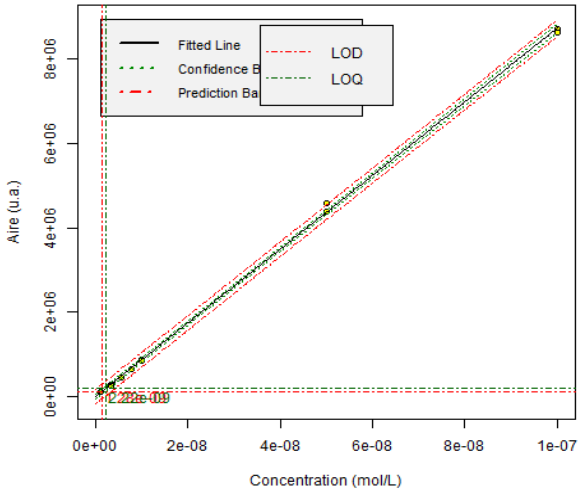
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			
Gamme étalon individuelle			

Tableau 17 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Chlorure de benzyltriméthylammonium

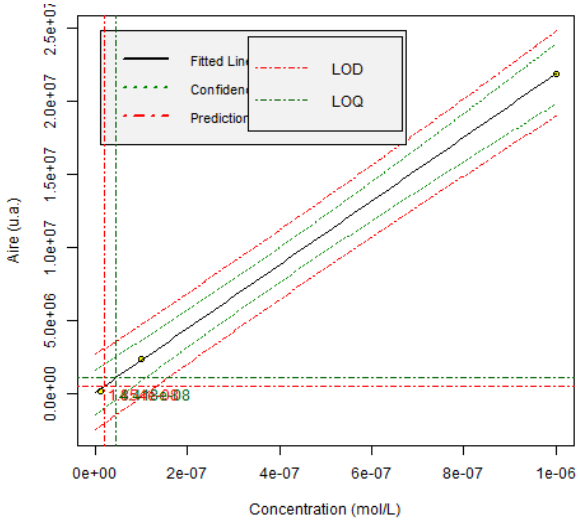
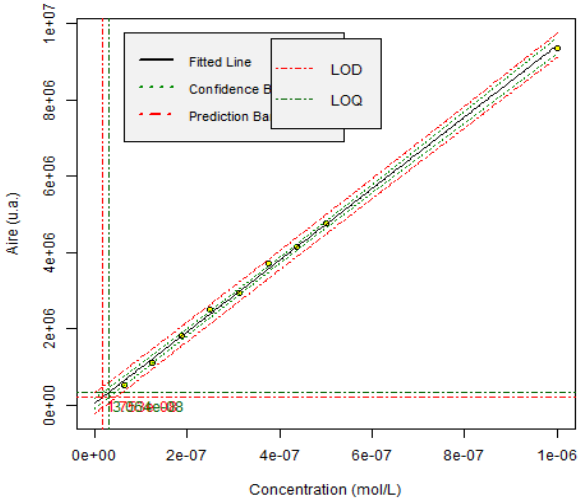
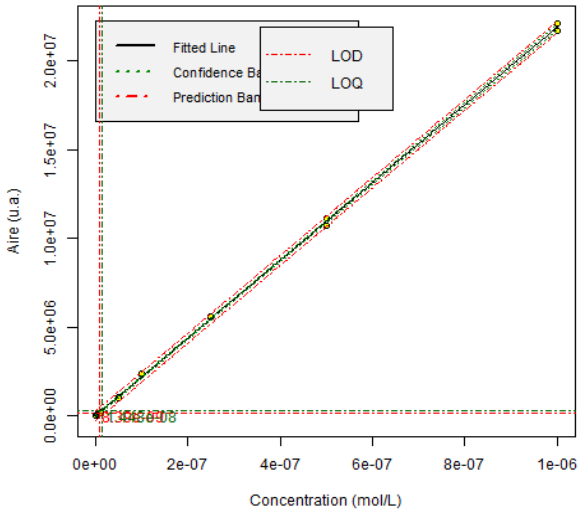
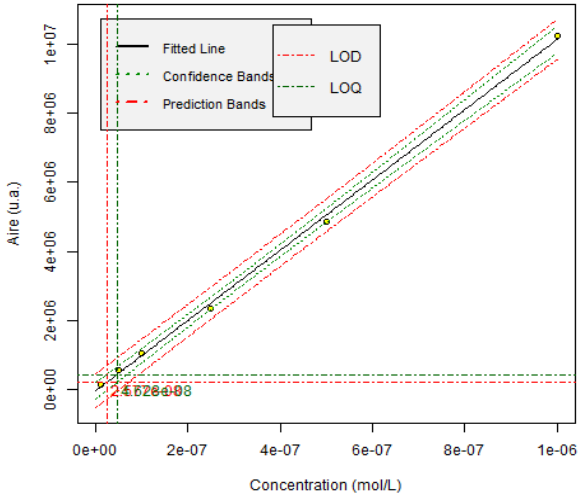
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			
Gamme étalon individuelle			

Tableau 18 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Ɛ-caprolactame

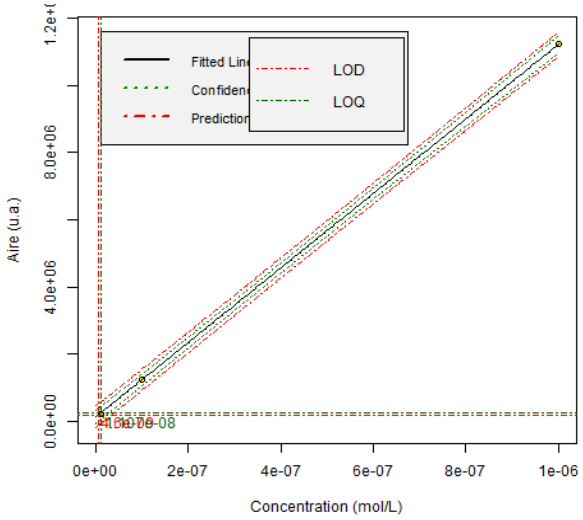
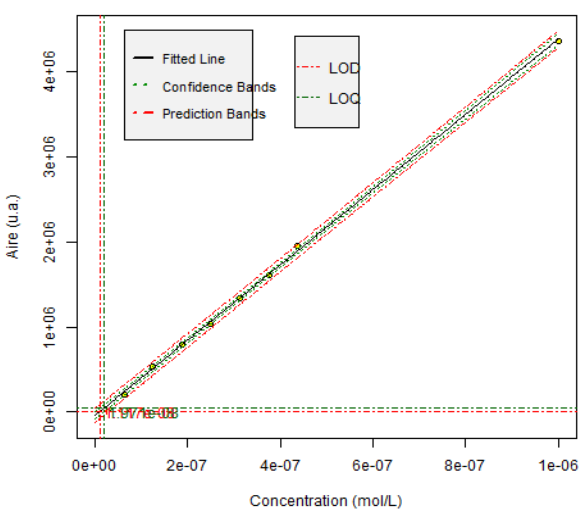
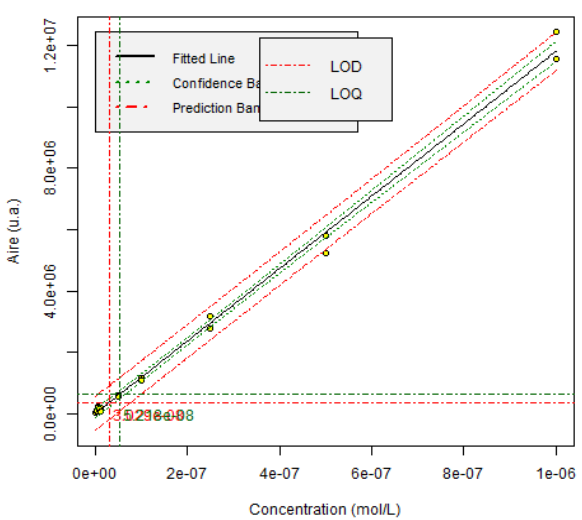
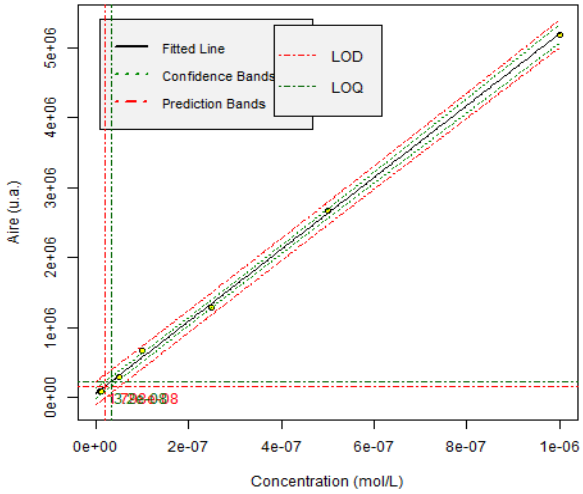
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			
Gamme étalon individuelle			

Tableau 19 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Mélamine

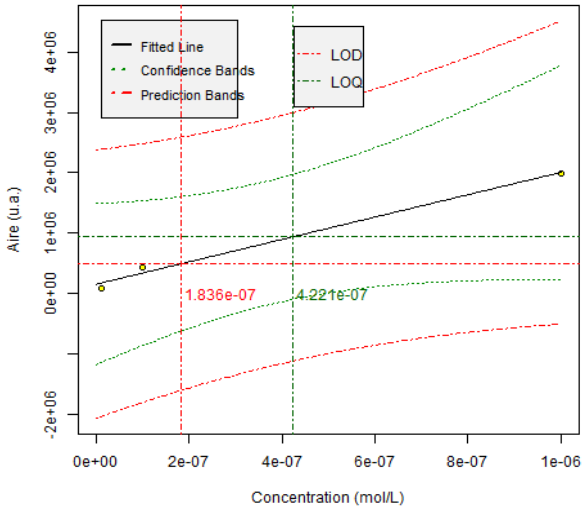
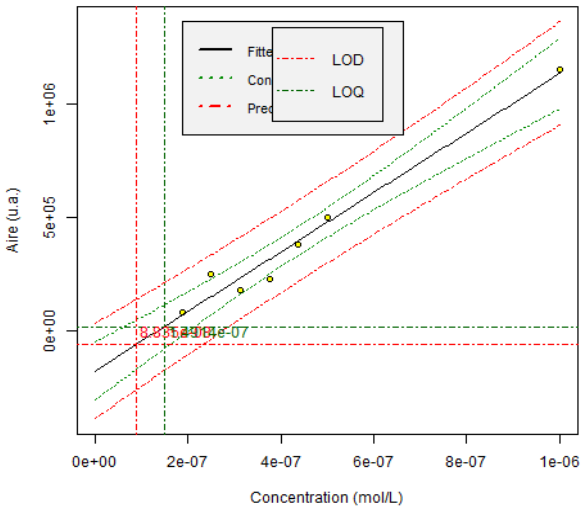
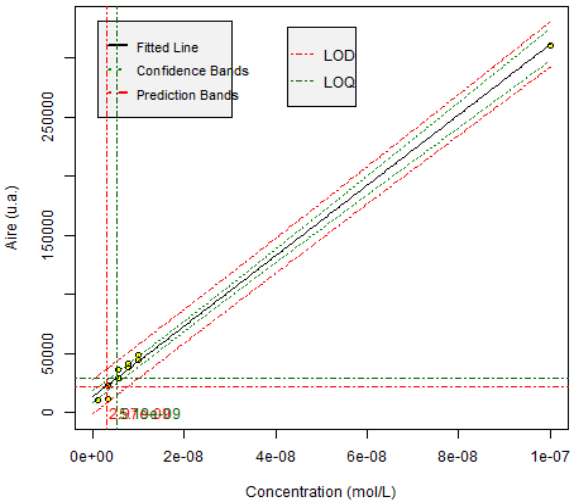
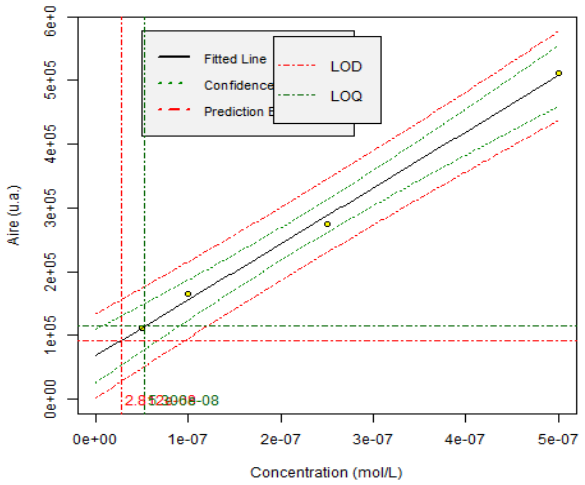
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			
Gamme étalon individuelle			

Tableau 20 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Méthyl sulfate de sodium

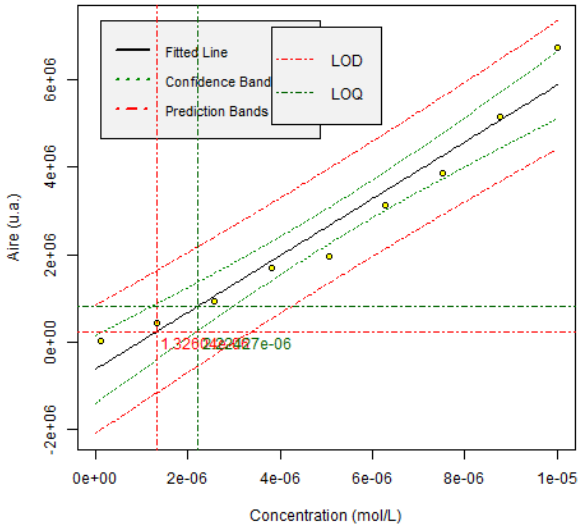
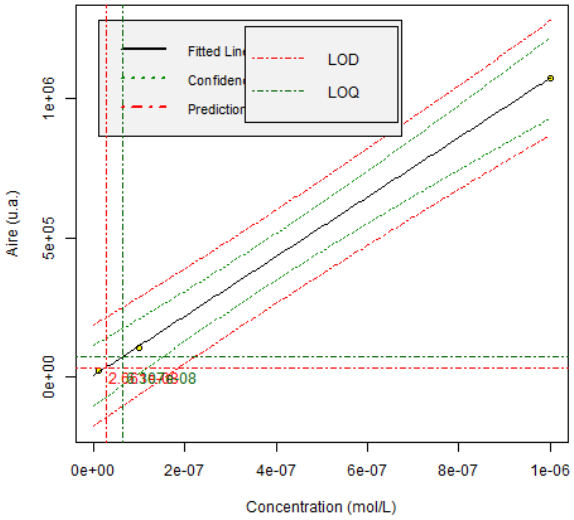
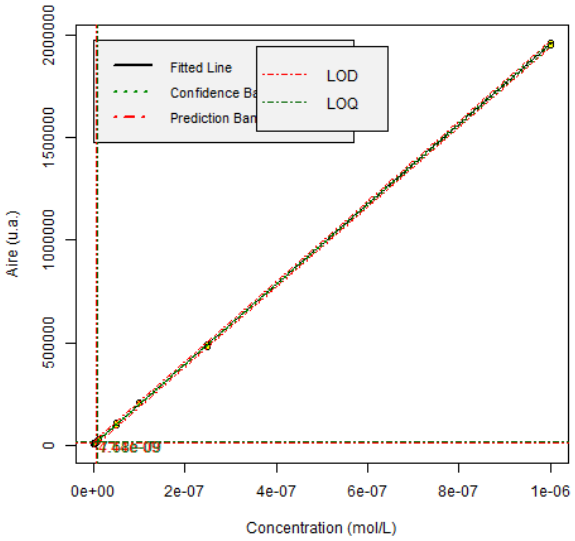
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			

Tableau 21 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - N,N-diméthylbenzylamine

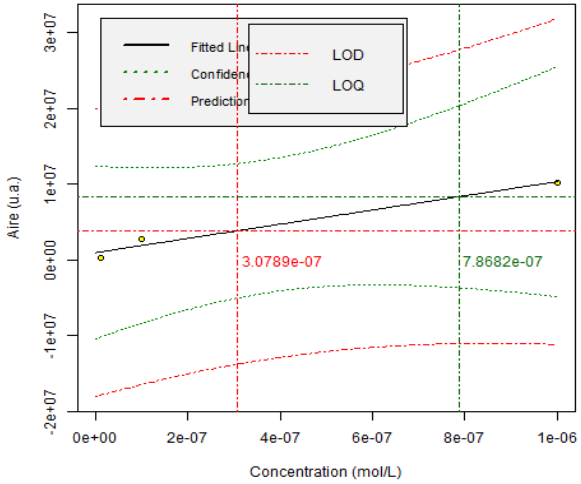
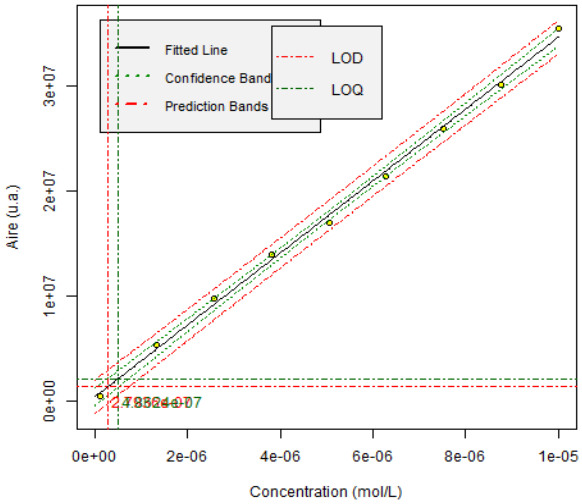
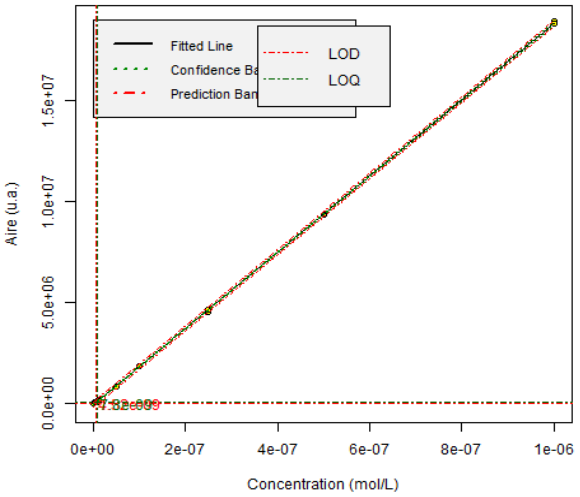
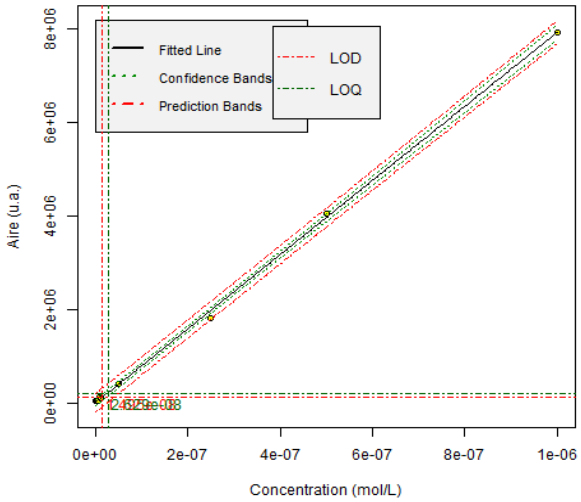
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			
Gamme étalon individuelle			

Tableau 22 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Sodium 2-méthyl-2-[(1-oxoallyl) amino]propane-sulfonate

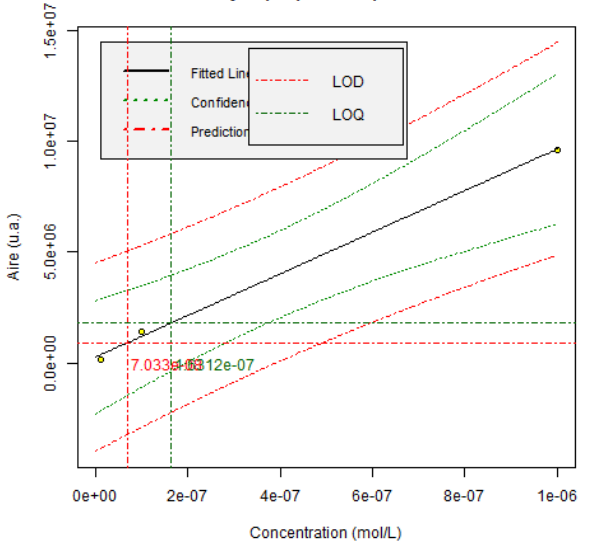
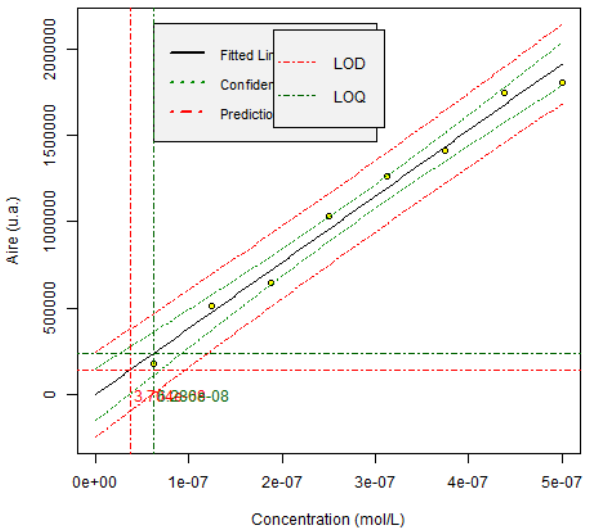
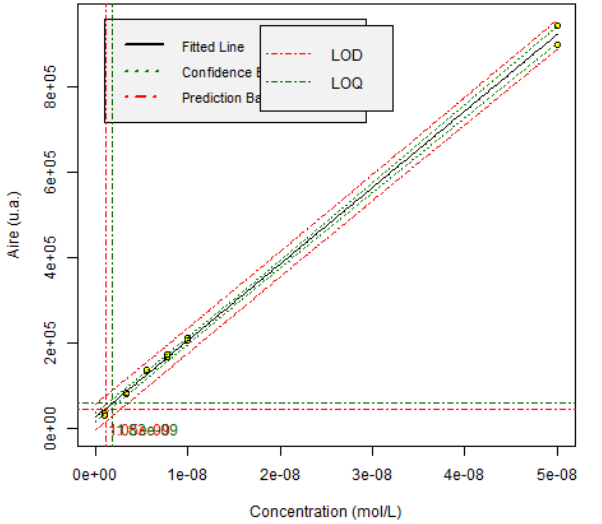
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			

Tableau 23 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Sodium xylène sulfonate

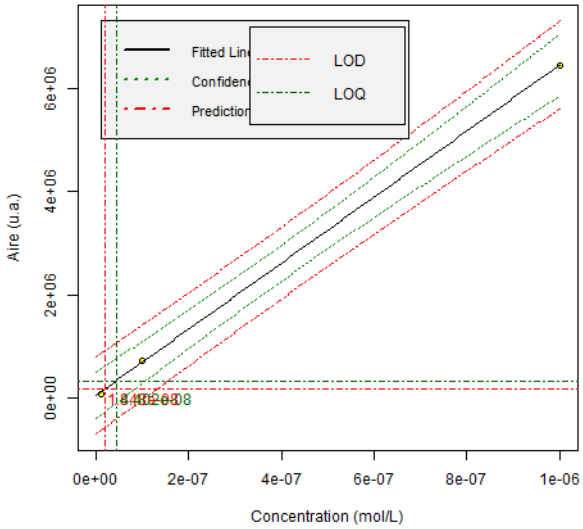
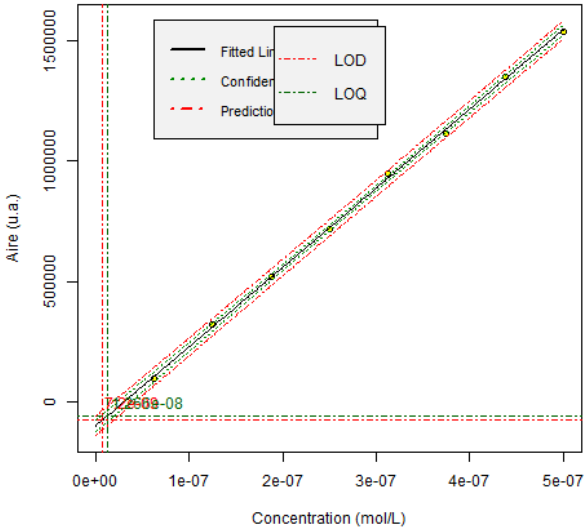
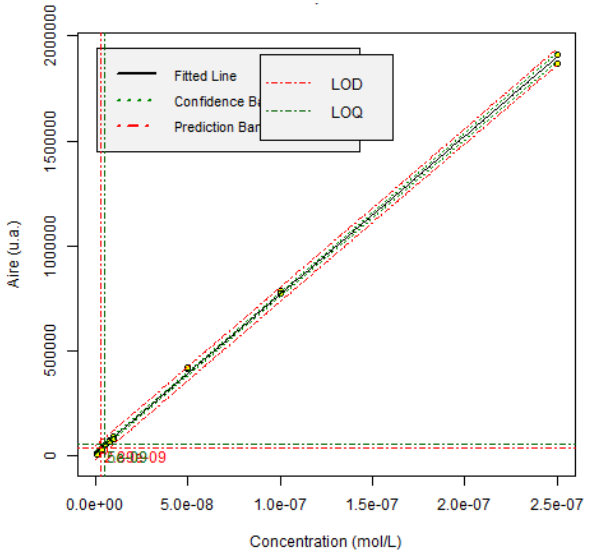
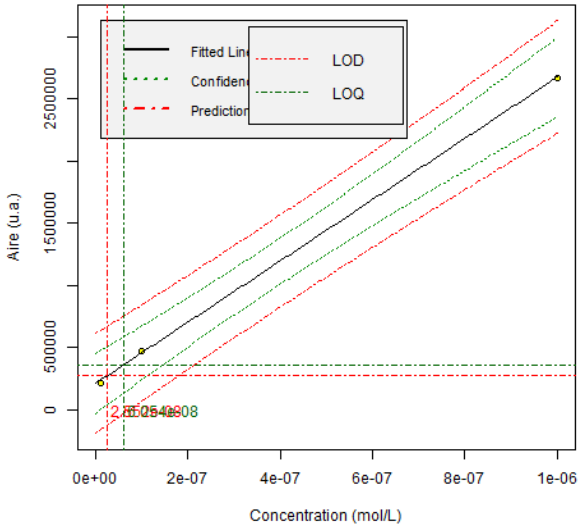
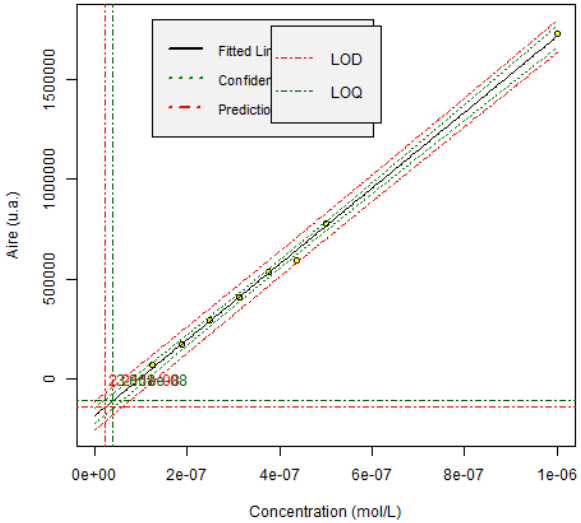
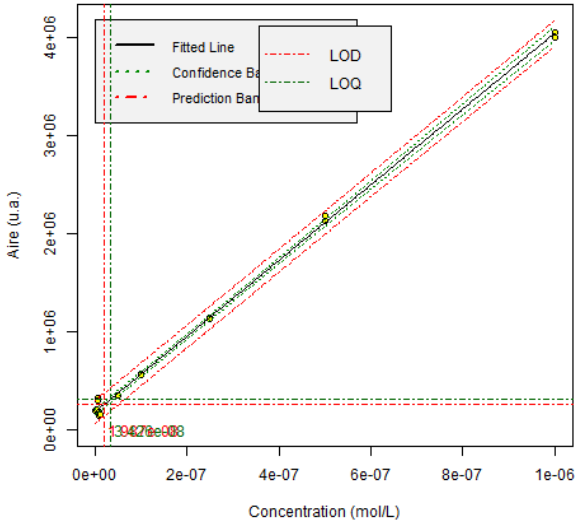
	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			

Tableau 24 : Valeurs expérimentales, courbes de calibration et limites de confiance - Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate (TCPP)

	Eau déchlorée	Eau du réseau	Eau MilliQ
Gamme étalon en mélange			

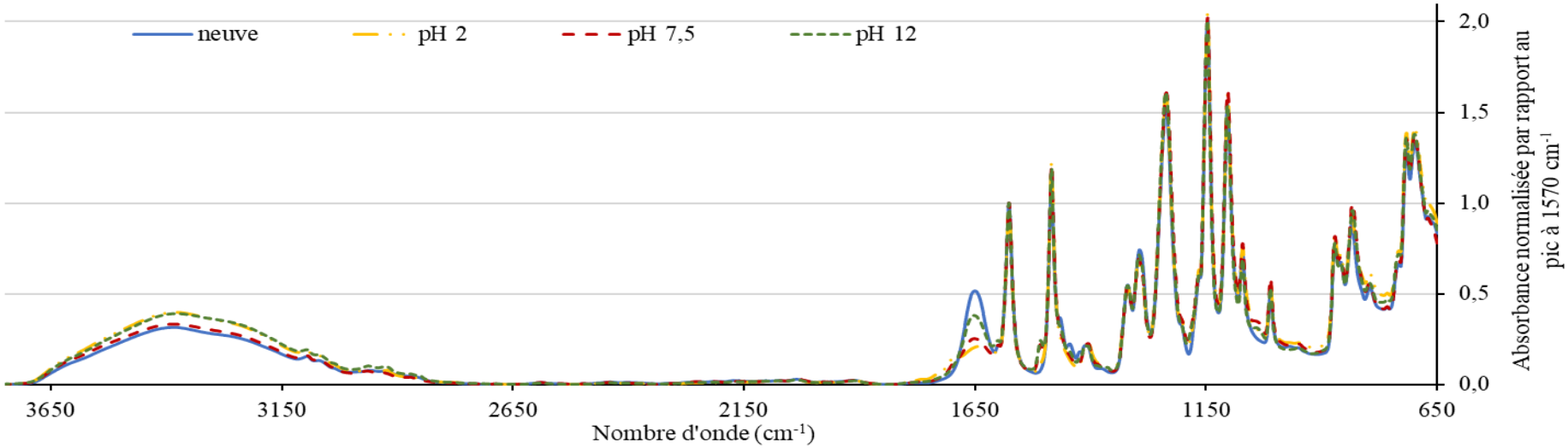


Figure 1 : Spectres FTIR d'une membrane non exposée au chlore et de trois membranes exposées au chlore à pH 2, pH 7,5 et pH 12, centrés dans la région des nombres d'onde d'intérêt des matériaux membranaires (Ct= 4500 mgCl_2.h.L-1) – membrane A

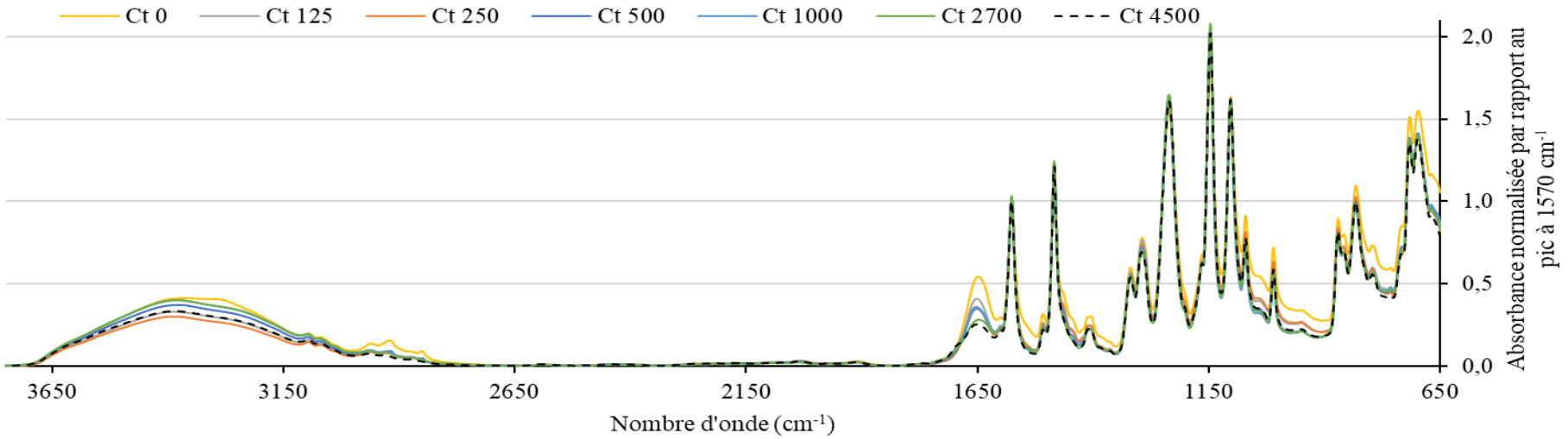


Figure 2 : Spectres FTIR d'une membrane non exposée au chlore et des six membranes exposées au chlore à pH 7,5 (30 mgCl_2.L^{-1} Ct = 4500 mgCl_2.h.L^{-1}) – membrane A

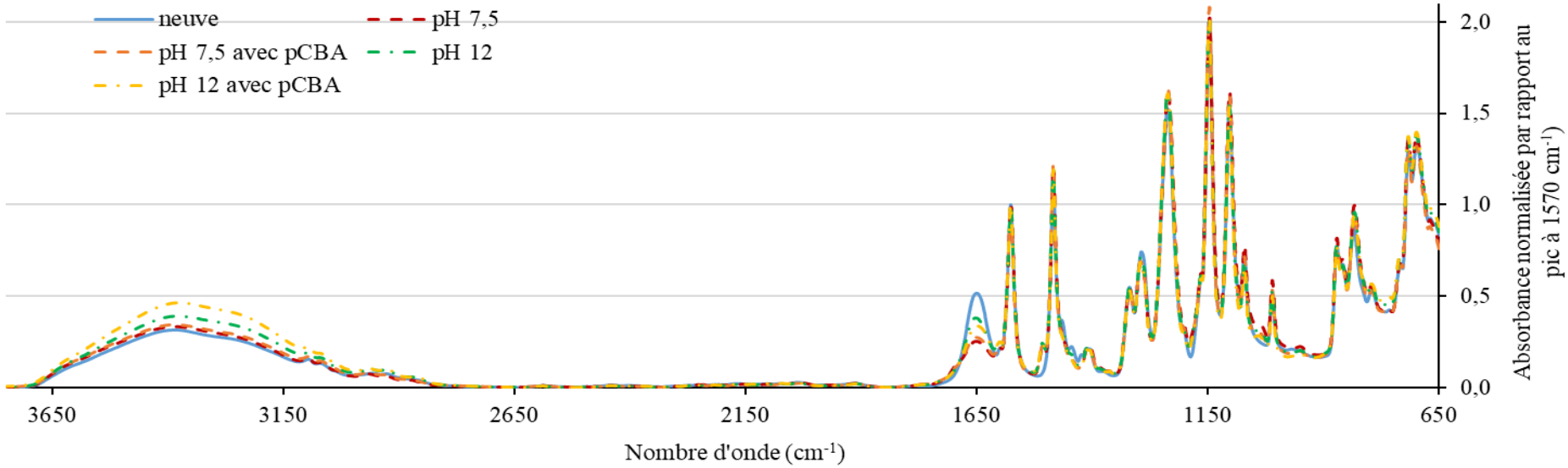


Figure 3 : Spectre IR de la membrane neuve et de celles exposées au chlore à pH 7,5 et 12,0 en présence ou pas de pCBA – membrane A

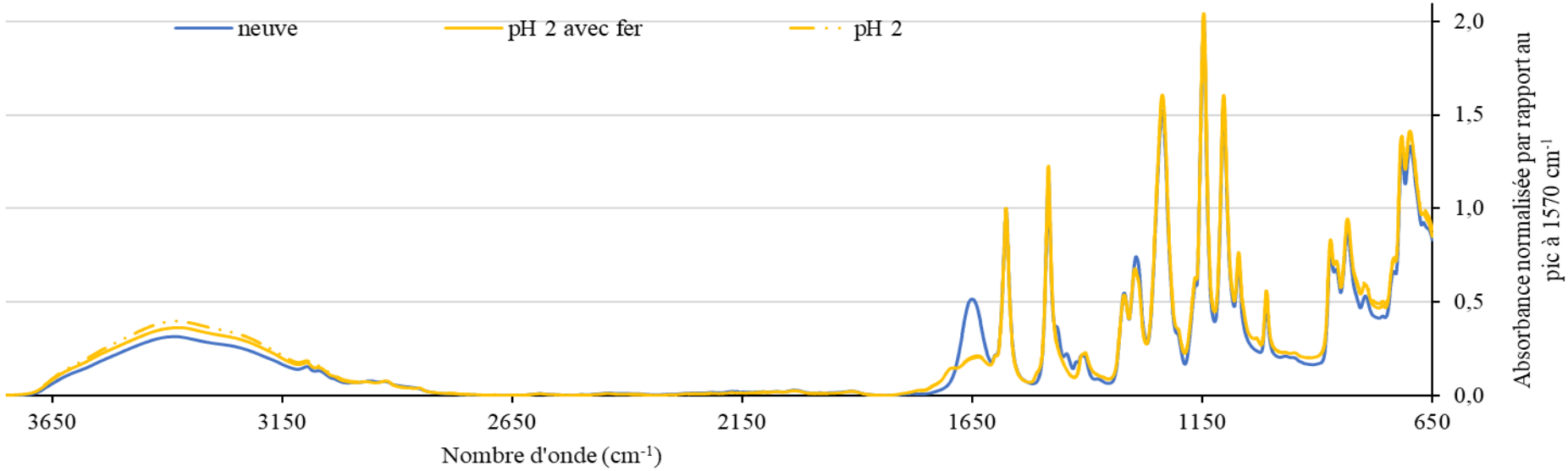


Figure 4 : Spectre IR de la membrane neuve et de celles exposées au chlore (4500 mgCl_2.h.L^{-1}) à pH 2,0 en présence ou pas de fer (0,2 mgFe^{III}.L^{-1}) – membrane A

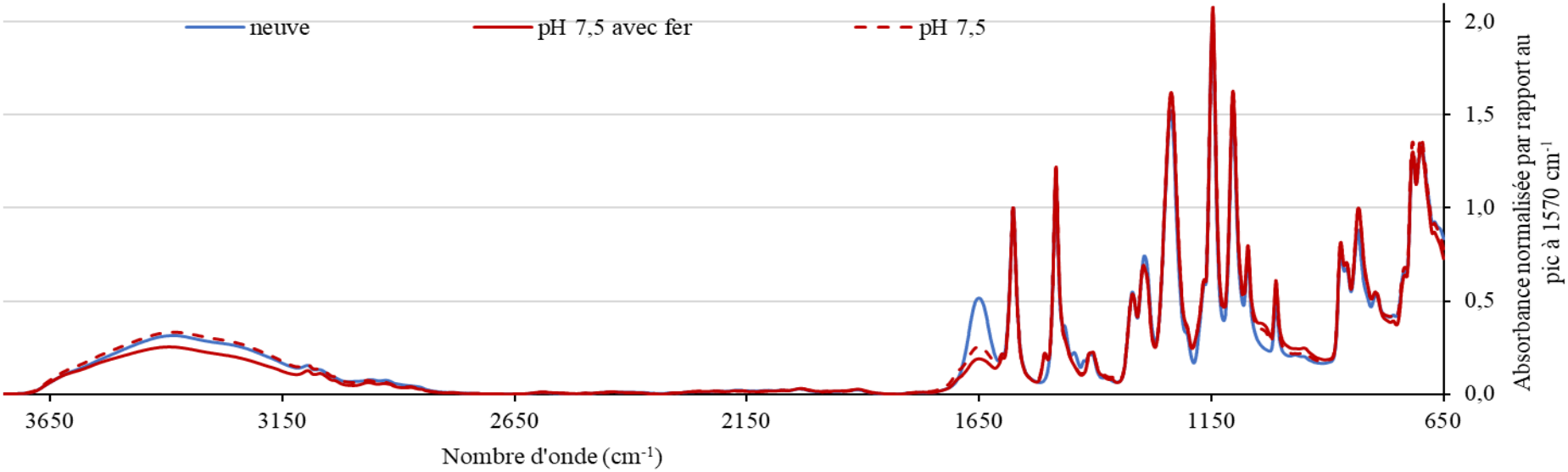


Figure 5 : Spectre IR de la membrane neuve et de celles exposées au chlore (4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$) à pH 7,5 en présence ou pas de fer (0,2 $mgFe^{III}.L^{-1}$) – membrane A

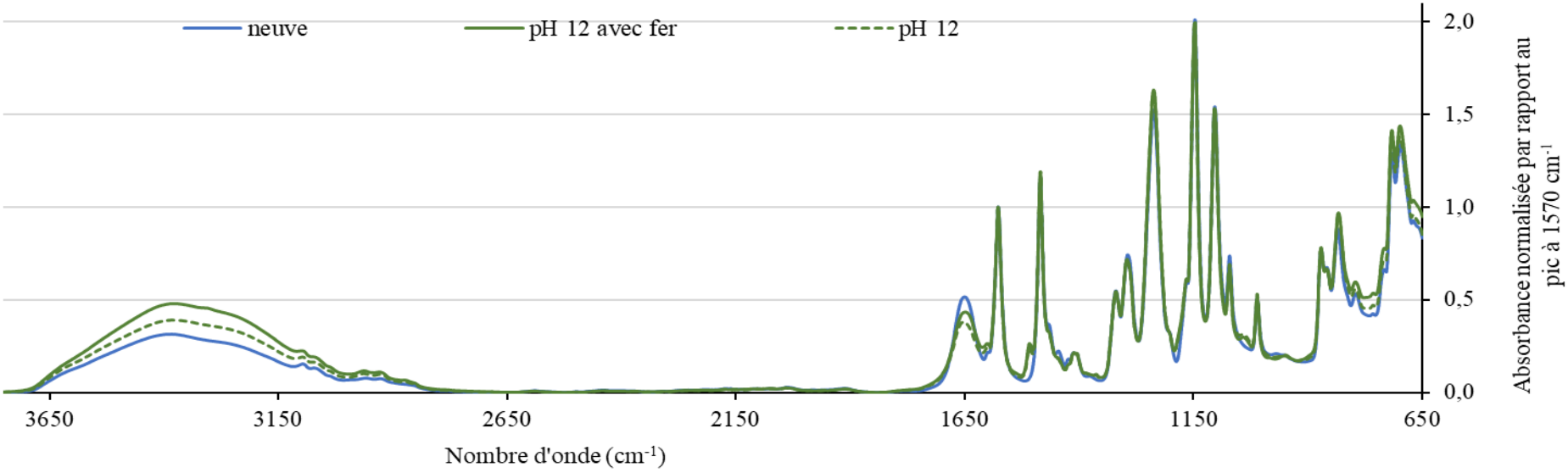


Figure 6 : Spectre IR de la membrane neuve et de celles exposées au chlore (4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$) à pH 12,0 en présence ou pas de fer (0,2 $mgFe^{III}.L^{-1}$) – membrane A

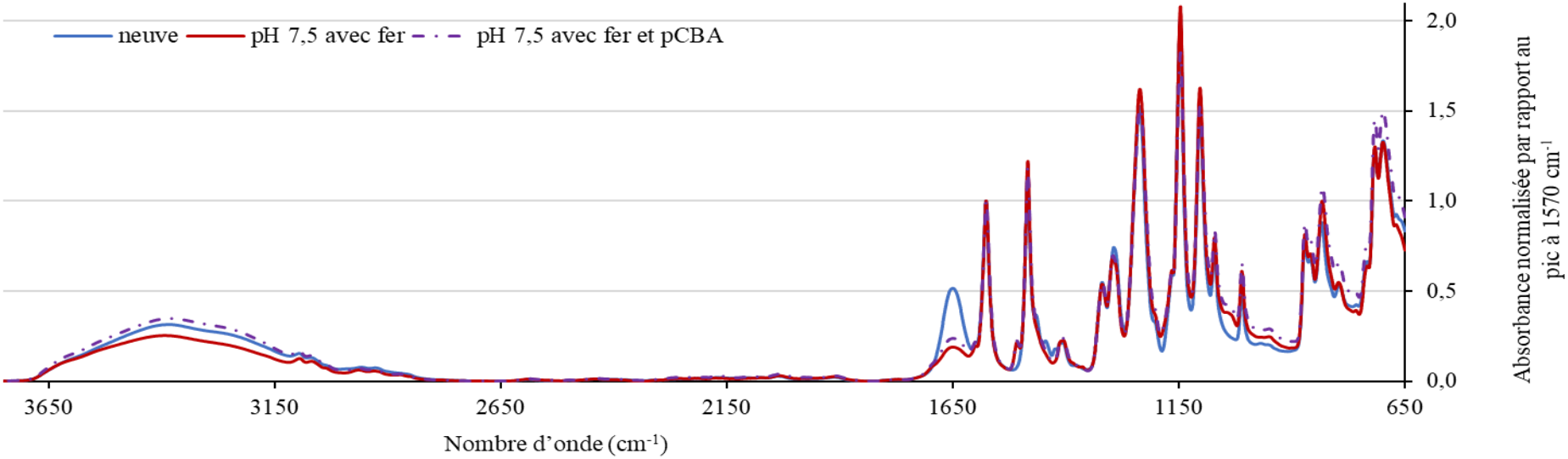


Figure 7 : Spectre IR de membranes neuve et exposées au chlore (4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$) à pH 7,5 en présence de fer (0,2 $mgFe^{III}.L^{-1}$) avec et sans pCBA (5,1 µmol.L^{-1}) – membrane A

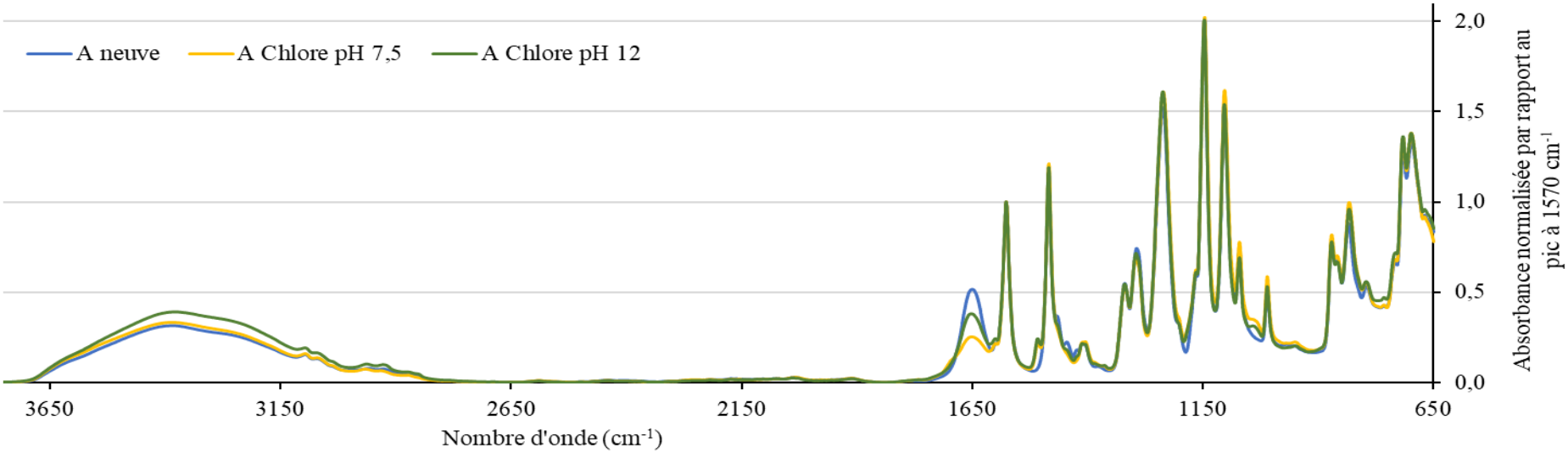


Figure 8 : Spectres FTIR des membranes commerciales non exposées au chlore et exposées au chlore (Ct= 4500 $mgCl_2.h.L^{-1}$) à pH 7,5 et pH 12, centrés dans la région des nombres d'onde d'intérêt des matériaux membranaires – membrane A

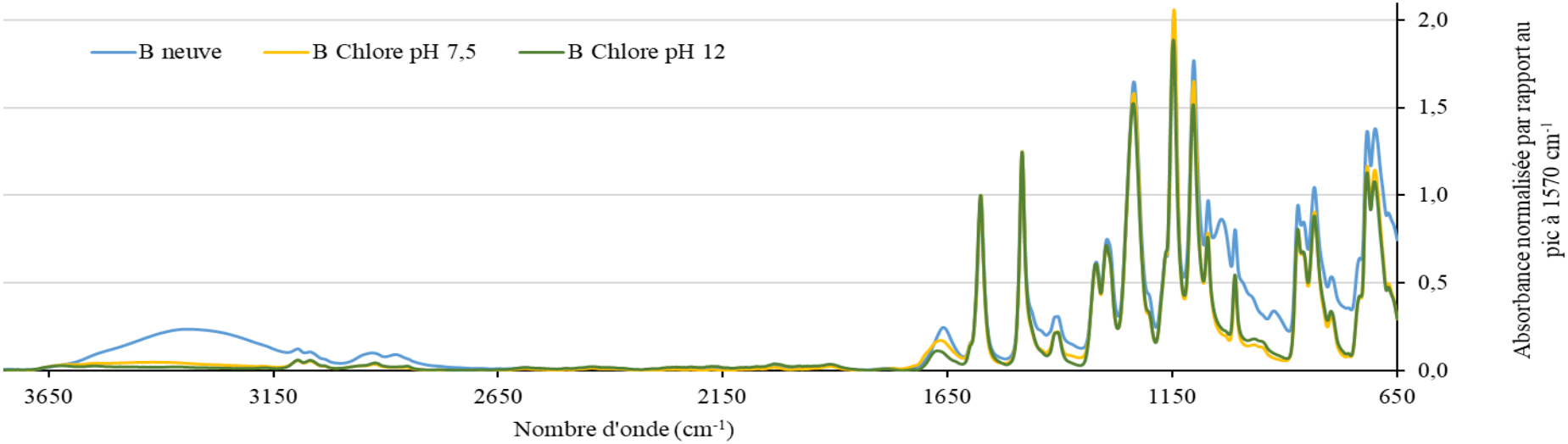


Figure 9 : Spectres FTIR des membranes commerciales non exposées au chlore et exposées au chlore (Ct= 4500 mgCl_2.h.L^{-1}) à pH 7,5 et pH 12, centrés dans la région des nombres d'onde d'intérêt des matériaux membranaires

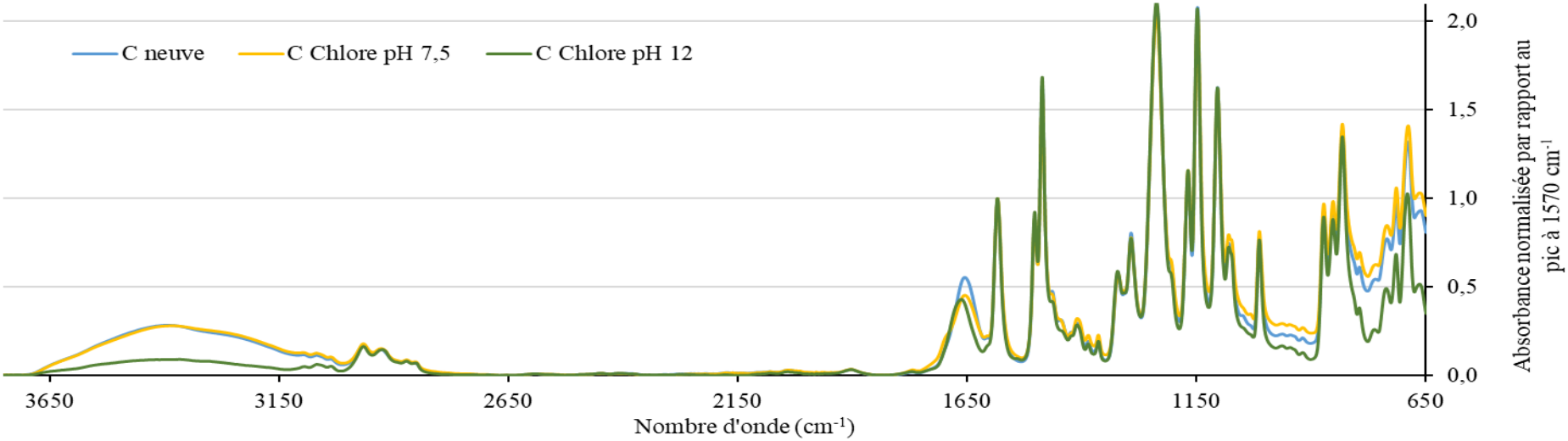


Figure 10 : Spectres FTIR des membranes commerciales non exposées au chlore et exposées au chlore (Ct= 4500 mgCl_2.h.L^{-1}) à pH 7,5 et pH 12, centrés dans la région des nombres d'onde d'intérêt des matériaux membranaires

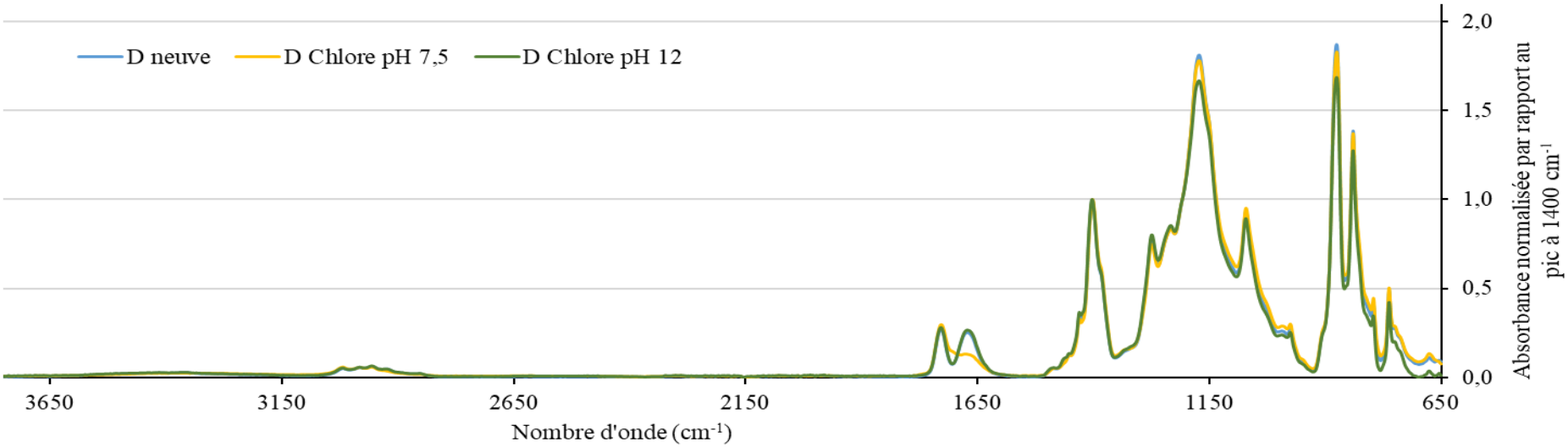


Figure 11 : Spectres FTIR des membranes commerciales non exposées au chlore et exposées au chlore (Ct= 4500 mgCl_2.h.L^{-1}) à pH 7,5 et pH 12, centrés dans la région des nombres d'onde d'intérêt des matériaux membranaires

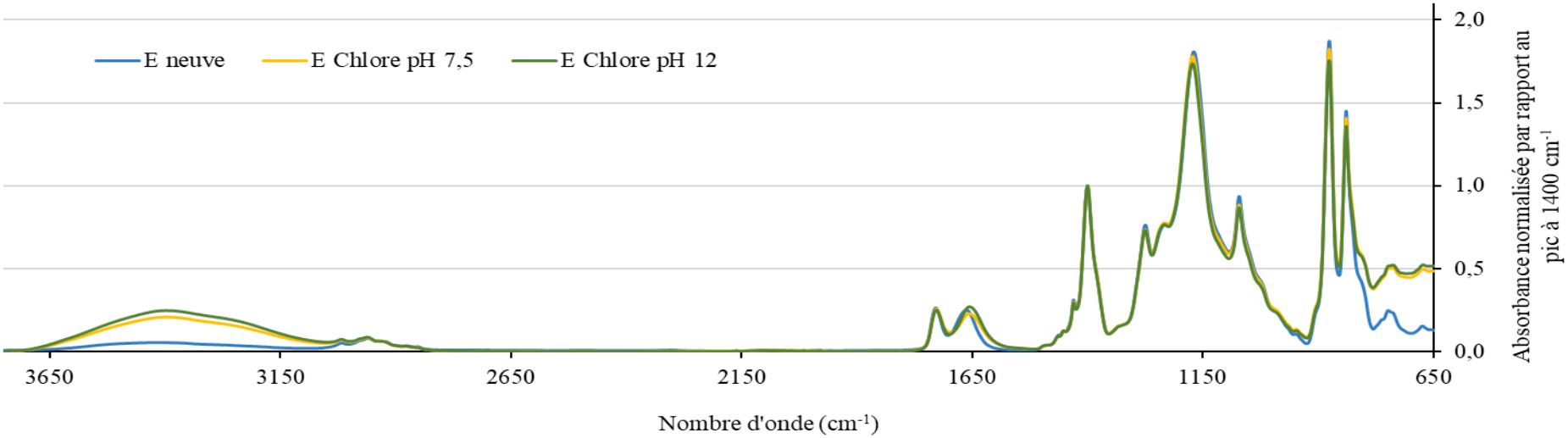


Figure 12 : Spectres FTIR des membranes commerciales non exposées au chlore et exposées au chlore (Ct= 4500 mgCl_2.h.L^{-1}) à pH 7,5 et pH 12, centrés dans la région des nombres d'onde d'intérêt des matériaux membranaires

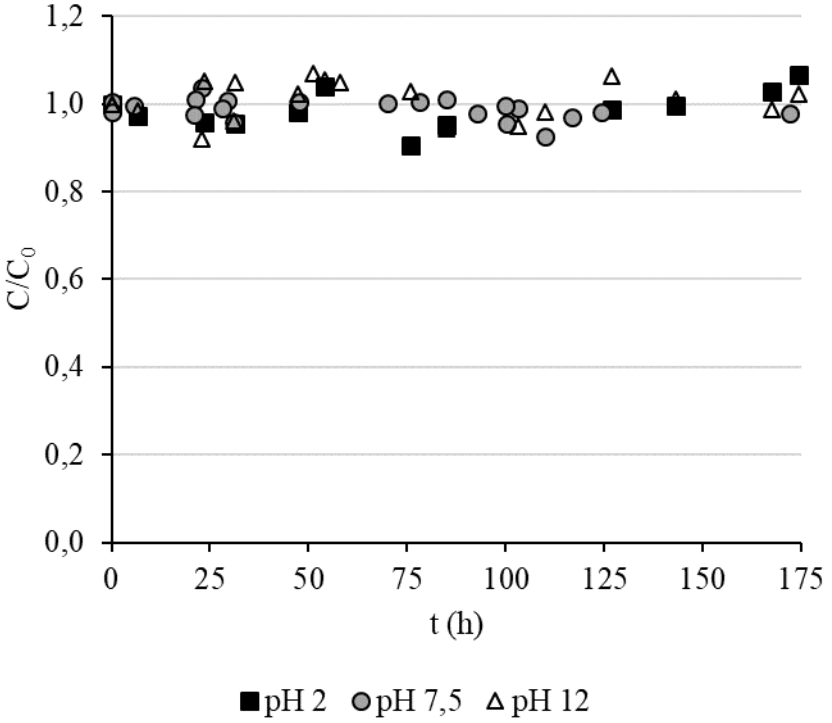


Figure 13 : Évolution de la concentration relative en pCBA en solution aqueuse (eau MilliQ) à pH 2,0, 7,5 et 12,0

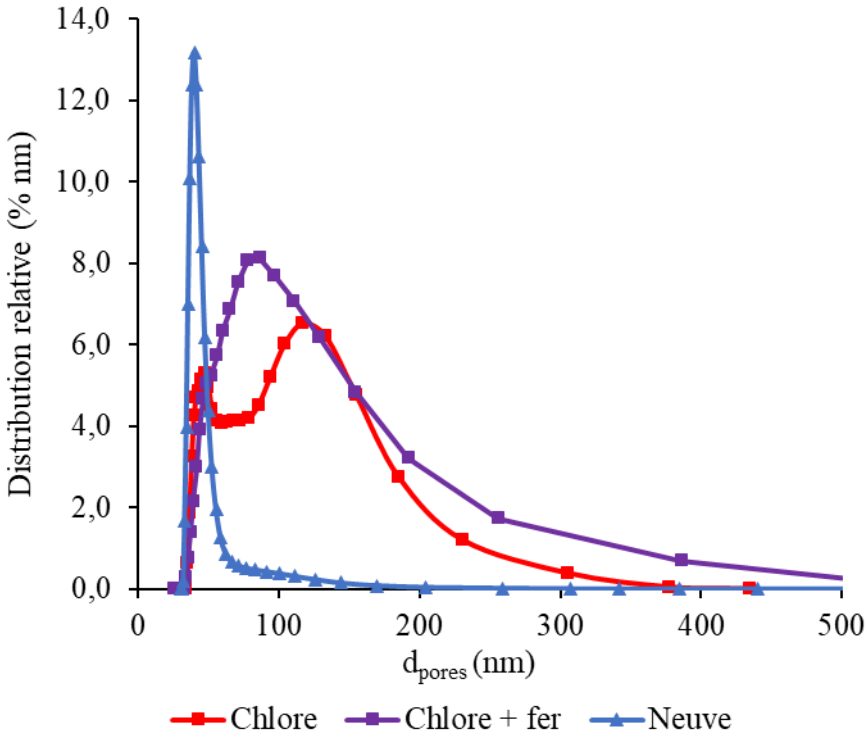


Figure 14 : Évolution de la distribution relative de la taille des pores des membranes exposées au chlore à pH 7,5-en présence et en l'absence de fer

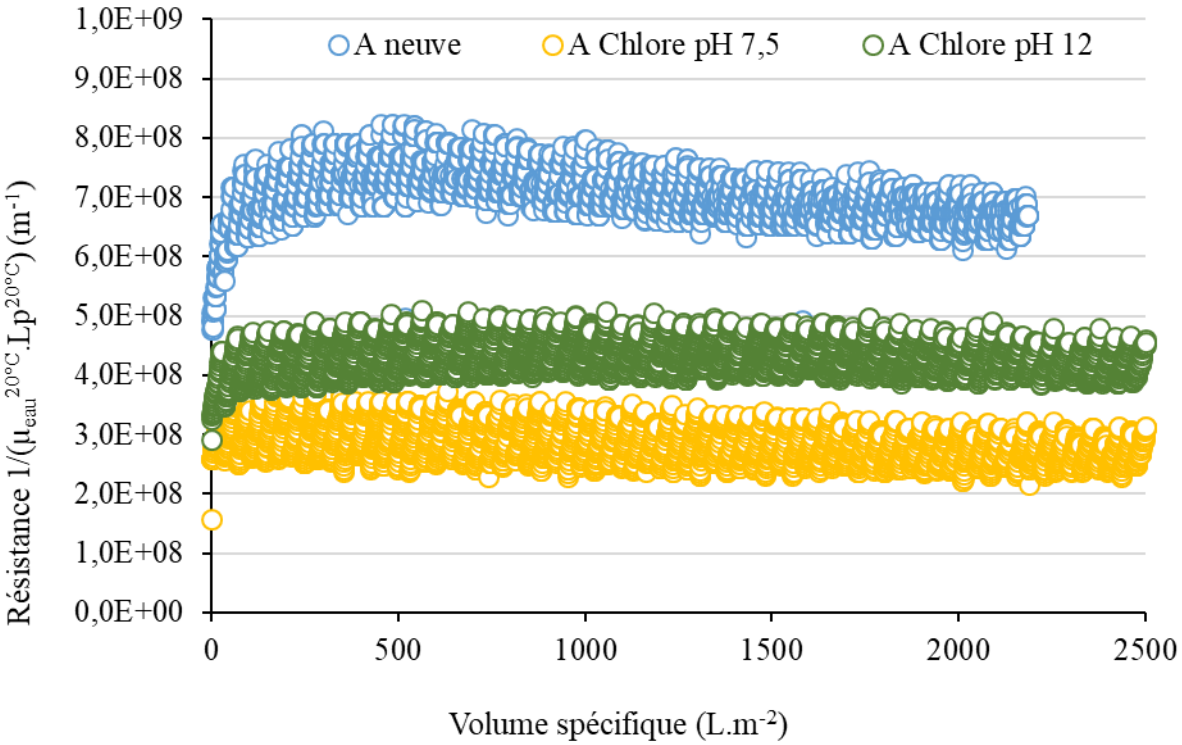


Figure 15 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume spécifique lors de la filtration d'une solution de MONs extraites (COT : 2,5 mg.L^{-1}, matrice de dilution : eau MilliQ, T = 25°C, flux : 100 lmh) pour des membranes neuves et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12 – membrane A

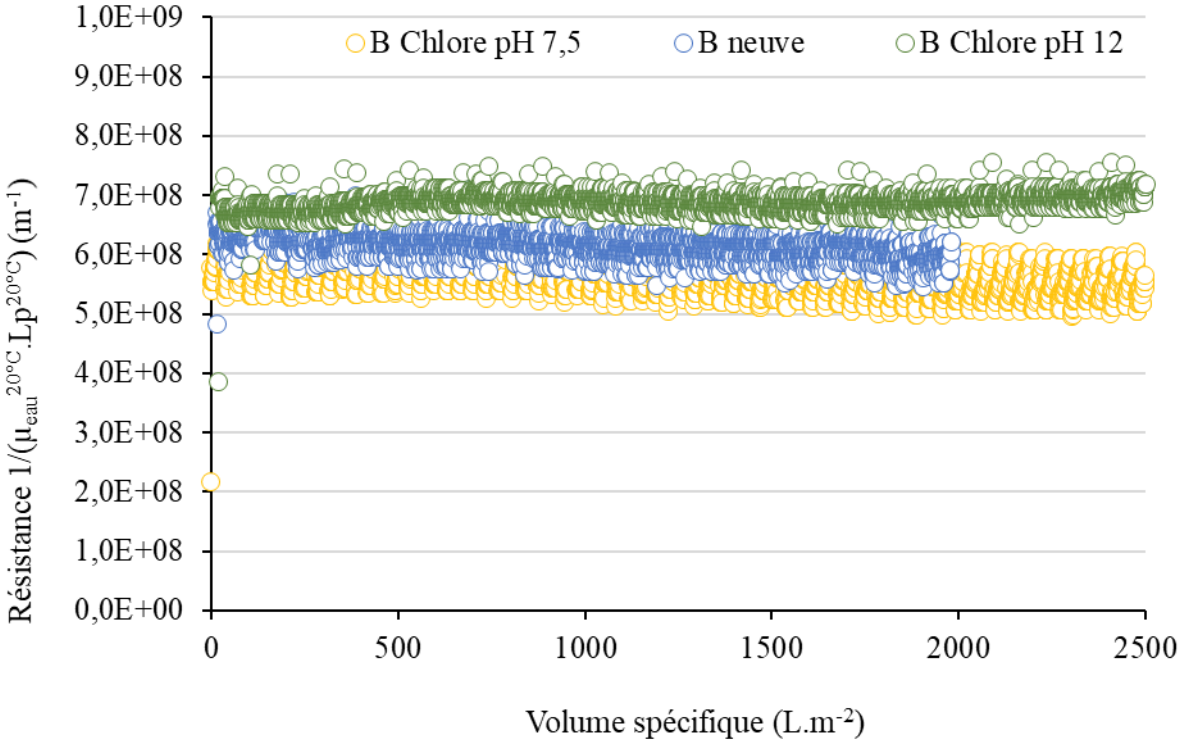


Figure 16 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume spécifique lors de la filtration d'une solution de MONs extraites (COT : 2,5 mg.L^{-1}, matrice de dilution : eau MilliQ, T = 25°C, flux : 100 lmh) pour des membranes neuves et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12 – membrane B

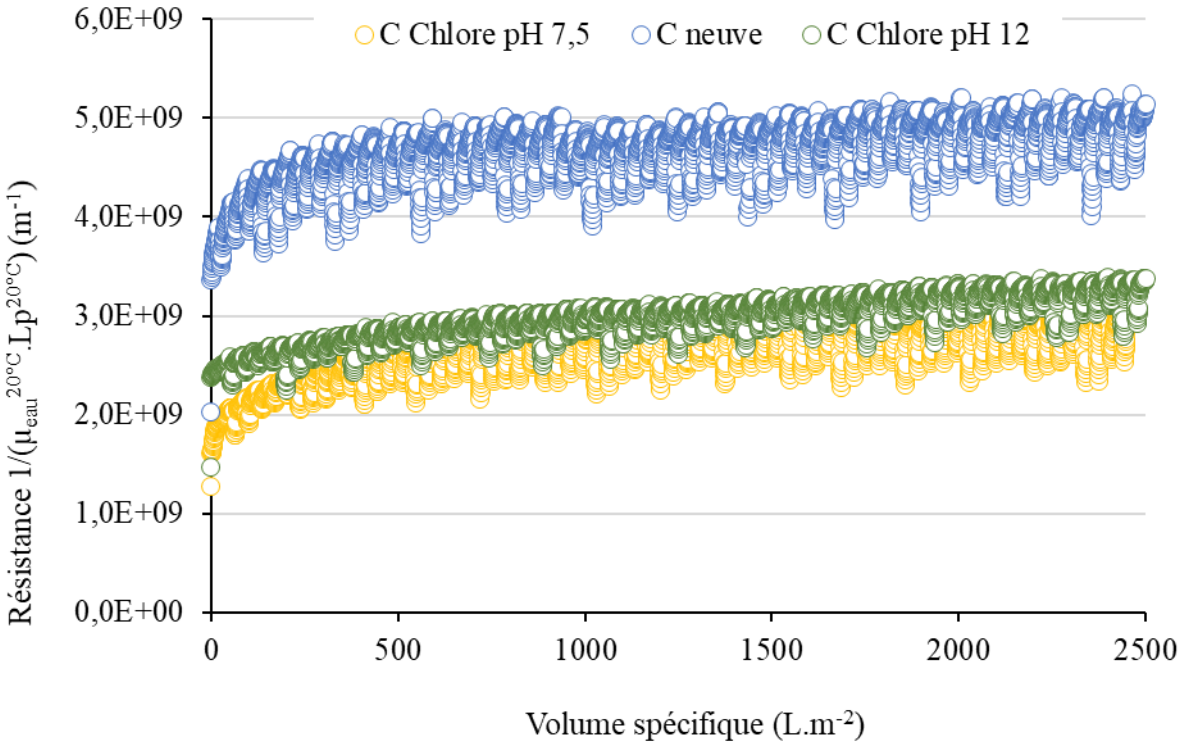


Figure 17 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume spécifique lors de la filtration d'une solution de MONs extraites (COT : 2,5 mg.L^{-1}, matrice de dilution : eau MilliQ, T = 25°C, flux : 100 lmh) pour des membranes neuves et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12 – membrane C

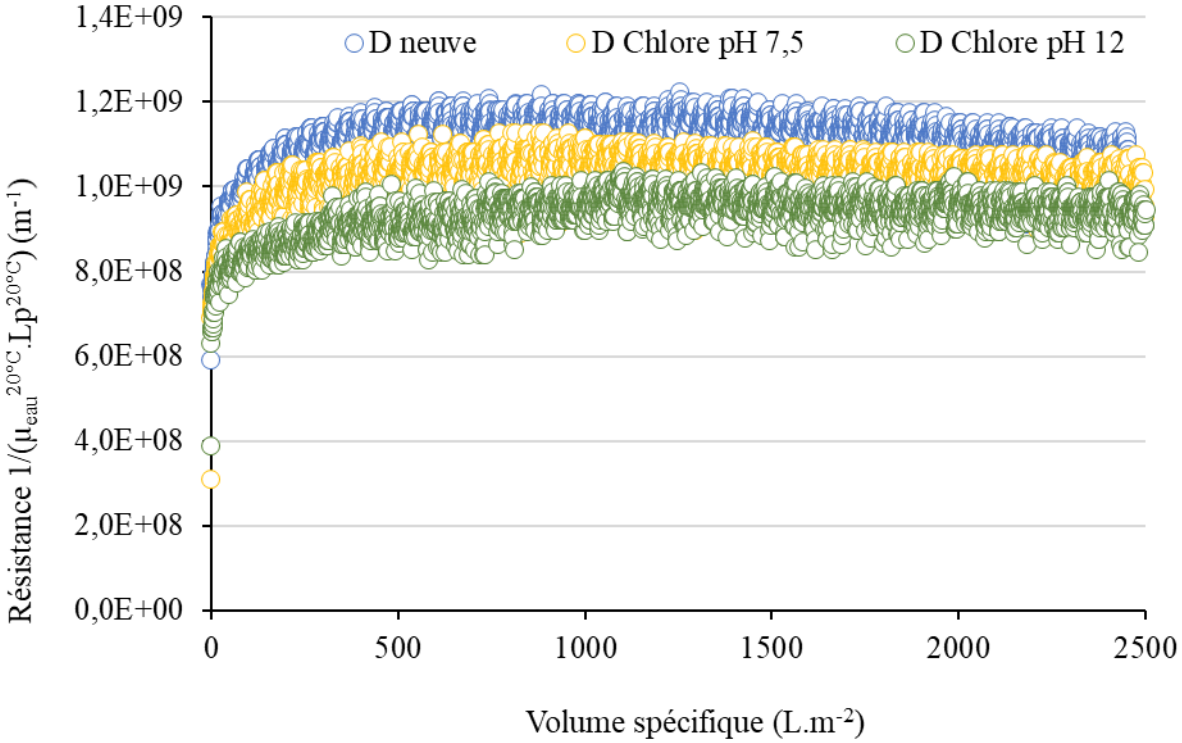


Figure 18 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume spécifique lors de la filtration d'une solution de MONs extraites (COT : 2,5 mg.L^{-1}, matrice de dilution : eau MilliQ, T = 25°C, flux : 100 lmh) pour des membranes neuves et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12 – membrane D

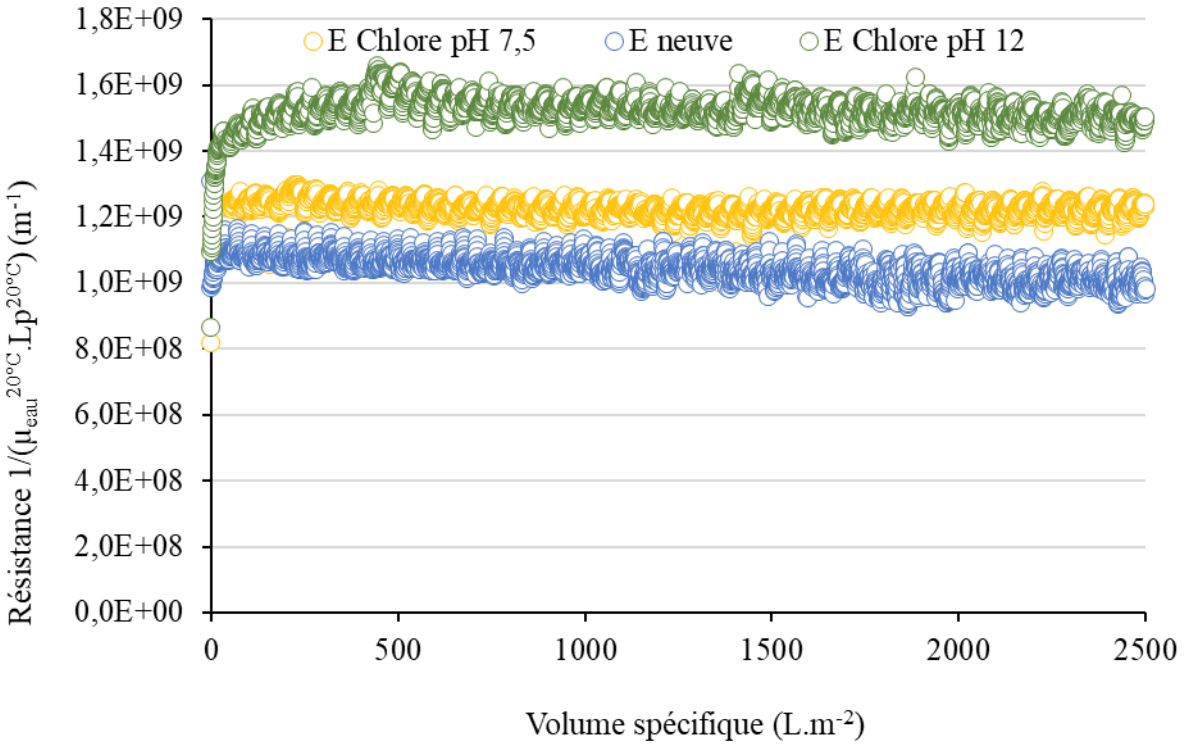


Figure 19 : Évolution de la résistance au colmatage en fonction du volume spécifique lors de la filtration d'une solution de MONs extraites (COT : 2,5 mg.L^{-1}, matrice de dilution : eau MilliQ, T = 25°C, flux : 100 lmh) pour des membranes neuves et exposées au chlore à pH 7,5 et pH 12 – membrane E

Résumé : La dégradation des ressources en eaux par la présence de matières organiques (MO) et de micropolluants nécessite la mise en œuvre de procédés de production d'eau potable robustes. Dans ce contexte, de nombreuses municipalités françaises comme Saint-Cloud et Angers ont décidé d'implanter un procédé d'adsorption sur charbon actif en poudre couplé à l'ultrafiltration (CAP/UF). Le CAP est utilisé en amont des membranes afin d'éliminer les traces de micropolluants tandis que les membranes d'UF assurent une qualité d'eau produite excellente et constante au cours du temps. Cependant, les retours d'expérience montrent une dégradation des performances de séparation liée notamment à un vieillissement des matériaux membranaires ainsi qu'une vulnérabilité du procédé vis-à-vis de certains micropolluants émergents tels que les composés organiques polaires (PMOCs). Les travaux réalisés au cours de cette thèse visent à mieux comprendre les conséquences du vieillissement chimique des membranes utilisées dans ces procédés et d'évaluer l'efficacité d'élimination de micropolluants afin de proposer des voies d'optimisation. Plus particulièrement il a été montré que la cause principale de vieillissement est l'exposition au chlore des membranes durant les phases de lavage modifiant les propriétés des matériaux. En effet, les nombreux outils de caractérisation utilisés ont permis de mettre en évidence une corrélation entre la dégradation de l'agent hydrophile des membranes et l'augmentation de la perméabilité lors de l'exposition au chlore. L'étude des performances membranaires a mis en évidence une altération de la résistance au colmatage vis-à-vis de la MO pour les membranes exposées au chlore. Cependant les résultats obtenus pour évaluer les performances de sélectivité des membranes vis-à-vis de virus n'ont pas souligné d'altérations majeures. Les essais d'adsorption ont démontré l'efficacité limitée du CAP pour la rétention des PMOCs. En effet, parmi les molécules testées, les molécules aromatiques les plus hydrophobes sont efficacement adsorbées par le CAP tandis que les plus polaires sont peu éliminées. Finalement, l'utilisation de la nanofiltration ou l'osmose basse pression, présentant des taux de rétention en moyenne supérieurs à 90%, en font des solutions techniques de choix pour l'élimination des PMOCs.

Mots-clés : Vieillissement membranaire, CAP/UF, composés organiques polaires.

Abstract: The degradation of water resources by the presence of organic matter (OM) and micropollutants requires the implementation of robust drinking water production processes. In this context, many French municipalities such as Saint-Cloud and Angers have decided to set up a powdered activated carbon adsorption process coupled to ultrafiltration (PAC/UF). PAC is used upstream of membranes to remove traces of micropollutants while UF membranes provide excellent and constant water quality over time. However, the feedback reveals a degradation of the separation performances related in particular to an aging of the membrane materials and a vulnerability of the process towards some emerging micropollutants such as polar organic compounds (PMOCs).The work carried out during this thesis aims to better understand the consequences of the chemical aging of the membranes used in these processes and to evaluate the micropollutants removal efficiency in order to propose optimization ways. More particularly it has been shown that the main cause of aging is the chlorine exposure of the membranes during washing phases modifying the properties of the materials. In fact, the numerous characterization tools used have made it possible to demonstrate a correlation between the degradation of the hydrophilic agent of the membranes and the increase in the permeability during exposure to chlorine. The study of the membrane performances revealed an alteration of the resistance to fouling towards OM for membranes exposed to chlorine. However, the results obtained to evaluate the selectivity performance of the membranes with respect to viruses have not underlined any major alterations. Adsorption tests have demonstrated the limited efficiency of PAC for PMOCs removal. Indeed, among the molecules tested, the most hydrophobic and aromatic molecules are effectively adsorbed on PAC while the more polar ones are slightly adsorbed. Finally, the use of nanofiltration or low-pressure reverse osmosis, with average rejection rates over 90%, makes them the technological solutions of choice for the removal of PMOCs.

Keywords: Membrane aging, CAP/UF, polar organic compounds