



HAL
open science

Traitement d'effluents polysiloxaniques dans des matrices aqueuses salines : potentiel de la nanofiltration et de l'oxydation biologique

Arthur Boedec

► **To cite this version:**

Arthur Boedec. Traitement d'effluents polysiloxaniques dans des matrices aqueuses salines : potentiel de la nanofiltration et de l'oxydation biologique. Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30040 . tel-02078363

HAL Id: tel-02078363

<https://theses.hal.science/tel-02078363>

Submitted on 25 Mar 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 – Paul Sabatier

Présentée par : Arthur Boedec

Le 01/03/2018

Titre :

**Traitement d'effluents polysiloxaniques dans des matrices
aqueuses salines : potentiel de la nanofiltration et de
l'oxydation biologique**

Ecole doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP – Génie des procédés et de l'environnement

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique – UMR 5503

Jury

Patrick GERMAIN - Professeur émérite, INSA de Lyon (rapporteur)

Stephan BROSILLON - Professeur des universités, Université Montpellier 2 (rapporteur)

Lionel ARRAS - ingénieur R&D - ELKEM silicones (examinateur)

François BEAUME - ingénieur R&D, Arkema (examinateur)

Hélène ROUX-DE BALMANN - Directrice de recherche, CNRS, Université de Toulouse (Directrice de thèse)

Claire ALBASI - Directrice de recherche, CNRS, Université de Toulouse (Directrice de thèse)

Remerciements

J'ai réalisé cette thèse au LGC Toulouse entre les départements GIMD (génie des interfaces et milieux divisés) et BioSym (Bioprocédés et systèmes microbiens). Je remercie, tout d'abord, les deux équipes de direction successives de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une thèse CIFRE avec le groupe Elkem silicones. Mes remerciements vont à l'ensemble des personnes qui ont permis à ce projet d'exister.

En premier lieu, je souhaite remercier chaleureusement mes deux directrices de thèse : Hélène Roux-de Balmann et Claire Albasi. Par votre expertise, vos conseils et votre soutien, vous m'avez permis de progresser dans mon métier d'ingénieur et de surmonter les obstacles pendant ces trois années de thèse.

Merci aux rapporteurs de cette thèse, Stephan Brosillon et Patrick Germain, pour l'intérêt porté à mon travail. Je remercie également François Beaume pour avoir accepté de siéger au jury et d'avoir apporté son regard d'ingénieur R&D sur cette thèse industrielle.

Je souhaite remercier les ingénieurs d'Elkem : Lionel Arras et Jacques Grollemund. Ainsi que Cyril Dehan qui, s'il a depuis quitté Elkem, fut à l'origine du projet. Nous avons eu au cours de ces trois années des échanges ouverts et enrichissants.

J'adresse mes remerciements à l'intégralité du personnel du LGC. Je remercie particulièrement : Laure Latapie, Sandrine Desclaux, Brigitte Dustou, Jean-Christophe Rouch, Sébastien Gaspard et Patrick Colombies. Sans votre soutien technique, il serait compliqué de faire des thèses expérimentales. Sur le site de Labège, je remercie Gwenaël Guittier et Christine Rey-Rouch du SAP qui m'ont aidé plusieurs fois au SAP, ainsi que Jean-Louis Nadalin et Lahcen Farhi qui ont permis de remonter le BAM pilote au laboratoire de Bio.

Un laboratoire c'est aussi un lieu de vie où j'ai eu le plaisir de côtoyer de nombreux doctorants et post-doctorants. Merci à Clément, Paul, Flavie, Thomas, Emelyne, Melissa, Jésus et Claire-Salomé pour tous les bons moments passés ensemble au labo et surtout en dehors ! Mention spéciale pour Johanne qui par sa bonne humeur et les longues discussions partagées a été une parfaite voisine de bureau pendant ces trois ans au LGC. Une pensée à tous ceux que j'ai rencontré sur les deux sites, notamment ceux qui ont partagé l'aventure ALAMBIC : Paul, Quentin, Sébastien, Anastasia, Omar, Pierre, Yannis, Le, Yin ... Je n'oublie pas les stagiaires qui ont participé à ce projet : Zheng et Dominik.

Merci à mes amis Albigeois et Toulousains qui m'ont régulièrement extrait de la vie de doctorant : Mathieu, Lucille, Adeline, Manu, Céline et Théo. Les moments et soirées passées ensemble ont toujours été d'indispensables respirations pendant ces trois ans.

Enfin une pensée pour ma famille. Tout particulièrement pour mes parents. Merci de croire en moi, votre soutien constant a été indispensable à la réussite de cette thèse.

Table des matières

Table des matières	1
Introduction.....	7
1 . Etat de l'art	11
1.1. Les siloxanes et polysiloxanes : propriétés et problématiques	16
1.1.1. Les siloxanes et polysiloxanes.....	16
1.1.2. Impact des siloxanes sur la santé et l'environnement.....	20
1.1.3. Production industrielle des polysiloxanes - identification et caractérisation des rejets.....	22
1.2. Filtration membranaire pour le traitement des rejets aqueux industriels.....	29
1.2.1. Filtration membranaire : Généralités et paramètres de performance....	29
1.2.2. Application de la filtration membranaire pour le traitement des effluents	40
1.3. Traitement par biodégradation des rejets aqueux industriels	45
1.3.1. Généralités.....	45
1.3.2. Traitement biologique aérobie des siloxanes	48
1.3.3. Bioréacteurs.....	52
1.4. Synthèse et positionnement de l'étude.....	58
2 . Matériels et méthodes	59
2.1. Filtration membranaire.....	62
2.1.1. Montages et protocoles de filtration frontale et tangentielle	62
2.1.2. Préparation des effluents	68
2.1.3. Caractérisation de la filtration.....	71
2.2. Biodégradation	73
2.2.1. Bioréacteur à membrane pilote	73
2.2.2. Test de Biodégradabilité : Oxitop®	76
2.2.3. Etude de la perte de D4 en phase aqueuse par adsorption et volatilisation.	83
2.3. Méthodes analytiques.....	87
2.3.1. Analyse des effluents aqueux : COT – CPG – pH – conductivité.....	87
2.3.2. Méthodes analytiques spécifiques au suivi du BAM pilote : DCO, MES, Azote	92

3 . Caractérisation de la filtration membranaire pour le traitement des effluents siloxaniques.....	95
3.1. Nanofiltration des effluents synthétiques	98
3.1.1. Nanofiltration des effluents non salins	98
3.1.2. Influence de la salinité	100
3.1.3. Synthèse	103
3.2. Nanofiltration des effluents « procédés internes ».....	103
3.2.1. Contexte & effluents.....	103
3.2.2. Influence du pH.....	104
3.2.3. Influence de la dilution	109
3.2.4. Influence de la salinité	122
3.2.5. Rapport Salinité/matière organique : indicateur de l'efficacité de la filtration ?.....	137
3.3. Comparaison avec l'ultrafiltration et la microfiltration.....	144
3.3.1. Ultrafiltration des effluents siloxaniques.....	145
3.3.2. Microfiltration des effluents siloxaniques.....	155
3.4. Nanofiltration tangentielle	157
3.4.1. NF tangentielle à concentration constante	158
3.4.2. NF tangentielle en mode concentration	162
3.4.3. Comparaison NF frontale et tangentielle.....	168
3.4.4. Discussion.....	171
3.5. Bilan & Conclusions.....	173
4 . Biodégradation aérobie des siloxanes : Etude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes	175
4.1. Exploitation d'un bioréacteur à membrane alimenté par du D4	178
4.1.1. Déroulement de la campagne	178
4.1.2. MES et production de boues.....	179
4.1.3. Elimination de la DCO et du D4	182
4.1.4. Nitrification/dénitrification & cycles d'aération	186
4.1.5. Flux de perméat et colmatage.....	191
4.1.6. Synthèse	192

4.2. Evaluation de la biodégradabilité du D4-par des boues acclimatées et non acclimatées	193
4.2.1. Cadre de l'étude.....	193
4.2.2. Consommation d'oxygène et assimilation du D4 par des boues non acclimatées	194
4.2.3. Consommation d'oxygène et assimilation du D4 par des boues acclimatées	201
4.3. Bilan	215
Conclusions & perspectives.....	217
Références	223
Nomenclature	235
Annexes.....	241

Introduction

Les siloxanes et polysiloxanes sont à la base de la chimie des silicones. Depuis le début des années 1950, le développement des silicones s'intensifie à l'échelle mondiale. La production industrielle des silicones génère des effluents aqueux chargés en siloxanes et polysiloxanes tout au long de la chaîne de production. Dans une perspective de développement durable et pour tenir compte des préoccupations grandissantes autour de l'impact environnemental des rejets industriels, des procédés d'épuration sont recherchés pour traiter les effluents de l'industrie du silicone.

Les travaux de thèse réalisés au LGC s'inscrivent dans un projet de recherche plus vaste d'Elkem Silicones visant à élargir les connaissances sur le traitement des eaux résiduaires chargées en siloxanes : le projet CLEANTECH. Deux procédés sont étudiés dans la thèse : la filtration membranaire et l'oxydation.

Pour la filtration membranaire, étant donnée la taille caractéristique des plus petits siloxanes (environ 300 g.mol^{-1}) et la recherche de taux de rejets très faibles, la nanofiltration (NF) semble adaptée à leur élimination dans les eaux usées. Les effluents de l'industrie du silicone sont très salins. Des travaux antérieurs ont mis en évidence une dépendance importante de la rétention des solutés organiques en nanofiltration avec la concentration ionique. Une attention particulière est portée à cette problématique. De plus les siloxanes ayant une faible solubilité dans l'eau, les effluents siloxaniques ont probablement un caractère d'émulsions. Ainsi, les travaux entrepris dans ce projet tiennent compte de présence de cette partition des siloxanes entre deux phases : phase aqueuse et phase dispersée, sans toutefois être en mesure de la quantifier.

L'oxydation biologique est privilégiée dans ce projet par rapport à l'oxydation chimique, car sa mise en œuvre est moins coûteuse en investissements et coûts opérationnels. Les références bibliographiques sur la biodégradation des siloxanes concernent majoritairement le traitement des gaz siloxaniques issus des installations de stockage ou de méthanisation et montrent que la biodégradation des siloxanes est envisageable mais complexe.

L'objectif de la thèse est d'évaluer la nanofiltration et l'oxydation biologique pour l'épuration des effluents aqueux polysiloxaniques. D'une part, les expériences de NF ont pour but de déterminer les rendements d'épuration atteignables pour des effluents de composition organique fixée (matière organique, sels, pH ...). Ces travaux permettront d'approfondir la connaissance des mécanismes de rétention membranaire des composés en solutions complexes. D'autre part, la biodégradabilité des siloxanes en milieu aqueux est explorée. Afin d'intensifier la dégradation des siloxanes, on essaye d'acclimater une culture biologique aux siloxanes. Les deux procédés (nanofiltration et oxydation biologique) sont étudiés séparément. A terme, la

combinaison des deux technologies pourra être envisagée afin de proposer des solutions adaptées au traitement des effluents aqueux ciblés.

Le manuscrit de thèse s'organise selon quatre chapitres.

Le premier chapitre consiste en un état des connaissances scientifiques et techniques sur le domaine. Dans un premier temps, les siloxanes et leur production industrielle sont présentés. Ensuite, le potentiel du traitement par filtration membranaire et par oxydation biologique sont successivement étudiés. L'objectif est d'identifier leur potentiel pour le traitement des effluents siloxaniques et les problématiques majeures du projet de recherche.

Le second chapitre, matériels et méthodes, présente l'ensemble des moyens expérimentaux utiles au projet. Une attention particulière est portée aux méthodes analytiques utilisées.

Le troisième chapitre rassemble les résultats des expériences de filtration membranaire. La robustesse du procédé de nanofiltration est explorée. Les expériences sont réalisées avec des effluents synthétiques, puis avec des effluents représentatifs d'effluents procédés internes. L'influence du pH, de la salinité et de la dilution sont étudiées. Ce chapitre inclue une comparaison de la filtration d'effluents identiques à trois niveaux de filtration membranaire (NF, UF, MF).

Enfin, le quatrième chapitre est dédié au traitement biologique. Il se scinde en deux parties : la première décrit le fonctionnement pendant six mois d'un bioréacteur à membrane pilote alimenté par des siloxanes. La seconde présente les résultats de tests respirométriques visant à déterminer la capacité d'un consortium biologique acclimaté ou non aux siloxanes à dégrader des siloxanes.

1. Etat de l'art

Les siloxanes et polysiloxanes sont des molécules semi-organiques à la base de l'industrie du silicone. Ils couvrent une gamme d'applications très variées. Les applications s'étendent des hautes technologies jusqu'à la vie quotidienne. Les domaines couverts sont : l'aéronautique, les transports, le bâtiment, la chimie, l'industrie des élastomères et plastiques, le domaine médical et paramédical, le traitement des textiles et du papier. [1]

Les silicones sont utilisés pour leur élasticité et leur étanchéité élevées. Leur large gamme de température d'utilisation et leur durabilité en applications extérieures permettent une utilisation dans des conditions physiques extrêmes. L'industrie les utilise pour des problématiques d'ingénierie mécanique, chimique ou électrique. Ils peuvent être utilisés comme émulsifiants, lubrifiants ou caloporteurs. Ils sont dans la composition de nombreux produits adhésifs, isolants, antimousses ou anticorrosion. Les silicones servent de liants ou d'additifs aux peintures et vernis. Ils sont utilisés pour de nombreuses opérations de revêtement de surface (induction, hydrofugation) [1]. Quelques exemples d'applications par domaine sont listés dans le tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Applications des siloxanes dans les différents domaines industriels

Domaine d'application	Exemple d'utilisation
Aéronautique/espace	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Joint élastomère haute résistance <ul style="list-style-type: none"> ▪ Retardateur de flamme
Automobile/transport	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Durite, joint ▪ Collage phare ▪ Câbles de sécurité pour train & métro
Bâtiment	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hydrofugeant <ul style="list-style-type: none"> ▪ Mastic
Electrotechnique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Matériaux isolants
Génie chimique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hydrofugeant ▪ Lubrifiant ▪ Antimousse/anticorrosion ▪ Fluides caloporteurs
Industrie des plastiques et élastomères	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Adhésif ▪ Liant pour peinture ▪ Moules en silicone
Médical/paramédical	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Prothèse mammaire ▪ Masque à oxygène <ul style="list-style-type: none"> ▪ Sondes ▪ Encapsulation de pacemaker
Traitement des papiers et textiles	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Emballage de cuisson alimentaire <ul style="list-style-type: none"> ▪ Emballage des surgelés

La production industrielle des siloxanes et dérivés génère des volumes importants de rejets qu'il faut donc traiter. Les siloxanes ont une solubilité dans l'eau très faible (inférieure à 1 mg.l^{-1}). Aussi, on les retrouve dans les effluents de l'industrie du silicone sous la forme d'émulsion, une partie des siloxanes étant dissous dans la phase aqueuse, l'autre présente dans la phase dispersée. Ces effluents ont également une salinité élevée et une charge organique variable. Ces caractéristiques ont des conséquences sur les performances des procédés de traitement : difficultés à atteindre un niveau de rejet faible, volumes à stocker importants, encrassement des unités de traitement ...

Des travaux de traitement des effluents siloxaniques par un procédé couplant décantation et coalescence ont été réalisés par le pôle Recherche et Développement d'Elkem. Par exemple, la DCO d'une solution d'HMDS, initialement à 7000 mg.l^{-1} , a été réduite à 450 mg.l^{-1} par décantation seule et à 180 mg.l^{-1} quand la décantation est

précédée d'une étape de coalescence sur un garnissage de bille de verre. Le procédé de décantation/coalescence élimine ainsi 97% de la DCO. C'est un rendement important, mais qui doit encore être amélioré. De plus les procédés de décantation n'éliminent que la phase dispersée, ils n'ont aucune action sur les siloxanes solubles. Dans cette thèse, on cherche des procédés permettant d'atteindre un traitement plus complet. Deux procédés sont considérés : la filtration membranaire et l'oxydation biologique.

Ce chapitre présente, dans une première partie, les propriétés et les voies de synthèse des siloxanes et polysiloxanes. La présentation des étapes de production des siloxanes et polysiloxanes permettra d'identifier les rejets aqueux de cette industrie. Les problématiques spécifiques de ces rejets seront ensuite exposées.

Les parties deux et trois sont dédiées, respectivement, à la filtration membranaire et à l'oxydation biologique. Pour la filtration membranaire, les principes fondamentaux seront présentés. Ce projet étant plus spécifiquement dédié, pour des raisons qui seront évoquées par la suite, à l'étude de la nanofiltration, l'application de cette technologie pour le traitement des effluents aqueux sera explorée. L'influence de la salinité sur les performances de la nanofiltration sera discutée. Au niveau de l'oxydation biologique, nous nous attacherons à en décrire les principes généraux de fonctionnement. Les travaux antérieurs consacrés à la biodégradation des siloxanes seront décrits. Les deux modes de fonctionnement des bioréacteurs seront présentés et comparés.

1.1. Les siloxanes et polysiloxanes : propriétés et problématiques

Les siloxanes et polysiloxanes sont des macromolécules anthropiques de formule $(R_2SiO)_n$. La structure des siloxanes se compose d'une chaîne inorganique du même motif de base silicium-oxygène sur laquelle viennent se greffer des groupements organiques [2]. La présence simultanée de groupements organiques liés à une chaîne inorganique confère à ces molécules leurs propriétés particulières, comme une stabilité thermique élevée, une forte capacité d'isolation électrique ou une grande résistance chimique. L'ensemble des propriétés est décrit ci-après.

1.1.1. Les siloxanes et polysiloxanes

1.1.1.1. Structures et propriétés

Structure et nomenclature

La figure 1-1 présente la structure du motif élémentaire siloxanique.

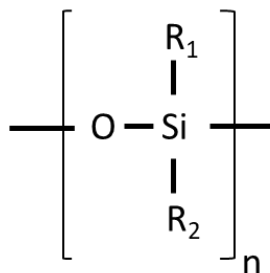


Figure 1-1 : structure d'un motif élémentaire siloxanique

Le squelette de cette macromolécule consiste en une alternance d'atomes d'oxygène et de silicium. Les groupements organiques (désignés sur la figure 1.1 par les symboles R_1 et R_2) viennent se fixer latéralement le long de la chaîne Si-O. Ces groupements peuvent être variés : méthyle, vinyle, phényle, alcool, ester, éther, hydrogène, amine, époxyde, acide chlorhydrique [1] ... L'indice n indique le nombre de répétitions du motif élémentaire.

Par analogie avec les cétones, le nom silicone a été donné en 1901 par Kipping pour décrire les composés de formule R_2SiO qui venaient d'être synthétisés pour la première fois. Le terme silicone a été ensuite adopté par l'industrie pour désigner exclusivement les polydiméthylsiloxane (PDMS) qui sont des polymères siloxaniques dont les substituants organiques sont exclusivement des méthyles. [3]. Les silanols sont quant à eux des dérivés hydroxylés des silanes de formule brute R_3SiOH .

La chimie des silicones est complexe. On distingue quatre types de motifs siloxaniques en fonction du nombre d'atomes d'oxygène liés au silicium (figure 1-2). Cette description permet de préciser le degré de fonctionnalité des siloxanes :

- Les motifs monofonctionnels (symbole M) agissent comme limiteur de chaîne ou groupement fonctionnel dans les résines
- Les motifs difonctionnels (symbole D) forment le squelette des chaînes linéaires ramifiées ou des composés cycliques
- Les motifs trifonctionnels (symbole T) sont à la base des réseaux tridimensionnels
- Les motifs tétrafonctionnels (symbole Q) sont, eux aussi, à la base de réseaux tridimensionnels complexes de structure analogue aux silicates

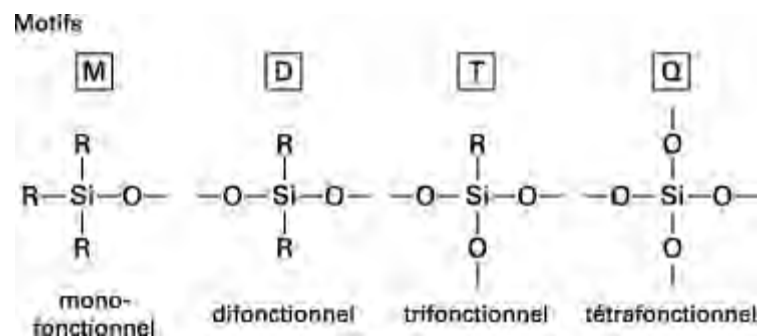


Figure 1-2 : Structures chimiques des quatre motifs siloxaniques

Cette nomenclature simplifiée permet de nommer facilement tous les siloxanes et polysiloxanes. Par exemple, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, composé cyclique à quatre motifs D, est couramment appelé D4 et le décaméthylpentasiloxane est appelé D5. Il existe aussi des molécules linéaires basées sur un motif difonctionnel. La lettre L est alors utilisée pour désigner ces polyméthylsiloxanes (PDMS). Ainsi l'hexaméthylsiloxane, est appelé L2.

Le nombre de motifs peut varier de 2 à plus d'un millier. Les polymères formés peuvent être linéaires ou réticulés. Plus le nombre de motifs est faible plus les polymères sont volatils. Les siloxanes linéaires et cycliques de 2 à 6 motifs sont donc les plus volatils. Par exemple, le D4 a une pression de vapeur de 100 Pa à 293,15 K [4] et le D5 une pression de vapeur de 26,6 Pa à 293,15 K [5]. La directive 1999/13/CE classant comme COV (Composé Organique Volatil) tout composé ayant une pression de vapeur de 0,01kPa à 293,15 K, le D4 et le D5 sont inclus dans cette catégorie [6]. Le logP (coefficient de partage octanol/eau) est de 5.1 à 20°C pour le D4 [4] et à 5.06 à 24°C pour le D5 [5]. Un logP positif indique que la molécule considérée est hydrophobe. Le D4 et le D5 sont deux molécules hydrophobes.

Les siloxanes sont des molécules ayant une capacité importante à s'adsorber sur de nombreux matériaux, particulièrement le verre. Les siloxanes présentent ainsi deux propriétés a priori plutôt antagonistes : adsorption et volatilité importantes. Cela fait des siloxanes des molécules que l'on peut qualifier de « paradoxales ».

Propriétés physico-chimiques

Les propriétés des silicones varient avec la longueur de la chaîne Si-O, le degré de réticulation et le type de substituants organiques présents. Les propriétés sont très différentes d'un silicone à l'autre, mais des tendances communes attribuables au squelette Si-O sont observées [2] [3]:

Au niveau atomique : le groupement Si-O possède une énergie de liaison très supérieure à celle des liaisons organiques classiques (liaison C-C, C-O). De plus cette liaison est très polarisée. Ces deux caractéristiques entraînent une forte stabilité thermique et une résistance au vieillissement chimique élevée.

Au niveau moléculaire : La combinaison originale d'une chaîne inorganique similaire au silicate avec des groupes organiques apolaires et hydrophobes confère aux silicones une absence de cohésion intermoléculaire et une incompatibilité avec les surfaces ou produits hydrophiles.

Au niveau macromoléculaire : Les chaînes siloxaniques sont très flexibles et mobiles. Elles se distinguent par une température de transition vitreuse particulièrement faible, une faible variation des propriétés physiques (viscosité, propriétés diélectriques, capacité thermique...) avec la température, une importante résistance aux agressions chimiques ou thermiques et un fort pouvoir d'isolation électrique.

1.1.1.2. Classification des silicones

Les silicones sont classés en quatre groupes : huiles de silicone, gels, élastomères et résines [7]. Les siloxanes Ln et Dn sont sous la forme d'une huile plus ou moins visqueuse selon la longueur de la chaîne. Par réticulation (ajout de motif T ou Q décrit plus haut), ces huiles se transforment en gels, résines ou élastomères [3].

L'addition de polymères organiques sur, ou en fin de chaîne siloxanique, permet de synthétiser de nombreux copolymères. Les matériaux produits présentent l'intérêt de conserver les propriétés des silicones tout en apportant de nouvelles caractéristiques physico-chimiques. On désigne les polymères obtenus par le terme de silicone greffé.

Les paragraphes suivants présentent les caractéristiques majeures des trois familles de silicone.

Fluides

Les huiles, gommes et gels sont généralement regroupés sous la dénomination de fluide.

Les huiles sont des siloxanes linéaires ou peu ramifiés dont la viscosité augmente avec le degré de polycondensation. On distingue les huiles non réactives, réactives bloquées (c'est-à-dire avec des hydrogènes actifs sur les siliciums sauf en bout de chaîne) et réactives non bloquées (comportant des atomes réactifs en bout de chaîne) [3].

Les gommes et les gels sont des fluides faiblement réticulés de manière à former un réseau cohésif souple. Ainsi ils forment un réseau tridimensionnel élastique sensible au gonflement par contact avec d'autres fluides non réactifs. Les produits obtenus sont d'une grande déformabilité, n'ont pas de forme définie et sont non élastiques. Ce sont des polycondensats entrant dans la fabrication des élastomères [3]. Leur réseau tridimensionnel est trop lâche pour qu'ils puissent retrouver leur forme d'origine après déformation.

Élastomères

Les élastomères sont synthétisés à partir de chaînes linéaires indépendantes par vulcanisation. La vulcanisation consiste à déclencher des réactions chimiques qui relient les polymères entre eux par réticulation. Cette opération fige les polymères en une structure tridimensionnelle. Les chaînes linéaires utilisées comme base de la vulcanisation peuvent être des fluides non réactifs ou des gommes visqueuses. La vulcanisation permet aux élastomères d'acquérir une cohésion et une élasticité supérieures aux fluides non réactifs et aux gels [2]. La réticulation, plus poussée que pour les gels, entraîne la stabilité de forme et le retour aux dimensions originales après déformation sous contrainte.

Résines

Les résines sont des polycondensats présentant à un degré plus ou moins important une structure tridimensionnelle. La présence de groupements réactifs permet après mise en forme de parfaire la réticulation de la résine [2].

1.1.2. Impact des siloxanes sur la santé et l'environnement

Les siloxanes ont longtemps été considérés comme inertes en milieu biologique et non-dangereux dans les produits de grande consommation. Plusieurs études ont été menées pour approfondir la connaissance de l'impact réel des siloxanes et polysiloxanes sur la santé et l'environnement. Les études sont majoritairement consacrées aux D4, D5 et L2 à cause de leur présence dans des produits de grande consommation (cosmétiques notamment).

Plusieurs études montrent que l'accumulation des PDMS dans les organismes terrestres et aquatiques est limitée. Leur poids moléculaire élevé empêche le passage à travers les membranes cellulaires et donc l'entrée dans les cellules. Les petits siloxanes (jusqu'à 12 motifs siloxaniques) sont plus biodisponibles. Leur bioaccumulation est potentiellement plus élevée et présente donc des risques de toxicité [3]. Certains pays européens, la Suède par exemple, considèrent le D4 comme substance persistante, bioaccumulable et toxique [8]. Une substance persistante est une substance qui résiste aux dégradations biologiques naturelles. Une substance bioaccumulable est une substance qui s'absorbe et se concentre dans les organismes vivants.

La NOEC, « No Observe Effect Concentration », correspond à la concentration maximale pour laquelle aucun effet sur l'organisme n'est observé. Les valeurs de NOEC rapportées pour le D4 sont inférieures à $4 \mu\text{g.l}^{-1}$ sur le poisson *Oncorhynchus mykiss*. Le tableau 1-2 présente les NOEC établies pour plusieurs organismes aquatiques par l'US-EPA (United State – Environmental Protection Agency) [9]. Contrairement à ce qui a été considéré jusque-là, les résultats de cette étude publiée en 2008 confirment l'effet des siloxanes sur les organismes vivants.

Tableau 1-2 : NOEC (No Observe Effet Concentration) du D4 pour quelques organismes marins [9]

Nom commun	NOEC ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Durée d'exposition	Effets
Crevette	9.1	14 jours	Immobilisation
Vairon	6.3	14 jours	Mortalité
Puce d'eau	15	28 jours	reproduction

Des études ont été effectuées sur des microorganismes terrestres exposés à des PDMS. Aucun effet n'a été relevé pour les vers de terre et les collemboles, avec une NOEC pour le collemboule supérieure à 250 mg.kg^{-1} [3].

Beaucoup d'études sur des organismes vivants concernent les rats. Une étude de l'agence de protection de l'environnement du Danemark a montré que le D4 réduit la fertilité des rats femelles. Elle a classé le D4 dans la catégorie R62 (Risque possible d'altération de la fertilité) [7]. Pour ce qui concerne le D5, une étude sur les rats a établi une augmentation du nombre de cancers pour des animaux exposés à des concentrations supérieures à 160 mg.l^{-1} , mettant en lumière un risque cancérigène potentiel. Néanmoins, ces études ne peuvent être généralisées à l'homme et le caractère CMR (Cancérigène Mutagène ou Reprotoxique) du D5 n'est pas établi [10]. Au vu de ces divers résultats, les effets nocifs semblent essentiellement attribuables aux petits siloxanes (chaîne composée de moins de 12 motifs élémentaires).

Au niveau européen, le D4 est le seul siloxane inscrit dans l'annexe 1 de la directive 67/548/EEC comme reprotoxique de catégorie 2 [7]. Cette catégorie concerne les produits aux risques CMR suspectés mais pour lesquels les données disponibles sont insuffisantes pour un classement comme CMR avéré [11]. Il n'y a, pour l'instant, pas de mesure particulière concernant les rejets de D4. Le D4 et le D5 ne font pas partie des substances prises en compte dans le plan national micropolluants 2010-2013. Ils sont par contre inscrits sur la liste du réseau Norman, qui rassemble plusieurs laboratoires et organismes scientifiques internationaux qui ont ensemble établi une liste des « substances émergentes les plus souvent discutées ». Cette liste rassemble des substances chimiques détectées dans l'environnement, potentiellement nocives, mais ne faisant pas encore l'objet de mesures de surveillance routinières. La liste du réseau Norman inclut, outre le D4 et le D5, plusieurs autres siloxanes : le D6, l'hexaméthyldisiloane (HMDS), l'octaméthyltrisiloxane (L3), le decaméthyltetrasiloxane (L4) et le dodécapentaméthylsiloxane (L5) [12].

Dans le cadre du défi du gouvernement canadien relatif aux substances chimiques à risques, la toxicité de 200 espèces dont les D4, D5 et D6 a été évaluée. Cette étude a abouti à l'inscription du D4 dans la loi canadienne sur la protection de l'environnement. En conséquence, toute installation produisant ou utilisant plus de 100 kg par an de D4 ne peut pas rejeter des effluents ayant une concentration en D4 supérieure à $17,3 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (soit une DCO maximale de $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$) ou un total de 3 kg de D4 par an [13]. Les molécules D5 et D6 n'ont pas été considérées comme rejetées en quantité suffisante dans l'environnement ou présentant une nocivité suffisante pour être classées.

1.1.3. Production industrielle des polysiloxanes - identification et caractérisation des rejets

La production des composés siliconés se décompose en trois étapes principales : synthèse des chlorosilanes à partir du silicium, hydrolyse des chlorosilanes et polymérisation.

Tout au long de la chaîne de fabrication, des rejets aqueux sont générés. La nature de ces rejets est extrêmement variable en terme de composition saline et organique. La caractérisation des rejets est présentée à la fin de cette partie.

1.1.3.1. Les chlorosilanes : base de l'industrie du silicone

La figure 1-3 présente les étapes majeures de la chaîne de production du silicium jusqu'aux polysiloxanes à chaînes de plus en plus longues et ramifiées. Les paragraphes de cette partie décrivent ces étapes successives.

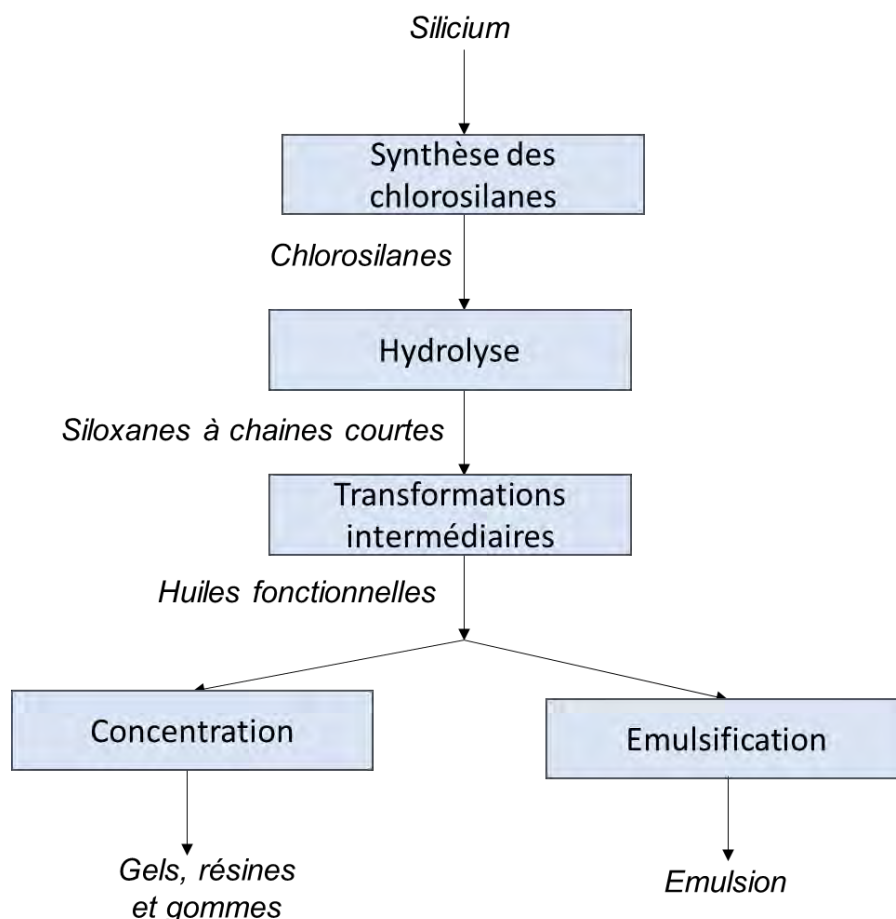


Figure 1-3 : Chaîne de production de synthèse des siloxanes et polysiloxanes - (cadres gris : Etapes de production)

Le silicium

Le silicium est l'élément chimique le plus abondant sur terre, après l'oxygène. Il constitue 25.7% de la croûte terrestre. L'oxygène en constitue 46.6 % et l'aluminium 8.1%. Des composants électroniques les plus récents à la fabrication du verre, le silicium participe à la production de nombreux biens matériels. Il peut former des composés avec 64 des 96 éléments stables. Il n'existe pas à l'état libre, mais sous forme de dioxyde de silicium (SiO₂), de silice ou des silicates (kaolinite ...) [9] .

Synthèse des chlorosilanes

Les siloxanes sont fabriqués à partir des chlorosilanes. Au niveau industriel, les méthylchlorosilanes représentent la base de 90 % de la production de silicone.

Les méthylchlorosilanes sont obtenus par la synthèse de Muller-Rochow (figure 1-4) [14]. Cette synthèse est la réaction catalysée par le cuivre du silicium élémentaire solide avec le chlorure de méthyle gazeux. La réaction se déroule en continu, en lit fluidisé, à une température comprise entre 280°C et 330°C. Elle produit majoritairement le diméthylchlorosilane mais s'accompagne de plusieurs sous-produits : méthyltrichlorosilane, triméthylchlorosilane, tétrachlorosilane [3] ...

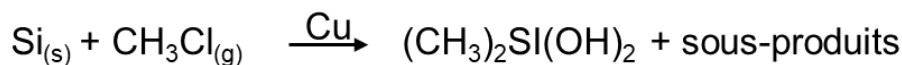


Figure 1-4: Synthèse du diméthylchlorosilane

A la sortie du lit fluidisé, le diméthylchlorosilane, les sous-produits et le chlorure de méthyle qui n'a pas réagi circulent dans une série de cyclones ou de filtres à manche pour séparer le gaz des poussières. Le gaz exempt de poussière est ensuite condensé. La production de silicones exigeant du diméthylchlorosilane très pur, le mélange issu de la condensation est distillé dans plusieurs colonnes pour éliminer tous les autres produits. Le diméthylchlorosilane purifié ainsi obtenu sert de réactif pour la synthèse des siloxanes [14].

1.1.3.2. Hydrolyse des chlorosilanes : Production des siloxanes

Les siloxanes sont obtenus par hydrolyse des chlorosilanes en présence d'un excès d'eau. Cette réaction, hétérogène et exothermique, produit du diméthylesilanediol (DMSD). Le DMSD, très réactif, se condense spontanément en présence d'acide chlorhydrique pour former un mélange d'oligomères de siloxanes à chaînes courtes linéaires ou cycliques [9]. La composition du mélange dépend des conditions opératoires (pH, solvants, concentrations des réactifs) [3]. L'opération substitue les

atomes de chlore par des groupements OH qui servent de base pour les réactions de polymérisation et polycondensation ultérieures (figure 1-5).

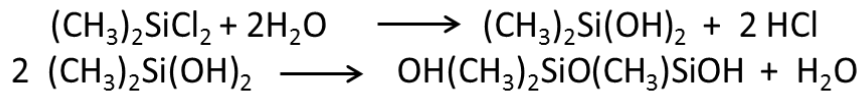


Figure 1-5 : Hydrolyse des chlorosilanes en DMSD et réarrangement du DMSD

Elles sont de deux types. Les hydrolyses basiques utilisent de la soude carbonatée produisant des effluents contenant, entre autre, des ions carbonates. Les hydrolyses acides emploient l'acide chlorhydrique, créant des effluents acides chargés en ions chlorures. Les oligomères produits sont ensuite lavés, neutralisés et séchés [3].

1.1.3.3. Production des polysiloxanes : Transformations intermédiaires, concentration et émulsification

Les étapes pour transformer les siloxanes en produits finis sont multiples et complexes. Elles dépendent des produits recherchés : huiles non réactives ou réactives, gommes, résines, élastomères, émulsions (cf paragraphe 1.1.1) ...

Les oligomères obtenus par hydrolyse ont une chaîne trop courte pour la plupart des applications. Ils sont condensés (pour les linéaires) ou polymérisés (pour les cycliques) afin d'obtenir des macromolécules.

L'ouverture, puis la polymérisation des oligomères cycliques se fait par catalyse acide ou basique. On produit un mélange de polymères linéaires et d'oligomères cycliques. La taille du polymère dépend de la présence de composés capables de bloquer les chaînes.

La polycondensation des composés linéaires est un équilibre catalysé par des acides et des bases pour produire par condensation intermoléculaire des longues chaînes. Un mélange de polymères de taille variable est obtenu. La masse molaire définitive est fixée grâce au bloqueur de chaîne triméthylsilanol (molécule portant un motif M) issu de l'hydrolyse du triméthylsilane.

1.1.3.4. Identification et caractérisation des rejets

Identification des rejets aqueux de la production des siloxanes et polysiloxanes

La synthèse des chlorosilanes est précédée d'une étape de synthèse des chlorures de méthyle par réaction du méthanol avec l'acide chlorhydrique. Cette étape génère des rejets riches en méthanol (solvant polaire) traités par distillation.

Les hydrolyses, acides ou basiques génèrent des effluents très salins contenant des siloxanes et des silanols. Les étapes de transformation et de concentration regroupent l'ensemble des réactions de polycondensation et polymérisation. Elles génèrent des effluents non salins chargés en siloxanes volatils.

La production d'émulsion n'est pas directement émettrice de rejets aqueux, mais les lavages à l'eau entre les campagnes de production génèrent des effluents contenant des résidus d'huile sous forme de traces d'émulsion et de composés dissous.

Le tableau 1-3 liste les caractéristiques des rejets aux différentes étapes.

Tableau 1-3 : Caractéristiques des rejets aqueux de la production des siloxanes et dérivés – Données fournies par le partenaire industriel

Point d'émission	Caractéristiques	Matière organique
Synthèse des chlorosilanes	Solvant polaire	Solvant
Hydrolyse/lavage	Effluents salins, acides ou basiques	Silanols et huiles siloxanes, éventuellement des solvants
Transformations intermédiaires	Effluents non salins, neutres	Siloxanes volatils
Concentration	Effluents non salins, neutres	Siloxanes volatils
Lavage du procédé d'émulsification	Effluent non salins, neutres	Tensioactifs / Siloxanes émulsionnés

Tous les rejets aqueux de la chimie des siloxanes identifiés dans le tableau 1-3 ne sont pas concernés par le projet. En effet, les technologies pour traiter les effluents issus des étapes de transformation et concentration sont connues et suffisamment maîtrisées. Les effluents issus de la synthèse des chlorosilanes sont quant à eux traités par distillation.

Ce projet se concentre donc sur les rejets des unités d'hydrolyse acide et basique. Le traitement des effluents issus du lavage des tranches d'émulsion est également étudié dans le cadre du projet CLEANTECH, mais pas de cette étude.

**Caractéristiques des effluents d'hydrolyse basique ou acide –
Problématique des émulsions**

Les effluents d'hydrolyse sont très concentrés en matière organique et en sels. La concentration massique en sel est de l'ordre de 10%. Elle est apportée par des ions chlorures pour les hydrolyses acides et un mélange d'ions chlorures et carbonates pour les hydrolyses basiques. La DCO est comprise entre 250 et 1500 mgO₂.l⁻¹ pour les effluents d'hydrolyse acide. La DCO est nettement plus élevée pour les effluents d'hydrolyse basique. Elle peut atteindre 6500 mgO₂.l⁻¹. Les deux types d'effluents contiennent majoritairement des PDMS à chaînes courtes (2 à 6 motifs) linéaires et cycliques. Le taux de cycliques est d'environ 30 % dans les effluents d'hydrolyse acide. Dans les effluents d'hydrolyse basique on trouve des intermédiaires réactionnels porteurs de fonction hydroxyle (OH). Ces fonctions hydroxyles remplacent, en bout de chaîne, un groupement méthyle sur des siloxanes linéaires à chaînes courtes (2 à 6 motifs). Ces siloxanes porteurs de fonction hydroxyle représentent environ 15% de la DCO des effluents d'hydrolyse basique alors qu'ils sont quasiment absents des effluents d'hydrolyse acide.

La solubilité des siloxanes dans l'eau est très faible (voir tableau 1-4). De plus elle diminue avec l'allongement de la chaîne siloxanique. Leur concentration dans les effluents étant 15 à 150 fois supérieure à leur solubilité dans l'eau, les effluents considérés sont des émulsions, les siloxanes étant répartis dans la phase aqueuse et dans la phase dispersée. La répartition des siloxanes entre les deux phases et la distribution de taille de gouttes de l'émulsion restent mal connues et très difficiles à atteindre. En outre, étant donnée la composition saline des effluents, la solubilité des siloxanes dans les effluents est différente de la solubilité théorique dans l'eau pure.

Tableau 1-4 : Solubilité des siloxanes aux chaînes les plus courtes [15]

Siloxanes	Solubilité dans l'eau à 25 °C (mg.l⁻¹)
L2	0.931
L3	3,45.10 ⁻²
L4	6,74.10 ⁻³
L5	6,91.10 ⁻⁵
D3	1.56
D4	5,62. 10 ⁻²
D5	1,70.10 ⁻²
D6	5,13.10 ⁻³

1.1.3.5. Projet CLEANTECH et procédés étudiés dans la thèse

CLEANTECH est un projet de la division recherche de Elkem Silicones. L'objectif est de renforcer les connaissances de l'entreprise dans la conception de procédés propres. L'objectif est double : déterminer les meilleures technologies disponibles pour traiter les siloxanes dans les rejets issus de la fabrication et être capable de s'adapter aux contraintes réglementaires spécifiques à chaque projet, voire de les anticiper. La figure 1-6 représente schématiquement la stratégie du projet CLEANTECH.

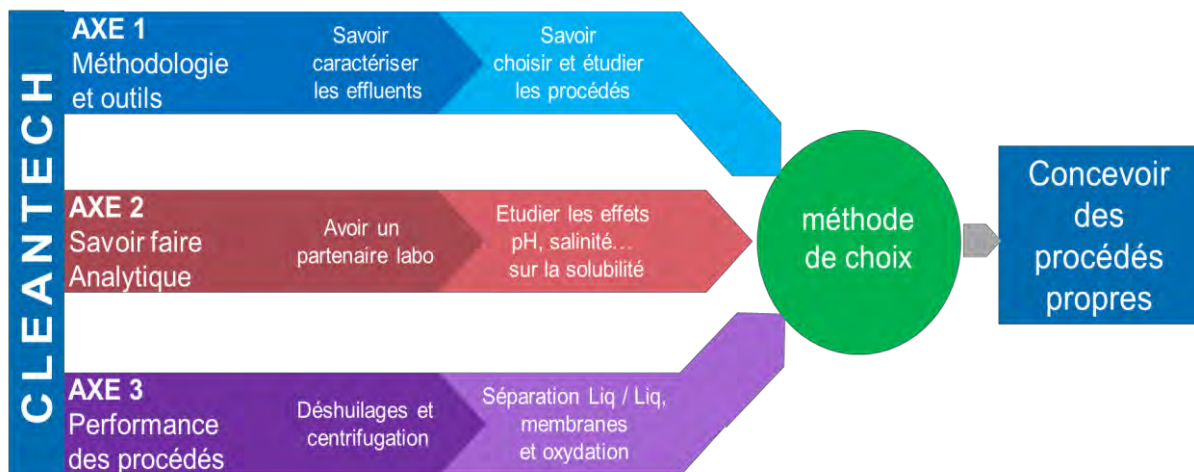


Figure 1-6 : Description du projet CLEANTECH : Objectifs et actions mises en œuvre

Ce projet se développe selon trois axes. Dans l'axe 1 « méthodologie et outils », on cherche à fournir aux bureaux d'études des connaissances permettant de caractériser les effluents siloxaniques et de choisir les procédés de traitement adaptés. Les travaux liés à l'axe 2 intitulé « savoir-faire analytique » visent principalement à étudier l'impact des caractéristiques des effluents (pH, salinité) sur la solubilité des siloxanes. Le partenariat Elkem-LGC à l'origine de cette thèse s'inscrit dans l'axe 3 : « performances des procédés » dédié à la caractérisation des différents procédés adaptés au traitement des effluents siloxaniques. Cet axe du projet CLEANTECH doit permettre d'évaluer les performances des procédés de traitement des eaux usées industrielles appliqués aux effluents siloxaniques : fractionnement, oxydation biologique ou chimique, filtration membranaire, adsorption.

Des filières de traitement des effluents siloxaniques par procédé de séparation liquide/liquide existent. Ces technologies ne permettent pas de traiter la phase soluble mais éliminent une partie de la phase insoluble. D'autres procédés doivent donc être développés pour améliorer le traitement des effluents, en agissant par exemple sur la phase soluble.

Dans le cadre de cette thèse, deux procédés sont considérés : la filtration membranaire, plus spécifiquement la nanofiltration, et l'oxydation biologique.

Les deux parties suivantes présentent ces deux technologies et les principaux résultats issus des études antérieures consacrées à leurs applications en traitement des eaux usées, contenant ou non des siloxanes.

1.2. Filtration membranaire pour le traitement des rejets aqueux industriels

La filtration membranaire a pour but de purifier ou concentrer des espèces dissoutes ou en suspension dans un fluide. Les membranes ont un diamètre de pore inférieur aux médias filtrant classiques ce qui permet de traiter des solutions dont les composants sont beaucoup plus petits que ceux traités en filtration conventionnelle.

1.2.1. Filtration membranaire : Généralités et paramètres de performance

1.2.1.1. Généralités sur les procédés de filtration membranaire

La qualité du traitement dépend des propriétés de la membrane (porosité, charge, matériau), des composés à filtrer (poids moléculaire, taille, charge électrique) et de la physico-chimie des effluents (pH, salinité...).

Classification des opérations de filtration membranaire et conventionnelle

La figure 1-7 classe les méthodes de filtration membranaires et conventionnelles existantes en fonction de leur seuil de coupure et de la taille des molécules retenues. Le seuil de coupure correspond à la masse molaire du plus petit soluté retenu à 90%.

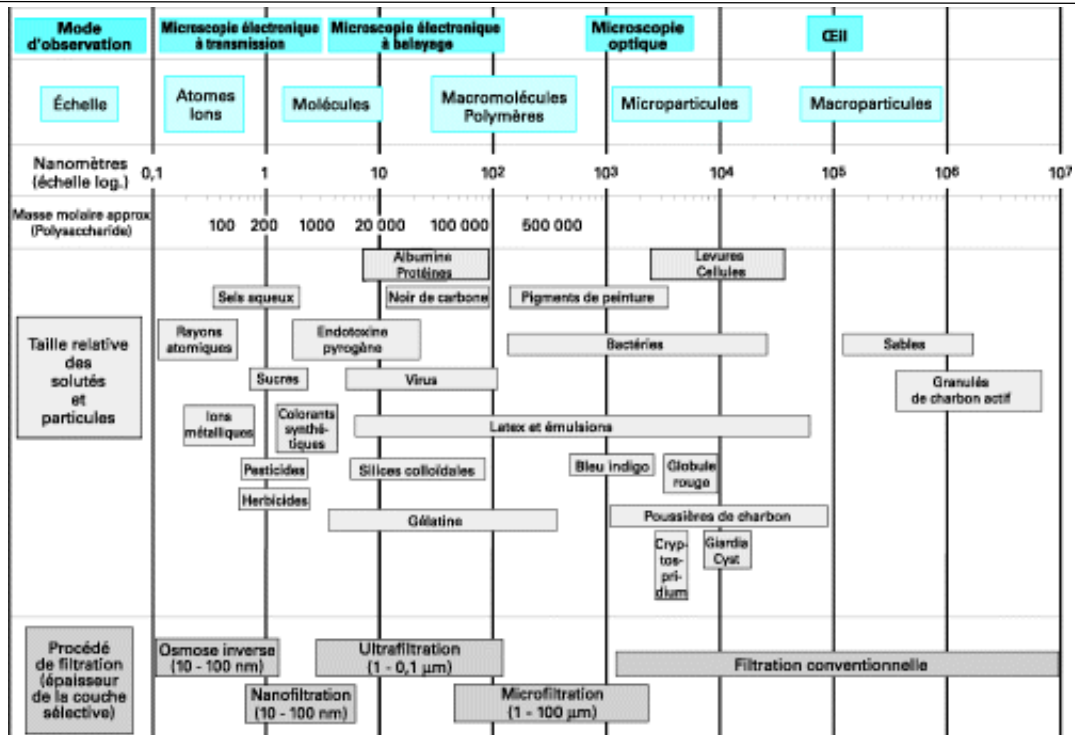


Figure 1-7 : Classement des procédés de filtration membranaire et conventionnelle en fonction de la taille des composés retenus [16]

Dans ce projet, nous n'évoquerons que les techniques utilisant un gradient de pression pour réaliser la séparation : microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI).

La membrane est une structure poreuse dans le cas de la microfiltration (MF), de l'ultrafiltration (UF), de la nanofiltration (NF). L'osmose inverse (OI) est un cas particulier de filtration membranaire dans lequel la membrane est dense.

La nanofiltration semble parfaitement adaptée pour l'épuration de la matière organique contenue dans les effluents siloxaniques. Dans ce projet, l'objectif est d'atteindre des concentrations résiduelles en siloxanes dans le perméat inférieures à la solubilité. Il s'agit donc d'éliminer tout ou partie des siloxanes dissous en phase aqueuse. Or, les molécules de siloxanes les plus petites (HMDS, L3, L4, D3, D4, D5) ont une masse molaire comprise entre 160 et 400 g.mol⁻¹ (tableau 1-5), ce qui correspond au seuil de coupure de la nanofiltration. C'est la raison pour laquelle le projet a été orienté vers l'étude de la nanofiltration.

Tableau 1-5 : Masses molaires des siloxanes à chaînes courtes [9]

Siloxanes	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
L2	162
L3	236
L4	310
L5	384
D3	222
D4	296
D5	370
D6	444

Mise en œuvre de la filtration : filtration frontale ou tangentielle

Deux configurations sont envisageables pour un procédé de séparation membranaire : filtration tangentielle ou filtration frontale. La figure 1-8 représente schématiquement ces deux configurations.

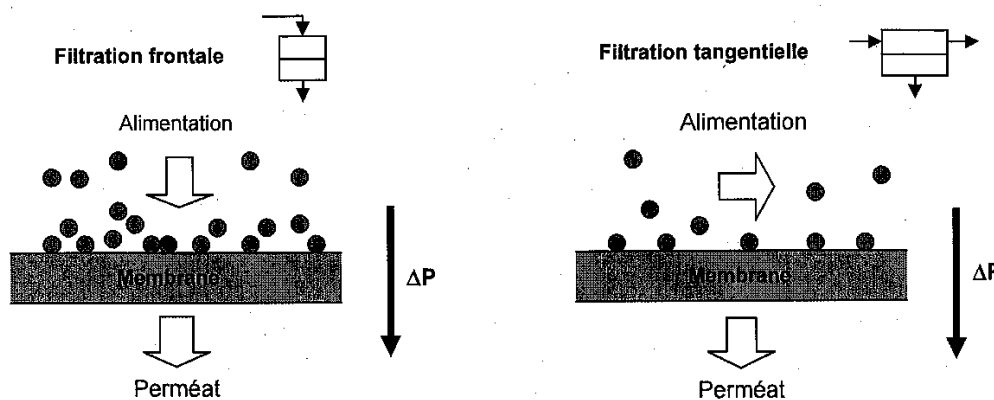


Figure 1-8 : Schéma des deux configurations possibles pour la filtration membranaire [17]

En filtration frontale, le fluide à filtrer est amené perpendiculairement à la membrane. La pression, orientée dans le même sens, pousse le fluide à travers la membrane. De façon alternative, en filtration tangentielle, le flux circule parallèlement au plan de la membrane. La pression de filtration, appliquée perpendiculairement à l'écoulement, permet au fluide de traverser la membrane.

La configuration frontale est simple d'utilisation et économe en l'énergie. Par contre, le colmatage y est souvent important. Grâce à la circulation du fluide, la configuration tangentielle limite l'accumulation de matière en surface de la membrane mais

consomme de l'énergie pour faire circuler le fluide. La configuration tangentielle permet généralement d'atteindre des flux de perméat supérieurs.

1.2.1.2. Performances d'une opération de filtration : flux de filtration

L'utilisation d'un procédé membranaire est encadrée par deux objectifs : un objectif quantitatif, assurer une productivité maximale, et un objectif qualitatif, obtenir un fluide répondant aux contraintes fixées. Le flux de perméat et la rétention du procédé sont donc à la base de l'optimisation des procédés membranaires. Cette partie et la suivante présentent successivement ces deux paramètres.

Perméabilité et loi de filtration

Le flux de perméat correspond au débit de perméat par unité de surface membranaire. Le flux de perméat dépend de :

- La perméabilité de la membrane.
- La différence de pression appliquée
- La quantité et le type d'espèces retenues par la membrane.

Les membranes utilisées peuvent être considérées comme des milieux poreux idéaux pour l'écoulement du solvant pur. Cela se traduit par une relation de proportionnalité entre le flux de perméat et la différence de pression appliquée selon la loi de Darcy pour les écoulements en milieu poreux. [17]

$$J_V = L_p * \Delta P$$

Équation 1-1

Avec : L_p : perméabilité hydraulique de la membrane ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), ΔP : pression transmembranaire (Pa)

La résistance hydraulique traduit la limitation au passage du solvant de la membrane. La perméabilité et la résistance sont reliées par la relation :

$$L_p = \frac{1}{\mu * R_m}$$

Équation 1-2

Avec : μ : viscosité du fluide ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) et R_m : résistance hydraulique ($\cdot\text{m}^{-1}$)

Phénomènes entraînant la diminution du flux

Lorsque la membrane retient un soluté, le flux de filtration décroît. Deux phénomènes viennent réduire le flux de perméat : la polarisation de concentration et le colmatage

Polarisation de concentration

Les phénomènes qui gèrent le transfert de matière en filtration membranaire sont d'ordre convectifs et diffusifs. Le gradient de pression transmembranaire entraîne solvant et solutés à la surface de la membrane (flux convectif). Les solutés, complètement ou partiellement retenus par la membrane, s'accumulent à la surface de celle-ci. Cette accumulation de matière génère un flux diffusif dans le sens des concentrations décroissantes. Ce flux s'oppose à la convection, il entraîne une réduction de la concentration à la surface.

L'équilibre entre ces deux flux gouverne, en tenant compte des propriétés de la membrane, le transfert de solutés à travers la membrane. La concentration en solutés au niveau de la membrane va croître jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre les deux flux. A l'équilibre, un profil de concentration s'établit à la paroi sur une épaisseur δ , appelée couche de polarisation (figure 1-9) [17].

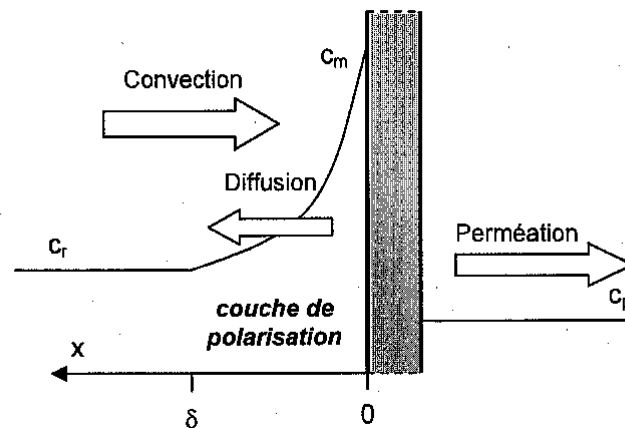


Figure 1-9 : Schéma de principe de l'équilibre de convection-diffusion [18]

Ce phénomène induit un gradient de pression dirigé du perméat vers le retentat. La pression osmotique ($\Delta\pi$) est la pression minimale à appliquer sur la solution concentrée pour s'opposer à ce gradient [19].

Le tableau 1-6 indique les valeurs de pression osmotique d'une solution de NaCl en fonction de sa salinité [19].

Tableau 1-6 : Pression osmotique générée par NaCl dans l' eau pure

NaCl (% massique)	0	2.5	5	10	15	20
Pression osmotique (bar)	0	2.0	4.0	7.9	11.9	15.9

La salinité des effluents concernés par notre étude peut atteindre 10%. Le tableau 1-6 montre que des pressions osmotiques éventuellement élevées devront être surmontées lors des expériences de nanofiltration selon la rétention des sels. En conséquence, la dépendance de la productivité du procédé (flux de perméat) avec la salinité sera suivie.

Colmatage des membranes

Le colmatage est l'ensemble des phénomènes modifiant les propriétés filtrantes d'une membrane excepté le compactage et la modification chimique. Le colmatage est généralement traduit dans la loi de Darcy par une résistance supplémentaire au transfert qui s'ajoute à la résistance hydraulique de la membrane.

Le colmatage d'une membrane trouve trois origines majeures [16] :

- Le dépôt de matière par convection à la surface de la membrane
- L'obstruction des pores à l'intérieur de la membrane (colmatage en profondeur)
- Les phénomènes d'adsorption

Loi de filtration

En tenant compte des différents phénomènes décrits dans cette partie (colmatage et pression osmotique), la loi de filtration devient :

$$J_V = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu * (R_m + R_s)}$$

Équation 1-3

Avec : μ : viscosité du fluide ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$) et R_m et R_s : résistance hydraulique et résistance induite par le colmatage ($\text{s}^2\cdot\text{m}^{-1}$) : et $\Delta \pi$: pression osmotique (Pa)

1.2.1.3. Performances d'une opération de filtration : Rétention

Rétention des composés en solution

La capacité d'une membrane à retenir une espèce est caractérisée par la rétention (également appelée taux de rejet), qui relie les concentrations de l'espèce de part et d'autre de la membrane, définie par l'équation suivante :

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_A}$$

Équation 1-4

Avec R : rétention, C_p : concentration dans le perméat et C_A : concentration dans l'alimentation ou dans le rétentat.

Ce paramètre, mesurable expérimentalement, n'est pas un paramètre intrinsèque du couple membrane/fluide. Il dépend des conditions opératoires, notamment du flux de filtration. La rétention observée traduit le transfert dans la couche de polarisation et dans la membrane. Elle dépend donc étroitement des conditions de polarisation[12].

La figure 1-10 présente l'allure des évolutions théoriques de la rétention en fonction du flux de filtration dans le cas d'un soluté partiellement retenu. Sur cette figure et dans le paragraphe suivant, la rétention sera notée R_{obs} .

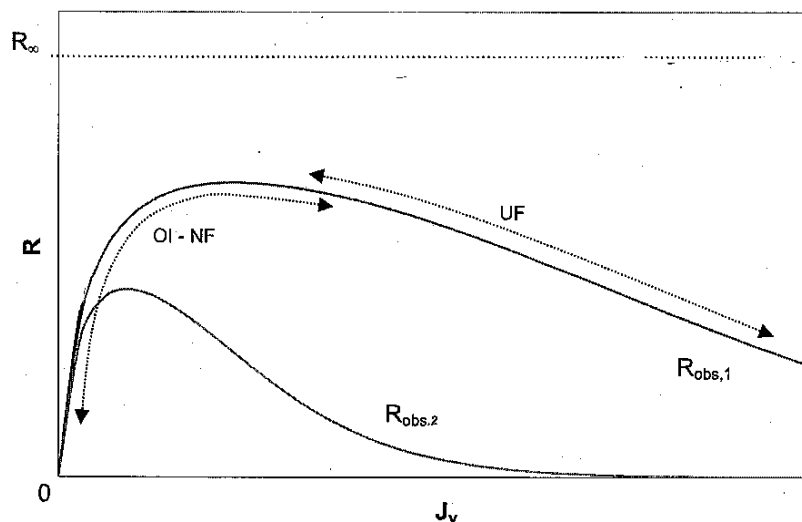


Figure 1-10 : Rétention observée en fonction du flux de filtration– Technique de filtration membranaire en fonction du flux de perméat – R_{obs} : Rétention du soluté organique [18]

La rétention augmente avec le flux pour les faibles flux puis atteint un palier, pour lequel la rétention est indépendante du flux. Ensuite la rétention diminue avec le flux. Les deux premières zones de fonctionnement correspondent aux conditions caractéristiques de la nanofiltration et de l'osmose inverse. Les conditions de

l'ultrafiltration (UF) placent cette technique dans la zone de fonctionnement pour laquelle la rétention diminue avec le flux.

Identification des mécanismes de rétention

Les mécanismes de rétention en NF sont liés aux propriétés de la membrane et des solutions filtrées.

Comme pour tous les procédés de filtration, le premier mécanisme est l'exclusion stérique, ou effet tamis, c'est-à-dire la rétention des espèces selon leur taille (ou encombrement). Cet effet est fonction de la forme et de la taille des espèces ainsi que de la dimension des pores de la membrane.

Dans le cadre d'une rétention exclusivement stérique, le taux de rejet R peut être estimé par la loi de Ferry. Ce modèle est établi en supposant que la membrane est une structure poreuse dont les pores ont tous le même diamètre et que l'écoulement dans les pores est de type Poiseuille. La rétention est alors exprimée par la relation suivante, dans laquelle r_p est le rayon des pores et r_s le rayon de l'espèce considérée [17]:

$$R = \left(1 - \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2\right)^2 \quad \text{Avec } R = 1, \text{ si } r_s > r_p$$

Équation 1-5

Selon ce modèle, la rétention est indépendante des paramètres opératoires, en particulier de la concentration en soluté.

Les effets stériques ne gouvernent pas à eux seuls la rétention en filtration membranaire.

Particulièrement dans les conditions de la nanofiltration, les effets électrostatiques jouent un rôle important dans la rétention des espèces chargées. Ces effets sont liés aux interactions entre les solutés chargés et les charges portées par la membrane, qui entraînent une rétention des espèces chargées. Ils sont sensibles à la concentration ionique (salinité) et diminuent lorsque la salinité augmente. A faible salinité, ils peuvent conduire à la rétention de composés de taille très inférieure à celle des pores.

En nanofiltration, la rétention des espèces chargées combine les effets stérique et électrostatique. Aux faibles forces ioniques, les interactions électrostatiques entre les solutés chargés et la membrane sont importantes. La rétention est donc élevée quelle que soit la taille des espèces. L'augmentation de la concentration ionique conduit à un phénomène d'écrantage de charge entraînant une diminution des interactions électrostatiques. Au-delà d'une certaine salinité, la rétention est alors principalement fixée par les effets stériques [20].

D'autres phénomènes ont également été mis en évidence. L'influence de l'hydratation des solutés sur leur transfert à travers les membranes de NF a ainsi été identifiée (voir partie suivante) [21].

Influence de la salinité

De nombreux travaux sont consacrés à l'étude de l'impact de la salinité du milieu sur la rétention des solutés organiques en nanofiltration. Il a été observé qu'une augmentation de la concentration saline entraîne une augmentation du transfert des espèces neutres et que l'augmentation du transfert dépend de la nature des ions. Le tableau 1-7 présente des résultats de travaux concernant l'influence de la salinité sur la rétention des solutés neutres en NF. Ils seront plus explicitement développés dans les paragraphes suivants.

Tableau 1-7 : Influence de l'électrolyte sur le transfert de soluté neutre en NF – Membranes organiques - Diminution de la rétention estimée par l'expression $(R_s - R_e)/R_e$ (avec R_e : rétention dans l'eau et R_s : rétention dans l'électrolyte)

Solutés (masse molaire en g.mol⁻¹)	Electrolyte	Diminution de la rétention (%)	Membrane	Références
Glucose (180) 0.001M	NaCl 0.01M-	23	Filmtech NF (organique)	[22]
	0.1 M			
Glucose (180) 0.1M	NaCl 0.5 - 1M	30	Desal DK5 (organique)	[23]
	NaLac 0.5-1M	50		
Glucose (180) 0.01M	NaCl 0.01-1M	15	Filmtech NF (organique)	[24]
	CaCl ₂ 0.005-0.05 M	2		
	KCl 0.1M	5		
Glucose (180) 0.1M	NaCl	9	Desal 5 DK (organique)	[25]
	NaLac	49		
	Na ₂ SO ₄	7		

	KCl 0.1-1 M			
		44		
PEG (600)	LiCl 0.1-1M	66	Desal GK (organique)	[26]
0.003M	MgCl ₂ 0.1-0.5 M	47		
	K ₂ SO ₄ 0.1- 0.5 M	55		
	KCl 0.1-1 M	35		
		65	Filtanium (inorganique)	[27]
PEG (600)	LiCl 0.1-1M	65		
0.003M	MgCl ₂ 0.1-0.5 M	70		
	NaCl 0.1-1M	15	Filmtech NF (organique)	[28]
Glucose (180)	Na ₂ SO ₄ 0-0.5 M	5		
0.1M				
	NaCl 0.1-1 M	20	Filmtech NF (organique)	[28]
Xylose (150)				
0.1M				

Wang et al furent parmi les premiers à observer une augmentation du transfert de sucres (glucose, saccharose) en présence de NaCl. L'augmentation s'est avérée d'autant plus importante que la concentration en NaCl est élevée [22]. Des résultats similaires ont ensuite été obtenus lors de la filtration de mélanges de glucose avec différents sels. En se basant sur un mécanisme de rétention par la taille, il a été suggéré que l'augmentation du transfert du glucose pouvait provenir d'une augmentation de la taille apparente des pores de la membrane de NF, d'une diminution de la taille apparente du glucose ou d'une combinaison de ces deux phénomènes [23].

Le champ d'étude a ensuite été étendu à d'autres systèmes membrane/solutés neutres. Dans le cadre de l'étude de la nanofiltration comme étape de purification dans la production d'acides organiques, les expériences ont montré une baisse de la rétention du glucose en présence de lactate de sodium [18]. L'ajout de sulfate de sodium diminue de façon plus significative la rétention du lactate que du glucose, leur séparation étant ainsi facilitée par l'ajout de l'électrolyte [29]. D'autres travaux ont

abouti aux mêmes conclusions que ce soit avec des systèmes sucre/électrolytes, ou polyéthylène glycol (PEG)/électrolytes avec des membranes organiques ou inorganiques [24] [25] [26] [28] [27]. Il a été établi que l'augmentation du transfert est d'autant plus importante que la concentration en sel augmente [28] [30] [31] [32]. Ces différentes études montrent que l'impact de la salinité dépend de plusieurs paramètres : nature du sel, propriétés de la membrane, solutés considérés.

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer la baisse de rétention des solutés neutres en présence de sel.

La première est une modification de l'hydratation des composés organiques en présence de sel [27] [33]. En solution, les solutés interagissent avec les molécules d'eau. Des liaisons hydrogène se forment entre les molécules d'eau et les solutés organiques. En présence de sels, des interactions triples (soluté/ion/eau) se mettent en place. Des études ont montré la prédominance des interactions solutés/ion. En conséquence les interactions entre les solutés et les molécules d'eau s'affaiblissent et les liaisons hydrogènes diminuent. Cette déshydratation du soluté diminue sa rétention par effet stérique [26] [21].

D'autres hypothèses s'appuient sur des modifications des propriétés de la membrane avec la composition ionique [34]. Ces modifications peuvent trouver leur origine dans divers phénomènes :

- Le gonflement de la membrane ou « pore swelling » [26] : Les membranes ont une charge surfacique négative. En présence d'électrolyte, la répulsion électrostatique dans les pores augmente ce qui pourraient entraîner une augmentation de la taille apparente des pores. Cette hypothèse suppose une élasticité du polymère, qui n'est pas prouvée.
- Des modifications d'interactions membrane-matière organique [34] : si la matière organique est une espèce chimique polarisable, elle est susceptible d'interagir avec la membrane chargée. La rétention des solutés organiques dépend alors des propriétés de charge des solutés et de la membrane.

Une procédure pour distinguer les contributions liées aux modifications de la membrane (gonflement) de celles liées à des modifications des propriétés du soluté (déshydratation du soluté) a été développée [26]. Cette approche a mis en évidence que les contributions relatives des deux effets varient selon la membrane et la composition ionique.

Ces travaux montrent l'impact important de la composition ionique sur la rétention des espèces organiques en nanofiltration. Or, nous avons vu que les effluents siloxaniques considérés dans la présente étude ont une salinité élevée et variable. L'impact de la

salinité des effluents sur la capacité des membranes de nanofiltration à retenir les siloxanes fera donc l'objet d'une attention particulière.

1.2.2. Application de la filtration membranaire pour le traitement des effluents

Il n'y a pas de référence sur le traitement par filtration membranaire des effluents aqueux siloxaniques. Cependant, certaines études portant sur d'autres composés mais pour des problématiques similaires (effluents industriels, matrices complexes ...) permettent d'envisager ce type de traitement pour les effluents siloxaniques. La partie suivante présente des travaux sur le traitement de rejets industriels aqueux contenant des molécules organiques de tailles similaires aux petits siloxanes (2 à 6 motifs Si-O). Une part significative des siloxanes est présente dans la phase dispersée. Les effluents à l'étude dans ce projet, et en particulier en ce qui concerne la filtration, sont des émulsions. Cette partie fait donc aussi référence à plusieurs études traitant de la filtration membranaire d'émulsions.

1.2.2.1. Nanofiltration d'effluents aqueux complexes

La Nanofiltration est couramment utilisée dans le traitement des eaux usées.

Un mélange de 6 produits cosmétiques et pharmaceutiques de masses molaires comprises entre 200 et 290 g.mol⁻¹ a été filtré sur des membranes de nanofiltration NF90 et NF270. Dans ce mélange, on trouve des composés hydrophobes (triclosan, , ibuprofène, carbamazepine) ou hydrophiles (sulfadiazine, sulfamethozale, sulfamethazine) [35]. La solution filtrée contient 800 µg.l⁻¹ de chaque produit, ainsi que 20 mM de NaCl et 1 mM de NaHCO₃. Le pH de la solution est ajusté avec du NaOH ou du HCl à 3, 5, 8 ou 10 pour évaluer l'influence des interactions électrostatiques. Des taux de rétention de 90 à 100% sont atteints selon les produits et les conditions expérimentales. La combinaison de la rétention par exclusion de taille et par répulsion électrostatique a été validée pour expliquer ces taux de rejet importants.

Dans l'industrie laitière, l'épuration des eaux usées avec un bioréacteur à membrane (BAM) permet d'atteindre des rendements d'épuration élevés en Demande Chimique en Oxygène (98%, pour un effluent entrant à environ 3 g.l⁻¹) et en nutriments (86% sur l'azote totale et 89% sur le phosphore). La nanofiltration du perméat de BAM donne un rendement de 88% sur la DCO résiduelle. La DCO est alors réduite de 34 à 4 mg.l⁻¹. Dans ce cas, la nanofiltration vient se positionner comme un traitement tertiaire permettant d'achever l'épuration de l'eau en vue d'une réutilisation dans les systèmes de chauffage et de refroidissement [36]. Dans cette étude la composition de la DCO

n'est pas intégralement connue, elle est majoritairement composée de carbohydrates et de protéines. Les résultats prouvent la capacité élevée des membranes à traiter des effluents complexes.

La nanofiltration peut également être utilisée pour traiter les eaux usées de l'industrie du textile. Par exemple, des effluents de l'industrie du textile présentant une DCO de 100 g.l^{-1} (constituée d'une large variété de colorants et d'additifs chimiques) ont été traités avec une membrane NF90 dans un objectif de réutilisation des eaux traités dans les procédés de coloration des textiles [37]. Un rendement d'élimination de la DCO de 90% a été atteint. Au bout de 15 minutes de filtration le colmatage de la membrane par l'effluent entraîne une diminution du flux de 25% environ et une augmentation du rendement d'élimination de DCO à 94% par rapport au niveau d'élimination initial.

Les membranes de nanofiltration sont aussi utilisées pour le traitement des eaux de surface, afin d'éliminer des pesticides, des résidus pharmaceutiques, des coproduits de désinfection ou des hormones [38]. Par exemple, la nanofiltration a été utilisée pour le traitement d'une eau de rivière contaminée par du glyphosate (masse molaire 168 g.mol^{-1}). La nanofiltration a permis de réduire de 80% la teneur en glyphosate pour une concentration maximale dans l'eau polluée de 240 mg.l^{-1} [39]. Cette étude a par ailleurs montré que la rétention du glyphosate est indépendante de la pression dans la gamme [4-10 bar], mais qu'elle diminue à 70% à basse pression (2 bar).

Toutes ces études confirment la capacité de la nanofiltration à épurer des effluents aqueux contenant des solutés de taille comparable à celle des petits siloxanes (de 290 à 450 mg.l^{-1}). La nanofiltration est utilisée pour de nombreuses applications industrielles. Elle est intégrée dans des chaînes de traitement d'effluents complexes, souvent de composition incomplètement déterminée. Elle permet d'atteindre des niveaux d'épuration très élevés.

La nanofiltration est largement utilisée dans l'industrie laitière (concentration des protéines du lactosérum, purification du lait écrémé...). Les industries des ovo-produits, des jus de fruit ou du sucre utilise des procédés membranaires pour concentrer ou purifier leurs productions [40]. Dans le domaine des biotechnologies, les membranes de NF permettent de concentrer les principes actifs issus des mouts de fermentation [41]. La nanofiltration trouve sa place dans les filières de traitement de l'eau par exemple pour la réutilisation des eaux usées domestiques ou industrielles, l'adoucissement de l'eau ou l'élimination des nitrates [19]. Dans l'industrie du pétrole, les filières de production des eaux d'injection à partir de l'eau de mer intègrent des membranes de nanofiltration pour éliminer les sulfates [42]. Cette opération permet d'éviter la précipitation du sulfate de baryum susceptible de colmater les roches poreuses lors de l'injection dans les gisements de pétrole.

L'utilisation de la nanofiltration pour l'épuration de la matière organique dans les effluents siloxaniques semble donc tout à fait envisageable. C'est une technologie maîtrisée, avec un retour d'expérience important.

1.2.2.2. Filtration d'émulsions

Les effluents traités dans ce projet sont des émulsions. Plusieurs études traitent de la filtration membranaire d'émulsions, qu'il s'agisse de microfiltration, d'ultrafiltration ou de nanofiltration.

Comportement des gouttes à la surface de la membrane et en solution

Les relations entre les caractéristiques des gouttes et leur transfert à travers les membranes ont notamment été explorées.

En microfiltration, les travaux suggèrent l'existence d'une pression transmembranaire critique au-delà de laquelle les gouttes seraient susceptibles de se déformer et transférer à travers la membrane [43]. Ces travaux ont également montré que la pression critique diminue lorsque la taille des gouttes augmente. Des gouttes de taille supérieure au diamètre des pores ont été détectées dans le perméat malgré une pression appliquée 8 fois inférieure à la pression critique. Ce comportement a été attribué à un « effet cluster », c'est-à-dire à la coalescence des gouttes s'accumulant à la surface de la membrane au voisinage des pores pour former des gouttes de taille croissante. Selon les auteurs, au-delà d'un certain seuil d'accumulation de matière (taille de gouttes), on assisterait à une rupture de celles-ci et donc à leur transfert à travers la membrane.

Des travaux ont été réalisés sur la filtration (UF et NF) d'une émulsion d'hexadécane (COT initial 1 g.l^{-1}) stabilisée par des surfactants, en présence ou non de sel [44]. Les COT obtenus dans les perméats d'UF varient entre 10 et 30 mg.l^{-1} . Ils sont significativement plus faibles en NF, compris entre 1 et 3 mg.l^{-1} . La salinité a un également un rôle important sur la filtration. Les auteurs ont montré que l'ajout de NaCl (0.01 mol.l^{-1}) augmente le COT dans le perméat (d'un rapport 10 environ).

Les caractéristiques de l'émulsion dépendent de la tension de surface. Liée aux interactions moléculaires résultant de l'augmentation de l'énergie à la surface de contact entre deux fluides, la tension de surface assure la cohésion des gouttes.

L'ajout de sel diminue la tension de surface, les gouttes sont plus susceptibles de se déformer et de transférer vers le perméat [45]. Cette évolution des propriétés des gouttes peut expliquer l'augmentation du COT dans le perméat [44].

Ces études montrent que lors de la filtration d'émulsions par techniques membranaires, il n'y a pas de relation systématique entre la rétention des gouttes et le seuil de coupure de la membrane utilisée. L'utilisation d'une membrane de seuil de coupure inférieur à la taille des gouttes ne suffit donc pas à garantir leur rétention totale. Les propriétés de la solution (salinité particulièrement) peuvent impacter sur la forme des gouttes ou la distribution de taille de gouttes et donc entraîner des modifications de la rétention.

Lien entre solubilité et salinité

La salinité des effluents influe aussi sur la solubilité des molécules organiques et donc sur les propriétés de l'émulsion.

L'influence de la salinité (concentration en NaCl) sur la solubilité de divers composés organiques, DiMethylDiSulfide (DMDS), Methyl MethAcrylate (MMA), Methyl Ethyl Ketone (MEK) et 1-butanol, a été étudiée [46]. Les solubilités de ces composés dans l'eau selon la salinité sont reportées dans le tableau 1-8. On peut constater que la gamme de solubilité couverte est très large (facteur supérieur à 100). Les petits siloxanes ont généralement une solubilité inférieure à cette gamme (tableau 1-4). Par exemple le D4 et le D5 ont une solubilité inférieure à celle du DMDS (respectivement $1,9 \cdot 10^{-4}$ et $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹).

Tableau 1-8 : Influence de la salinité sur la solubilité (température : 25°C) [46]

Composé	Solubilité (mol.l ⁻¹)			
	Eau pure	1 % massique en NaCl	2 % massique en NaCl	3,4 % massique en NaCl
DMSD	0,024	0,021	0,019	0,016
MMA	0,12	0,012	0,11	0,10
1-butanol	1,0	0,96	0,9	0,89
MEK	3,1	2,8	2,5	2,1

La solubilité a été déterminée pour des concentrations massique en NaCl de 0 à 3,4 % et des températures de 10 à 30 °C. Pour les quatre composés étudiés, quelle que soit la température, les résultats ont montré que la solubilité diminue quand la salinité augmente.

Ainsi, les éventuelles modifications de la salinité entraîneront des modifications de la solubilité des siloxanes qui pourront avoir une influence sur leur rétention.

1.3. Traitement par biodégradation des rejets aqueux industriels

L'oxydation biologique correspond à la dégradation de composés organiques par des microorganismes. Ces microorganismes sont généralement des bactéries mais peuvent aussi être des champignons, des levures, des algues ... Ils utilisent les composés carbonés pour leur propre biosynthèse (anabolisme) ou comme source d'énergie (catabolisme). Cette voie d'oxydation est principalement utilisée pour le traitement des espèces carbonées et azotées. Elle peut donc être envisagée pour le traitement des siloxanes, alors pris comme source carbonée.

1.3.1. Généralités

1.3.1.1. Principe

L'oxydation biologique est le résultat de l'activité métabolique des micro-organismes en milieu anaérobie ou aérobie. Le catalyseur de l'oxydation est la sécrétion d'enzymes par les micro-organismes. Les enzymes se transforment et se régénèrent au cours des processus de dégradation. On distingue les enzymes extracellulaires et intracellulaires. Les premières provoquent la destruction des structures moléculaires trop complexes pour pénétrer au sein des capsules bactériennes. Les secondes sont à l'origine des phénomènes vitaux à la base de la prolifération des cellules [47].

Dans le cas d'un fonctionnement aérobie, l'oxygène dissous dans l'eau est utilisé comme accepteur de l'hydrogène issu du métabolisme intracellulaire. Pour les processus anaérobies, les molécules d'hydrogène issues du combustible consommé transfèrent vers un accepteur d'hydrogène autre que l'oxygène. La nature des produits de dégradation diffère selon le processus : CO_2 , H_2O , NH_3 ou NO_3^- en aérobiose ; CO_2 , CH_4 et acides gras en anaérobiose [47].

Grâce à son caractère exothermique, le processus aérobie est plus rapide et plus complet que l'anaérobie. Ainsi, et même si le traitement des eaux usées pourrait s'effectuer indifféremment par les deux voies, le processus aérobie est largement privilégié. En conséquence, cette méthode a été retenue dans le cadre de cette thèse.

La dégradation biologique aérobie s'effectue par mise en contact des micro-organismes épurateurs avec l'eau à purifier dans un réacteur aéré. Dans un procédé à cultures libres (boues activées), la biomasse bactérienne est en suspension dans un bassin aéré. Pour les procédés à cultures fixes (biofiltre), la biomasse est retenue sur un support solide naturel (sable, supports fluidisés, fibres de coco...) ou artificiel (plaques métalliques...). Le réacteur peut aussi fonctionner en alternant phase aérobie

et phase anaérobie. Les micro-organismes aérobies et anaérobies ne sont pas les mêmes, ou s'ils le sont, ne génèrent pas les mêmes réactions, l'aération alternée conduira donc à un consortium bactérien plus diversifié.

1.3.1.2. Paramètres opératoires

Le traitement biologique nécessite d'être vigilant sur plusieurs paramètres. Le développement d'une culture bactérienne s'effectue autour d'un pH neutre. La température optimale de croissance des populations bactériennes est variable. Néanmoins, les boues activées d'épuration des eaux usées sont généralement composées de micro-organismes mésophiles demandant une température de croissance comprise entre 20 et 40 °C. Cette caractéristique oblige parfois à refroidir les effluents avant traitement, notamment sur des sites de l'industrie chimique ou pétrochimique [48].

Le fonctionnement d'une culture biologique est aussi gouverné par l'âge des Boues (AB), le Temps de Séjour Hydraulique (TSH) et la quantité d'oxygène dissous.

L'âge de boues (AB) d'une culture biologique est défini comme le temps de séjour des boues dans le bioréacteur. Il s'exprime en jour(s).

$$AB = \frac{Volume_{réacteur}}{Volume_{purge\ quotidienne}}$$

Équation 1-6

L'impact de l'âge des boues sur l'élimination des composés organiques est variable. Un âge de boues suffisamment long est nécessaire au développement des micro-organismes à croissance lente [49]. Ainsi, le consortium biologique sera plus riche (c'est-à-dire contenant des micro-organismes variés et nombreux) et plus complexe. Mais un âge de boues trop long peut être défavorable au rendement d'épuration en raison d'une croissance de la biomasse plus faible que dans les boues renouvelées plus fréquemment [50].

Le temps de séjour hydraulique (TSH) correspond à la durée de contact moyenne entre l'effluent à traiter et la biomasse dans le bioréacteur. Il s'exprime en heures ou en jours.

$$TSH = \frac{Volume_{réacteur}}{Débit_{eau\ traitée}}$$

Équation 1-7

On définit le rendement d'épuration comme suit :

$$Y = \frac{C(0) - C(f)}{C(0)}$$

Équation 1-8

Avec Y : Rendement d'épuration (%), C(0) et C(f) : Concentration initiale et finale en composés organiques.

Il n'est pas évident d'établir une corrélation générale entre TSH et rendement d'épuration [49]. Pour des composés ayant une faible capacité de sorption sur les boues mais un bon niveau de dégradation, Il a été montré que plus le temps de séjour est long, meilleure est l'élimination [51].

La concentration en oxygène dissous influence la qualité du floc. A forte concentration en oxygène dissous, on observe des agrégats plus gros et plus compacts. A faible concentration en oxygène, la défloculation est plus importante. Cette défloculation est principalement attribuée à la croissance excessive des bactéries filamenteuses et à la formation d'agrégats poreux.

1.3.1.3. Acclimatation et cométabolisme

L'acclimatation est le fait pour un organisme vivant de s'adapter à un changement durable de son environnement. Dans le cas des consortiums biologiques, cela consiste à développer des microorganismes capables d'utiliser un nouveau substrat. Pendant la période d'acclimatation, il se produit chez les micro-organismes un ajustement physiologique, morphologique et/ou génétique à leur nouvelle alimentation. [52]

Un essai de biodégradation du Bisphenol-A (BPA) avec des boues activées a montré l'existence de deux périodes distinctes. Dans une première période, le rendement d'élimination du Bisphenol-A est de seulement 38%. Puis, au 84^{ème} jour, une seconde période débute dans laquelle le rendement atteint un plateau à 99% [53]. Les boues activées ont eu besoin d'une période d'acclimatation au BPA, composé réfractaire à la biodégradation. Quand les micro-organismes sont exposés au BPA, il y a une sélection et une multiplication des micro-organismes capables d'assimiler le BPA.

Le cométabolisme est la dégradation simultanée de deux composés dans laquelle la dégradation du second composé dépend de celle du premier. La présence d'un substrat fortement assimilable facilite la dégradation du second composé plus réfractaire. Il y a synergie entre les deux composés. La dégradation du composé facilement biodégradable stimule le métabolisme des micro-organismes qui vont alors oxyder le second composé.

Par exemple, (Clouzot et al) ont trouvé une plus grande dégradation de l'hormone 17 α -éthynylestradiol (EE2) par des boues ayant développé des bactéries nitrifiantes en

BAM par rapport à des boues issues d'une STEP urbaine [54]. Les boues acclimatées dégradent 99% de l'EE2 pour une charge quotidienne de $2.5 \text{ mg.gboues}^{-1}.\text{jour}^{-1}$, alors que les boues issues d'une STEP urbaine ne dégradent pas du tout EE2.

1.3.2. Traitement biologique aérobie des siloxanes

Les données disponibles concernant la biodégradation des huiles silicones sont contradictoires. Il n'existe pas réellement de consensus. Seuls certains microorganismes se sont révélés capables de dégrader les huiles silicones ; généralement à des niveaux qui restent faibles, voire très faibles. On trouve parmi ces microorganismes des bactéries, comme *Pseudomonas*, *Proteus*, *Escherichia*, *Bacillus*, *Staphylococcus* et *Klebsiella*. La biodégradation des silicones par ces microorganismes est aérobie. Elle dépend des caractéristiques du composé cible [3]. La biodégradation est améliorée :

- Lorsque les silicones sont greffées de chaînes aliphatiques,
- En présence de groupe alcool ou alkyle,
- Lorsque les siloxanes sont cycliques et de faible poids moléculaire,

Par ailleurs, les PDMS ramifiés sont les plus difficiles à biodégrader à cause de la cohésion chimique élevée de la liaison Si-O. Enfin, la présence de substituants halogénés rend difficile la biodégradation.

1.3.2.1. Dégradation des siloxanes en phase aqueuse

Plusieurs études ont été consacrées à l'évaluation de la biodégradation aérobie des siloxanes en phase aqueuse.

Des tests respirométriques Oxitop de longue durée ont été réalisés. Lors de ces tests, la consommation d'oxygène par un consortium biologique, exposé à une quantité connue de substrat dans un flacon clos, est mesurée. Les flacons sontensemencés avec des boues activées provenant de STEP urbaine. Ces boues n'étaient pas acclimatées aux siloxanes. ces tests ont montré que les microorganismes peuvent utiliser le D4 comme source de carbone en aérobiose avec une conversion du D4 de 10% en 23 jours [3].

Des expériences de biodégradation batch des siloxanes ont été réalisées avec des réacteurs de 250 mlensemencés avec 100 ml de boues prélevées en STEP. Les flacons sont agités en continu et aérés mensuellement. La concentration initiale en siloxanes en phase aqueuse dans les flacons lors de cette expérience était de 500 mg.l^{-1} , ce qui est très supérieur à la solubilité du D4 (de l'ordre de 0.05 mg.l^{-1}). La croissance de la biomasse est lente, probablement à cause de la faible disponibilité

du D4. Au bout de 8 mois, les flacons reçoivent un second apport de 50 mg.m^{-3} de D4 injecté en phase gazeuse la phase gazeuse. Il faut entre 3 et 4 mois pour consommer l'intégralité des siloxanes introduits dans le ciel gazeux des réacteurs. [55]. Le niveau élevé d'élimination atteint est attribué à l'alimentation de la biomasse par du D4 pendant 8 mois, permettant l'acclimatation des micro-organismes au D4. Néanmoins, cette étude ne tient pas compte de l'éventuelle adsorption du D4 sur les boues, et aucune identification bactérienne n'a été menée.

Plusieurs études ont identifié le diméthylsilanediol (DMSD) comme le principal produit de biodégradation des siloxanes [56]. Dans certaines conditions, la part de DMSD dans les produits de biodégradation du D4 a été estimée à plus de 80 % [57]. Le DMSD peut ensuite être biodégradé à son tour en composés plus petits. La biodégradabilité du diméthylsilandiol (DMSD) a été démontrée [58]. Ses propriétés physico-chimiques en font, parmi les dérivés siloxaniques, le plus biodégradable (voir les caractéristiques énoncées en introduction de cette partie). Les résultats expérimentaux ont montré que la dégradation du DMSD entraîne l'oxydation de la liaison Si-CH₃ et donc la production de silicates. La réaction s'accompagne d'une émission de CO₂ [3] [58]. Parmi les autres produits de dégradation du D4, on trouve essentiellement des silanols et des siloxanes à chaîne plus courtes qui pourront être biodégradés dans la suite du processus biologique [59]. Globalement les produits de dégradation du D4 sont plus facilement biodégradables que le D4 et non toxiques.

1.3.2.2. Traitement des effluents gazeux siloxaniques par biofiltration

La problématique des siloxanes volatils dans les biogaz a été largement étudiée. En effet, les biogaz produits par méthanisation contiennent généralement des siloxanes volatils qui conduisent à des dépôts abrasifs dans les réservoirs et les canalisations. On présente dans cette partie les principaux résultats des études portant sur la biodégradation des siloxanes volatils contenus dans les biogaz. Ces travaux, s'ils ne concernent pas directement le traitement des rejets aqueux siloxaniques, peuvent néanmoins renseigner sur la biodégradation potentielle des siloxanes.

Le traitement des biogaz s'effectue par biofiltration. Un biofilm riche en micro-organismes épurateurs est ensemencé sur le garnissage d'une colonne. La circulation du gaz dans la colonne permet le transfert des siloxanes depuis le gaz vers le biofilm, dans lequel ils peuvent être dégradés. Le tableau 1-9 présente une revue de ces études. Le temps de séjour, qui caractérise le temps de contact entre le biogaz et la biomasse, est défini comme le temps de séjour dans le biofiltre vide. Il correspond au rapport du volume correspondant à la hauteur de garnissage sur le débit de gaz traversant la colonne.

Tableau 1-9: Traitement d'effluents gazeux contenant du D4 par BTF (Biotrickling filter)

Temps de séjour (min)	Concentration en D4 (mg.m ⁻³)	Biomasse	Rendement (%)	Référence
2			6	
4,5	50	50 % culture fraîche/ 50% culture acclimatée	10	[55]
19,5			43	
30			50	
3.6	77	Culture acclimatée	10/20	[60]
13,2	50	Colonie de <i>P. aeruginosa</i> (famille <i>Pseudomonas</i>)	74	[59]
24	50	Culture enrichie	60.2	[57]

Pour une même culture biologique, le rendement d'épuration augmente quand le temps de séjour dans la colonne augmente [55]. Le rendement est multiplié par 8 en multipliant le temps de séjour par 15. En effet, l'augmentation du temps de contact peut conduire à une augmentation du transfert du D4 du biogaz vers le biofilm. De plus, les cinétiques de biodégradation pouvant être lentes, la dégradation des siloxanes peut être améliorée.

La composition de la biomasse impacte la qualité du traitement. Des travaux avec une culture mélangeant culture fraîche et acclimatée) ont atteint un rendement d'élimination de 43% pour un temps de séjour de 19,5 minutes. Pour le traitement d'un effluent à la même concentration en D4 mais avec un consortium biologique composé exclusivement de *Pseudomonas*, le rendement est supérieur pour un temps de séjour plus court (74% en 13 minutes) [59]. L'utilisation d'une culture enrichie permet d'atteindre aussi des rendements supérieurs à ceux avec une culture mélangeant boues acclimatées et fraîches, mais moins élevés qu'avec une culture pure [57]. Ces études indiquent qu'il faut une biomasse adaptée, culture spécifique ou culture acclimatée, pour dégrader efficacement des siloxanes.

Les rendements calculés dans ces études sont basés sur le bilan entrée /sortie de la colonne. Ils ne distinguent donc pas la diminution de la concentration en D4 due à sa réelle biodégradation de celle qui pourrait être due à son adsorption dans le biofilm.

L'analyse des biofilms d'une culture acclimatée a permis d'identifier la famille *Pseudomonas* comme dominante dans les cultures bactériennes dégradant les

siloxanes [60]. C'est un genre largement retrouvé dans les populations microbiennes environnementales.

Ces différentes études montrent que la biodégradation des siloxanes est compliquée mais possible.

1.3.2.3. Impact de la salinité sur le traitement biologique

Les rejets de l'industrie du silicone, considérée dans notre étude, présentent des salinités très élevées. Il n'y a pas de référence spécifique au traitement biologique des siloxanes en milieu salin. Mais plusieurs études ont mis en évidence l'impact de la salinité sur l'efficacité du traitement biologique. Même si certains micro-organismes (bactéries halophiles) ont besoin d'un environnement salin pour croître, les micro-organismes le plus souvent utilisés en traitement biologique supportent mal un environnement salin (bactéries non halophiles).

Plusieurs études ont mis en évidence un impact de la salinité sur le temps de latence (période entre la mise en contact du substrat avec les micro-organismes et le début de la biodégradation) et sur la croissance bactérienne.

Il a été montré que le temps de latence augmente avec la salinité dès que la concentration massique en NaCl atteint 0.8 % [61]. Par ailleurs, une inhibition des bactéries par les sels a été mise en évidence. Lorsque la salinité dépasse une valeur seuil de 0,8 % massique en NaCl, on observe une réduction de la croissance bactérienne, d'autant plus importante que la salinité est élevée [61]. A partir de 6% massique en NaCl, il n'y a plus aucune croissance des micro-organismes [61]. D'autres études ont mis en évidence une diminution de l'activité biologique à partir de 1% massique en NaCl sel. Ils ont montré que l'élimination biologique de la DCO diminue de 85% à 59% quand la salinité croît de 0 à 5% [62]. Enfin, il a été montré que la salinité minimale à partir de laquelle une inhibition est observée dépend de la nature du sel [61].

Des travaux ont aussi été consacrés à l'influence du sel sur l'activité de cultures spécifiques. Par exemple, il a été montré que la salinité affecte fortement la production enzymatique de *Pseudomonas*. Ainsi la production de pectate lyase par *Pseudomonas* chute de 10,3 à 0,4 % massique par unité de volume quand la concentration en NaCl passe de 0 à 2,5 % [63].

En conclusion, la présence de sel est inhibitrice voire toxique pour les micro-organismes. Au-delà d'un certain seuil, qui dépend de la nature des sels et des microorganismes, elle augmente le temps de latence et réduit la croissance bactérienne. Pour des salinités très élevées, il n'y a plus aucune activité biologique.

L'augmentation du temps de latence et la réduction de la croissance biologique interviennent dès que la salinité atteint un seuil compris entre 0,8 et 1 % (pour NaCl). Ces effets inhibiteurs gagnent en intensité avec l'augmentation de la salinité, mais demeurent réversibles si la salinité diminue de nouveau. Au-delà de 5 à 6 % de sel en solution (NaCl), les effets sont irréversibles.

Les effluents de la chimie du silicone présentent des salinités supérieures aux seuils d'inhibition/toxicité indiqués dans la littérature. La mise en place d'un traitement par oxydation biologique devra s'accompagner d'une étape de prétraitement visant à réduire la salinité.

1.3.3. Bioréacteurs

Les paragraphes suivants présentent et comparent deux types de procédé de biotraitement à culture libre : le procédé à boues activées conventionnel (BAC) et le bioréacteur à membrane (BAM). Dans les deux cas, le procédé comporte deux parties : le bioréacteur lui-même, où se déroule l'oxydation, et couplé à une technologie de séparation permettant de séparer la biomasse de l'eau traitée.

1.3.3.1. Procédé à boues activées conventionnel (BAC)

Les procédés BAC sont actuellement les procédés d'épuration biologique les plus utilisés pour le traitement des eaux usées domestiques. Les eaux usées sont mises en contact avec les micro-organismes dans le bassin d'aération. L'aération apporte l'oxygène nécessaire à l'activité biologique aérobie. Ensuite les floccs biologiques sont séparés de l'eau traitée par décantation, [52]. Une part des boues décantées est recyclée vers le bassin, l'autre éliminée par purge. La figure 1-11 présente le schéma de principe du procédé.

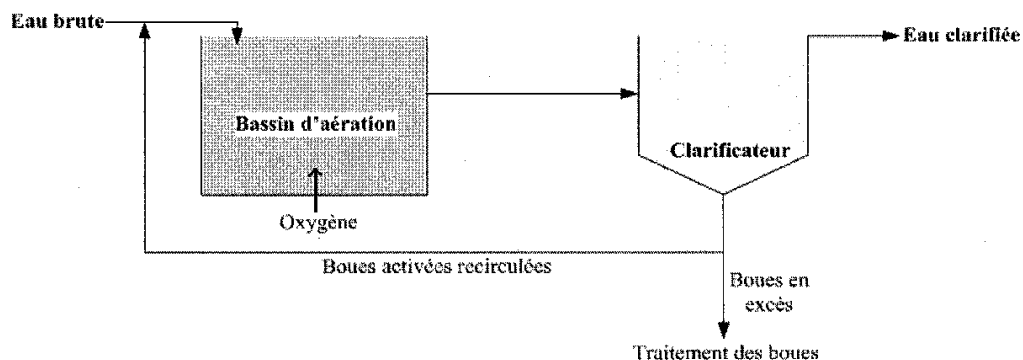


Figure 1-11 : Schéma du procédé à boues activées conventionnel [52]

L'étape de clarification, consistant en une décantation, est clé et limitante pour le procédé. Les caractéristiques bio-physico-chimiques de l'effluent conditionnent l'efficacité de la décantation. Généralement les floccs de diamètres inférieurs à 50 μm

ainsi que les particules fines et les bactéries libres décantent mal. C'est pour améliorer la fiabilité de l'étape de séparation qu'on a cherché à remplacer la décantation par une filtration membranaire [52].

1.3.3.2. Bioréacteur à membrane (BAM)

Le bioréacteur à membrane couple un réacteur biologique avec une séparation membranaire de type UF ou MF. Le seuil de coupure des membranes permet de produire un effluent exempt de toute matière en suspension. Deux types de BAM existent : le bioréacteur à boucle externe ou à membrane immergée. Dans la première configuration les membranes sont situées à l'extérieur du réacteur, comme représenté sur la figure 1-12 [52]. La filtration est de type tangential. Les vitesses de circulation importantes ($2-5 \text{ m.s}^{-1}$) permettent de générer des contraintes de cisaillement qui vont limiter le colmatage et maintenir la productivité [49].

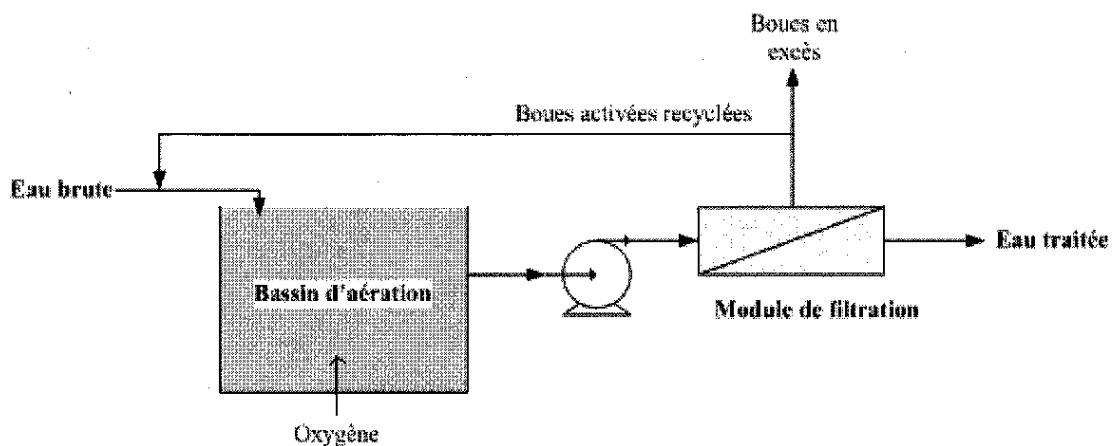


Figure 1-12 : schéma du procédé BAM en configuration "membranes externes" [52]

Dans la configuration « membranes immergées », les membranes sont plongées à l'intérieur du réacteur. Cette seconde configuration (figure 1-13) permet d'envisager la réhabilitation d'un bassin utilisé pour un procédé BAC « classique » en immergeant directement les membranes dans le bassin existant [49].

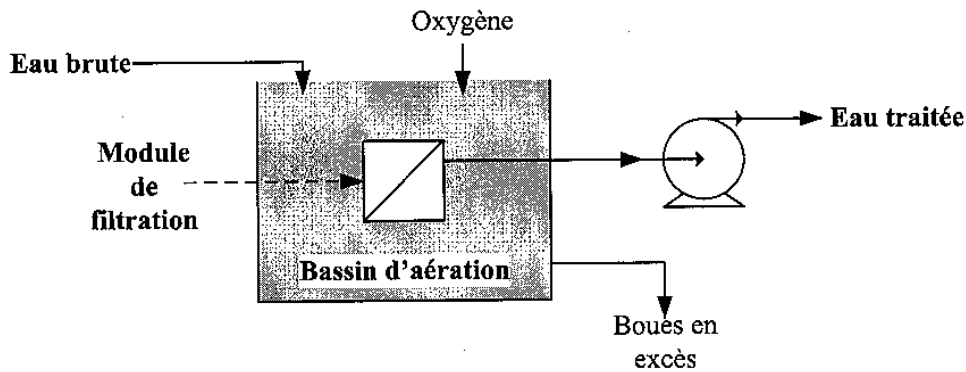


Figure 1-13 : schéma du procédé BAM en configuration "membranes immergées" [52]

1.3.3.3. Comparaison BAC/BAM

Les BAM ont une capacité de séparation des Matières En Suspension (MES, floccs et bactéries) très supérieure aux BAC. Ainsi l'effluent de sortie présente une plus grande qualité et stabilité dans le temps [52]. Grâce aux performances de la séparation par membrane, le BAM peut opérer à des concentrations en biomasse supérieures. Dans un BAM, les concentrations en MES peuvent atteindre $8-10 \text{ g.l}^{-1}$, contre $3-5 \text{ g.l}^{-1}$ dans un BAC. Ainsi les BAM permettent soit de travailler à charge massique plus faible si le volume du réacteur est le même ou de gagner en compacité si l'on conserve la charge massique.

Opérer ainsi à des concentrations en biomasse élevées permet l'intensification des processus biologiques. Du fait de cette concentration en biomasse élevée, la quantité de substrat disponible par microorganisme est réduite. Une minéralisation plus complète est donc attendue avec potentiellement l'utilisation des micropolluants comme substrat [64]. Les BAM se caractérisent généralement par une biomasse de plus grande qualité avec notamment des floccs plus petits ce qui peut permettre d'améliorer le contact microorganismes/substrats et la production d'enzymes spécifiques [65]. La présence d'organismes peu flocculés permet une accessibilité plus facile du substrat aux sites actifs due à une réduction des limitations à la sorption des substrat par les boues [66]. De plus les BAM permettent d'opérer à un âge de boues plus élevé. Ainsi on peut travailler avec des bactéries à croissance lente [49]. Cela favorise le développement des communautés nitrifiantes et des communautés bactériennes susceptibles de dégrader des composés réfractaires à la biodégradation dans les conditions conventionnelles [66].

Dans un BAM, à la différence du BAC, l'âge des boues est indépendant du temps de séjour hydraulique. La séparation dans un BAC se fait par décantation. Le temps de séjour hydraulique doit être suffisant pour assurer la croissance du flocc jusqu'à une taille suffisante pour décanter (environ $50-100 \mu\text{m}$). Dans le BAM les particules sont retenues en fonction du seuil de coupure de la membrane. La séparation ne dépend

que des caractéristiques du système membranaire (seuil de coupure, pression) [67], le temps de séjour hydraulique et l'âge des boues sont ajustés indépendamment.

Les BAM ont cependant certains inconvénients. Les coûts opératoires liés aux besoins énergétiques (recirculation des boues, aération pour le décolmatage, filtration membranaire) sont plus élevés (environ 0.2 kWh.m^{-3} d'effluent traité de plus que les BAC) [67].

De plus, les membranes sont sensibles au colmatage par les boues, souvent difficilement prévisible. C'est une difficulté supplémentaire du traitement par BAM par rapport au BAC. En fonctionnement aérobie/anaérobie, la taille des floccs diminue pendant les phases anaérobies. Ces floccs plus petits ont tendance à s'agglomérer en un « gâteau » dense et compact à la surface de la membrane, qui provoque une augmentation de la résistance hydraulique. En conséquence, le colmatage de la membrane est plus rapide en cycle aérobie/anaérobie qu'en cycle purement aérobie [50]. Les BAM nécessitent aussi un travail de maintenance plus important (contrôle des paramètres opératoires, surveillance du colmatage ; nettoyage en place des membranes ...)

Dans ce projet, nous nous intéresserons au BAM. En effet, les siloxanes ayant une biodégradabilité limitée, cette mise en œuvre est privilégiée pour permettre le développement de populations biologiques à croissance lente.

1.3.3.4. Mise en œuvre des BAM en traitement des eaux usées.

Le tableau 1-10 présente des travaux relatifs au traitement des eaux usées par BAM, relatifs pour certains à l'élimination de micropolluants.

Tableau 1-10 : Traitement par BAM des eaux usées synthétiques ou réelles (ERU : eau résiduaire urbaine)
 – Rendement d'élimination de la DCO calculé par l'expression $(DCO_{initiale} - DCO_{finale}) / DCO_{initiale}$

Effluent	Volume (litre)	TSH (h)	AB (jour)	DCO (mgO ₂ .l ⁻¹)	Rendement d'élimination de la DCO (%)	Référence
ERU – dopage par des produits pharmaceutiques	20	36	25	760	98	[49]
ERU	15	11	20	700	90	[67]
ERU – dopage HAP (Hydrocarbures aromatiques polycyclique)	18.2	8-12	10-75	300-500	>90	[52]
Eau synthétique (glucose + minéraux)	30	24	20 - 50	1400	>98	[68]
Eau synthétique + BPA (bisphenol A)	60	5.5	140	835-1170	99%	[53]

Dans tous les cas, les BAM atteignent des rendements d'élimination de la DCO élevés (90-99%). Néanmoins, comme on peut s'y attendre, les rendements sont plus élevés pour les eaux synthétiques (98/99%) que pour les eaux résiduaires urbaines (90%). En effet, les eaux synthétiques sont généralement préparées exclusivement avec des composés facilement assimilables. A contrario, la composition des ERU est plus complexe et peut contenir des composés moins biodégradables.

Les niveaux de DCO en entrée de BAM sont également variés, compris entre 400 mg.l⁻¹ et 1.4 g.l⁻¹. Comparé aux autres études, l'effluent à 1.4 g.l⁻¹ de DCO a nécessité un TSH relativement long (24 heures) pour atteindre un rendement d'élimination de la DCO de 98%.

Aucune influence de l'AB sur le rendement d'épuration de la DCO n'est mise en évidence avec le glucose comme substrat [68]. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le glucose est un substrat facilement assimilable qui ne nécessite pas le développement d'une biomasse spécifique. Un AB suffisamment long est nécessaire pour développer une population biologique capable de dégrader des composés réfractaires comme les siloxanes.

Les temps de séjour hydraulique sont variables, compris entre 12 et 36 heures. Le TSH le plus long correspond à des essais d'élimination de résidus pharmaceutiques, qui sont résistants à la biodégradation. Pour deux BAM alimentés à des niveaux de DCO similaires avec une ERU (eau résiduaire urbaine), le rendement d'élimination est 10% supérieur pour le TSH le plus long (36 heures contre 12 heures). Mais la différence peut aussi trouver son origine dans les différences de composition de l'alimentation ou dans la biomasse développée dans le réacteur. Les études présentés dans le tableau semblent indiquer qu'un TSH plus long semble nécessaire à la dégradation des composés plus faiblement biodégradables.

Les différentes études rassemblées dans la partie précédente indiquent que les siloxanes ne sont pas aisément biodégradables (voir partie 1.3.2). Pour arriver à dégrader ces composés il faudra donc privilégier un AB et un TSH assez longs.

Pour les différentes études présentées dans le tableau 1-10, les auteurs ont majoritairement utilisé des réacteurs de volume compris entre 15 et 30 litres. Un seul a utilisé un réacteur de 60 litres. Les retours d'expériences montrent que les réacteurs de 15 à 30 litres semblent suffisants pour préfigurer un procédé de traitement industriel. Pour notre étude, un réacteur de 15 litres sera utilisé.

1.4. Synthèse et positionnement de l'étude

Après avoir longtemps été considérés comme neutres pour l'environnement et la santé, les siloxanes sont aujourd'hui source de préoccupations croissantes. La réglementation en vigueur diffère selon les pays mais les exigences, qualitatives et quantitatives, sont amenées à augmenter.

L'industrie du silicone génère des volumes importants de rejets aqueux qu'il est nécessaire de traiter. L'impact suspecté des siloxanes sur la santé et l'environnement nécessite donc de développer des procédés de traitement adaptés à ces rejets et capables de faire face aux évolutions réglementaires.

La thèse se concentre sur les rejets des unités d'hydrolyses acide ou basique, caractérisés par une salinité élevée. Les effluents issus des autres étapes de la chaîne de production ne seront pas considérés. En effet, les technologies de traitement de ces effluents sont déjà identifiées et maîtrisées par Elkem silicones.

Deux procédés seront étudiés, la nanofiltration et la biodégradation aérobie.

L'état de l'art permet de montrer que la nanofiltration est adaptée au traitement des effluents siloxaniques ciblés. En effet, bien que la solubilité des siloxanes dans l'eau soit très faible (0.055 mg.l^{-1} pour le D4 par exemple), les niveaux résiduels recherchés nécessitent d'éliminer tout ou partie des siloxanes dissous. Étant donnée leur masse molaire, seule la nanofiltration peut permettre d'atteindre cet objectif. L'étude expérimentale permettra de quantifier la rétention des siloxanes que l'on peut atteindre selon les conditions opératoires et la composition des effluents. En effet, les compositions salines et organiques diffèrent d'un effluent à l'autre et peuvent varier dans le temps. Or, des travaux antérieurs ont mis en évidence l'impact significatif de la composition ionique sur la capacité des membranes de NF à retenir des espèces organiques. Il s'agira ainsi de qualifier la robustesse du procédé.

Plusieurs études suggèrent que la biodégradation aérobie des siloxanes serait possible, mais en soulignent la complexité. L'acclimatation de la biomasse aux siloxanes semble un point crucial dans le développement du traitement par biodégradation aérobie. Le temps nécessaire à la biodégradation peut être important. Les travaux publiés ne distinguent pas l'élimination qui pourrait être due à d'autres phénomènes (volatilisation, adsorption sur les boues). L'étude expérimentale aura donc pour but d'évaluer la capacité d'une boue activée, acclimatée ou non, à dégrader des siloxanes. Nous nous attacherons à mieux comprendre la répartition entre la dégradation, la volatilisation et l'adsorption.

2 . Matériels et méthodes

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériels et méthodes utilisés au cours de cette étude. Le chapitre se scinde en trois parties.

La première est consacrée à la présentation des caractéristiques des montages de filtration membranaire et à la préparation des effluents filtrés. La seconde partie est dédiée à la description du bioréacteur à membrane pilote et des tests de biodégradabilité effectués avec l'Oxitop®. Enfin la troisième partie rassemble les méthodes analytiques utilisées pour les expériences de filtration membranaire et pour la biodégradation.

2.1. Filtration membranaire

2.1.1. Montages et protocoles de filtration frontale et tangentielle

2.1.1.1. Cellule de filtration frontale

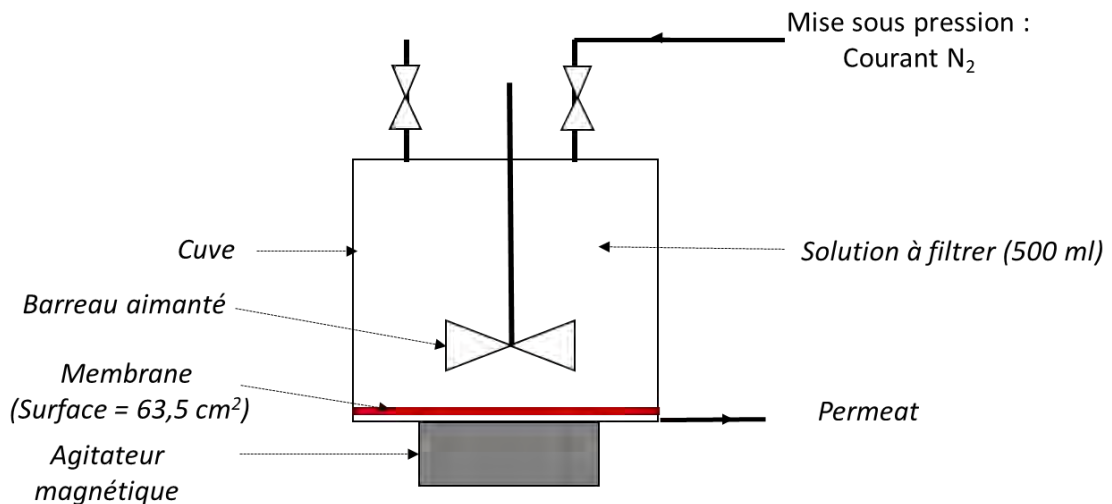


Figure 2-1 : Schéma de la cellule agitée de filtration frontale Polymem

Les expériences en filtration frontale sont réalisées avec une cellule agitée cylindrique Polymem (figure 2-1), de diamètre 9 cm et d'une capacité de 500ml. La surface de filtration est de 63,5 cm². A la base de la cellule la membrane repose sur un collecteur qui permet la récupération du perméat.

Le volume mort entre la cellule et l'extrémité du tuyau souple a été mesuré, il est de 10 ml. Le volume initial de solution à filtrer est de 500 ml, remplissant l'intégralité du volume de la cellule. Le volume de perméat collecté est compris entre 20ml et 30 ml pour chaque expérience, soit 6 % maximum du volume initial. Ainsi, on peut considérer que la concentration de l'alimentation est constante pendant la filtration.

Les pressions exercées sont comprises entre 4 et 20 bar en NF et 2 et 4 bar en UF. Dans le protocole de nanofiltration/ultrafiltration, la mise sous pression est effectuée par un courant d'azote provenant d'une bouteille sous pression (200 bar). Pour les expériences de microfiltration, la cellule est raccordée à l'air du réseau sortant sous 7 bar et dont la pression est ramenée dans la gamme de travail de la MF (0.05 – 0.3 bar).

Une attention particulière est apportée aux matériaux de la cellule. Les parties métalliques en contact avec le fluide sont en acier inoxydable 316 et les joints en nitrile.

Le barreau aimanté est revêtu de PTFE. Ces matériaux n'ont pas ou peu d'affinité avec les siloxanes.

2.1.1.2. Pilote de filtration tangentielle

La cellule de filtration est une cellule SEPA CF II (GE Osmonics). Elle permet de reproduire avec de petites surfaces membranaires, des conditions d'écoulement similaires aux modules de filtrations spiralés utilisés à plus grande échelle dans l'industrie. La figure 2-2 présente le schéma de principe du pilote de filtration tangentielle.

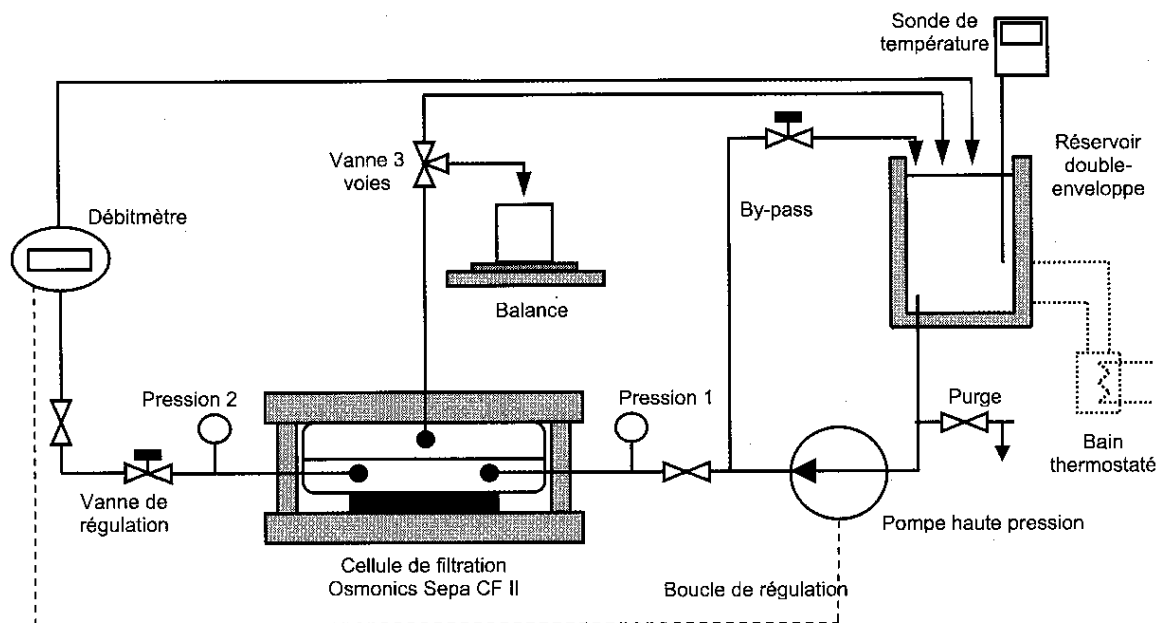


Figure 2-2 : Schéma du pilote de filtration tangentielle [18]

Un réservoir double enveloppe contient 5 litres. Une pompe haute pression aspire le liquide dans le réservoir pour alimenter la cellule de filtration. Une partie du liquide peut être détournée vers le réservoir (vanne bypass) pour travailler à faible débit dans la cellule. Le réservoir est thermorégulé à 25°C par circulation d'eau dans la double enveloppe. Une membrane rectangulaire est fixée dans la cellule par quatre ergots. Deux espaceurs sont placés de part et d'autre de la membrane. Ils permettent respectivement d'améliorer les conditions d'écoulement coté retentat et d'assurer une collecte le plus uniforme possible coté perméat. La surface membranaire dans la cellule est de 138 cm².

La pression transmembranaire est ajustée par une vanne pointeau située en aval de de cellule. Deux capteurs de pression, P_1 et P_2 , sont placés à l'entrée et à la sortie de la cellule. La pression transmembranaire est calculée par la relation :

$$\Delta P = \frac{P_1 + P_2}{2}$$

Équation 2-1

La vitesse tangentielle dans la cellule dépend de la vitesse de circulation du retentat. La vitesse tangentielle dans la cellule en fonction du débit de circulation a été calculée dans des travaux antérieurs au LGC (tableau 2-1).

Tableau 2-1 : Vitesse tangentielle d'écoulement du fluide dans la cellule SEPA selon le débit de retentat [18]

Débit de retentat (l.h ⁻¹)	Vitesse tangentielle (m.s ⁻¹)
100	0,33
200	0,65
300	0,98
400	1,30

Une vanne trois voies équipe la ligne perméat pour les prises d'échantillon et les mesures de débit de perméat. Les prises d'échantillon sont effectuées en tenant compte du volume mort dans le circuit. Ce volume a été estimé à 25 ml, par suivi conductimétrique.

Un débitmètre électromagnétique est placé en sortie de cellule sur la ligne perméat. Un régulateur asservit la pompe à une valeur de consigne du débit de retentat. Ce dispositif permet de travailler à une vitesse tangentielle dans la cellule constante, notamment pour limiter le phénomène de polarisation de concentration.

Dans cette étude, on effectue des filtrations selon deux types de fonctionnement : filtrations à concentration constante et filtrations en mode concentration (figure 2-3).

Dans le premier cas, pour travailler à une concentration constante, perméat et retentat sont recyclés dans le réservoir (figure 2-3 (a)). Seul les échantillons prélevés pour analyse ne sont pas recyclés. Ils représentent au maximum 35 ml par expérience pour un volume de solution de 5 litres, soit 0.7% du volume de solution. La variation de volume dans le pilote peut donc être négligée.

Dans le mode concentration, le perméat n'est pas recyclé dans le réservoir (figures 2-3 (b)). Il y a donc une diminution du volume de rétentat au cours du temps et une augmentation de la concentration de la matière organique et des sels.

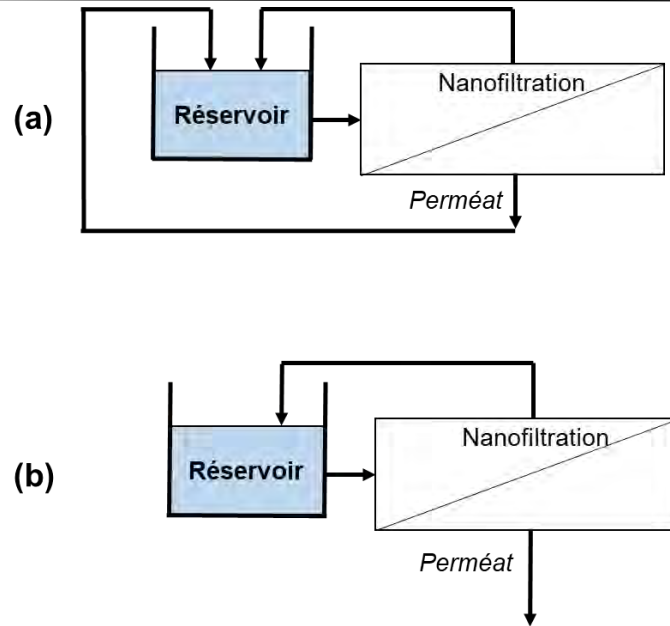


Figure 2-3 : Mode de fonctionnement du pilote de filtration tangentielle - Filtration à concentration constante (a) et en mode concentration (b)

2.1.1.3. Membranes

Membrane de nanofiltration

La membrane Filmtec NF45 (Dow chemical) a été utilisée pour l'intégralité des expériences de nanofiltration (NF). C'est une membrane composite « thin film ». Elle est constituée d'une couche sélective en polyamide (épaisseur 0,200 μm) supportée par une couche en polyethersulfone (épaisseur 50 μm). Une couche en polyester assure la rigidité de la membrane. La structure de la membrane est illustrée sur la figure 2-4.

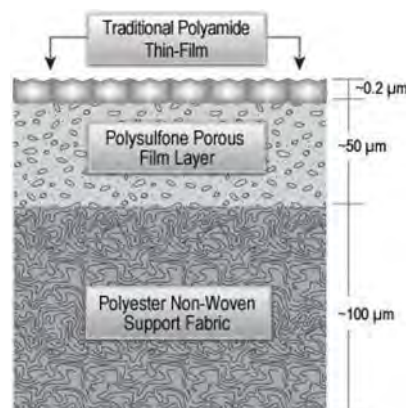


Figure 2-4 : Schéma structural d'une membrane thin film composite

Les caractéristiques données par le fournisseur sont rassemblées dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Membrane Filmtec NF45 - données constructeur

Propriété	Données constructeur
Seuil de coupure	200 g.mol ⁻¹
Perméabilité hydraulique à 25 °C	2,10 ⁻¹¹ m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹
Gamme de pH toléré	3-11

Membrane d'ultrafiltration et de microfiltration.

Des essais de filtration ont été réalisés avec des membranes aux seuils de coupure plus élevés. Une membrane d'ultrafiltration (UF) Osmonics GK et une membrane de microfiltration (MF) Whatman sont utilisées. Les tableaux 2-3 et 2-4 rassemblent les données disponibles sur ces membranes fournies par le fabricant. La membrane d'UF est aussi une membrane composite thin film fabriquée dans le même matériau que la membrane de NF, tandis que la membrane de MF est en Nylon.

Tableau 2-3 : Membrane UF Osmonics GK - données constructeur

Propriétés	Données constructeurs
Seuil de coupure	3000 g.mol ⁻¹
flux de perméat pour l'eau	0,25 l.m ⁻² .h ⁻¹ à 517 Pa (25°C)

Tableau 2-4 : Membrane MF Whatman – données constructeur

Propriétés	Données constructeurs
Matériau	Nylon
Taille des pores moyenne	0,2 µm
Flux de perméat pour l'eau	50 ml.min ⁻¹ à 5 psi (25°C)

Conditionnement de la membrane et perméabilité

Le conditionnement de la membrane est une étape cruciale. On réalise une filtration à l'eau. La membrane neuve est compactée à la pression maximale de fonctionnement (20 bar) jusqu'à ce que le flux soit constant.

Avant et après chaque expérience la perméabilité hydraulique est déterminée. Elle correspond à la pente de la courbe représentant la variation du flux de perméat en fonction de la pression pour la filtration d'eau pure. La méthode de détermination de la perméabilité est décrite en annexe. La perméabilité constitue le paramètre de référence pour la membrane. La stabilité de ce paramètre d'une expérience à l'autre

traduit l'absence de détérioration de la membrane et garantit la reproductibilité des expériences.

Les membranes d'UF et de MF sont conditionnées comme celle de NF.

Evolution d'une membrane de nanofiltration au cours des essais (vieillessement)

Pour chaque membrane, la perméabilité est mesurée avant et après les expériences pour s'assurer que l'intégrité de la membrane est préservée au cours des essais. La cellule et la membrane sont abondamment rincées à l'eau ultrapure (UP) après chaque filtration, en filtrant un minimum de 200 ml d'eau UP.

La figure 2-5 montre un exemple de suivi de la perméabilité de la membrane en fonction du nombre d'expériences. Cette figure correspond à des perméabilités à l'eau mesurées avant et après le traitement de solutions siloxaniques synthétiques. Certaines solutions contenaient des sels.

La perméabilité varie de 15 % sur les dix premières expériences. La valeur moyenne est de $1,9 \cdot 10^{-11} \text{ m.Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est cohérente avec la valeur donnée par le constructeur ($2 \cdot 10^{-11} \text{ m.Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). La stabilité de la perméabilité montre qu'il n'y a pas de colmatage irréversible ou de modifications chimiques pendant la filtration frontale des solutions siloxaniques.

On note un certain vieillissement, qui conduit à une augmentation de la perméabilité au cours des filtrations. Dans l'exemple choisi, l'augmentation atteint 25% au bout de 15 expériences, indiquant un nécessaire changement de membrane. Cette durée de vie est du même ordre de grandeur que celle observée dans des études précédentes [20].

Plusieurs membranes ont donc été utilisées pour réaliser les filtrations. L'augmentation progressive de la perméabilité au cours des filtrations, la durée de vie de la membrane et la valeur moyenne de la perméabilité sont identiques. On pourra donc comparer les résultats, indépendamment de l'échantillon de membrane utilisé.

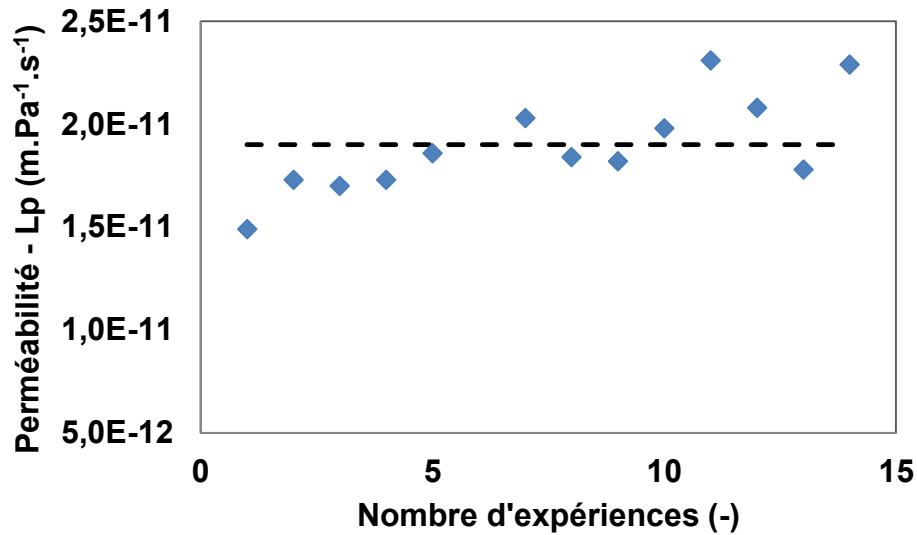


Figure 2-5 : Evolution de la perméabilité à l'eau de la membrane NF45 au cours des filtrations en frontal-Exemple – Température ambiante (18-30 °C)_ ligne pointillée : Valeur moyenne

2.1.2. Préparation des effluents

2.1.2.1. Solutions synthétiques

Les effluents synthétiques sont préparés en mélangeant des siloxanes purs avec de l'eau Ultrapure. Les siloxanes utilisés sont rassemblés dans le tableau 2-5. La concentration est fixée à 380 mg.l⁻¹.

Tableau 2-5 : Siloxanes purs utilisées dans l'étude et fournisseurs

Fournisseur	Siloxanes
Fluka	L2
Alfa Caesar	D4/D5
Aldrich	L3/L4/L5

La solution eau/siloxanes est agitée pour une émulsion. Le tableau 2-6 présente les caractéristiques du dispositif d'agitation.

Tableau 2-6: Paramètres du système d'agitation utilisé pour la mise en émulsion

Paramètres	Valeur
Vitesse d'agitation	200 tours/minute
Durée d'agitation	10 minutes
Diamètre pale	9 cm
Diamètre cuve	10 cm
Hauteur de liquide	6.5 cm
Nombre de Reynolds	2,64.10 ⁴ (régime turbulent)
Nombre de puissance	0.37 (donnée de la littérature pour les hélices marines)

L'agitation est mécanique. La dimension des gouttelettes dépend autant des propriétés physico-chimiques des produits que de l'agitation. L'agitateur est une hélice marine à trois pales engendrant une circulation radiale du fluide. Ainsi, le mouvement du fluide engendré dans la cuve est perpendiculaire à l'axe de rotation. Cette configuration crée des effets de cisaillement importants favorables à la création d'une émulsion.

Le nombre adimensionnel de Reynolds, rapport entre les forces d'inerties et les forces visqueuses, permet de caractériser l'écoulement. Il est défini comme suit :

$$Re = \frac{c * L}{\nu}$$

Équation 2-2

Avec c : vitesse d'agitation L : dimension caractéristique (ici, diamètre de la cuve) et ν : viscosité du fluide.

Le nombre de Reynolds calculé pour l'installation (2,64.10⁴) indique un régime d'agitation turbulent. Le fonctionnement en régime turbulent (par opposition au régime laminaire) favorise à la formation d'une émulsion homogène.

2.1.2.2. Caractéristiques des effluents procédés internes

Des effluents représentatifs d'effluents procédés internes ont été fournis par le partenaire industriel. Ils correspondent à des rejets d'hydrolyse des chlorosilanes en siloxanes à chaînes courtes (voir chapitre 1). Deux types d'effluents ont été étudiés : un effluent d'hydrolyse basique (effluent 1) et un effluent d'hydrolyse acide (effluents 2 et 2B).

Les membranes Filmtech NF45 peuvent être utilisées pour des pH compris entre 3 et 10. L'effluent 1 a un pH de 10. Ce pH ne nécessite pas de prétraitement. A l'opposé, le pH négatif (-0,15) des effluents 2 et 2B rend obligatoire une étape de neutralisation préalable à la filtration.

Neutralisation

La neutralisation de l'effluent 2 est effectuée avec de la soude 4M. L'ajout de soude provoque la précipitation de l'hydroxyde de fer III (précipité brun/rouille) par réaction des ions fer III⁺ présents en solution avec les ions OH⁻. La précipitation intervient autour de pH 2 et se caractérise par un saut de pH. Elle entraîne également une diminution de la conductivité, qui passe de 140 à 110 mS.cm⁻¹.

Le précipité d'hydroxyde de sodium produit est éliminé par décantation, en laissant la solution au repos pendant 12h. Au terme de cette période, un examen visuel du liquide permet de constater que le précipité s'est déposé au fond du récipient et peut être retiré. Après élimination du précipité, la solution est remise en émulsion avant les essais de filtration. Les conditions d'agitation sont les mêmes que précédemment.

Le tableau 2-7 présente les compositions des effluents préparés à partir de l'effluent brut et le volume de soude ajouté pour modifier le pH de l'effluent 2. On constate que le volume de soude ajouté pour obtenir des solutions à pH 3, 5 ou 7 est identique, l'écart entre le plus petit et le plus grand volume ajouté est de 0,3%. Ainsi la composition des trois effluents à pH 3, 5 et 7 sera considérée comme identique.

Tableau 2-7 : Composition des effluents 2 selon le pH

pH	Volume de soude 4M ajoutée dans 1 litre d'effluent « brut » (ml)	Composition organique (mg.l⁻¹)	Conductivité (mS.cm⁻¹) à 25°C
0 (effluent brut)	-0,15	COT = 345 D4 = 21,4	140
3	369	COT = 250 D4 = 15,5	115
5	369,7	COT = 250 D4 = 15,5	115
7	369,9	COT = 250 D4 = 15,5	120

Composition des effluents utilisés pour les filtrations membranaires

Le tableau 2-8 rassemble toutes les données chimiques disponibles sur les effluents utilisés pour les filtrations. Les mesures de composition organique, conductivité et pH ont été réalisées au LGC avec les méthodes présentées dans la partie 2.3. Pour l'effluent 2, on présente les données pour les effluents neutralisés (pH compris entre 3 et 7) dont la composition est similaire quel que soit le pH.

Les effluents 1 et 2 sont utilisés pour les essais de filtration frontale. L'effluent 2B est exclusivement utilisé pour les expériences de filtration tangentielle.

Tableau 2-8 : Caractéristiques chimiques des effluents utilisés pour les expériences de filtrations frontales et tangentielles (MF, UF et NF)

Nom de l'effluent – Origine	Composition organique (mg.l ⁻¹)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	pH
Effluent 1 - Hydrolyse basique	COT = 2500 D4 = 126	131,9	10
Effluent 2 - Hydrolyse acide – Après neutralisation	COT = 250 D4 = 15,5	110	3-7
Effluent 2B - Hydrolyse acide – Après neutralisation	COT = 120 D4 = 6,1	60	7

Les effluents sont stockés par bidons de 5 litres dans une chambre froide à la température moyenne de 5°C. Pour les filtrations, l'intégralité du bidon est agitée. L'opération permet de produire un effluent homogène dans lequel les 500ml nécessaires pour la filtration sont prélevés. Des échantillons sont systématiquement prélevés avant filtration pour être analysés. Le protocole d'agitation est le même que celui décrit dans la partie consacrée aux solutions synthétiques (2.1.2.1). Les solutions préparées sont analysées avant chaque filtration, ce qui permet de s'assurer de la stabilité des effluents au cours du temps.

2.1.3. Caractérisation de la filtration

La figure 2-6 présente le principe de fonctionnement et les paramètres à suivre dans les procédés de nanofiltration. Le flux de perméat (généralement exprimé en m³.m⁻².s⁻¹) caractérise la productivité de l'opération. La comparaison des concentrations dans la solution à filtrer (C_A) et dans le perméat (c_p) permettent d'évaluer l'efficacité du procédé. La rétention (R) relie ces deux données :

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_A}$$

L'objectif de l'utilisateur d'un procédé membranaire est double : assurer une productivité (flux de perméat) élevée tout en ayant une efficacité (rétention) répondant aux contraintes fixées.

Dans ce projet, plusieurs paramètres sont suivis : le COT, la concentration en siloxanes cibles (analyse par CPG) et la salinité (mesure de la conductivité ou de la concentration ionique). Les méthodes analytiques sont décrites plus loin dans ce chapitre (partie 2.3).

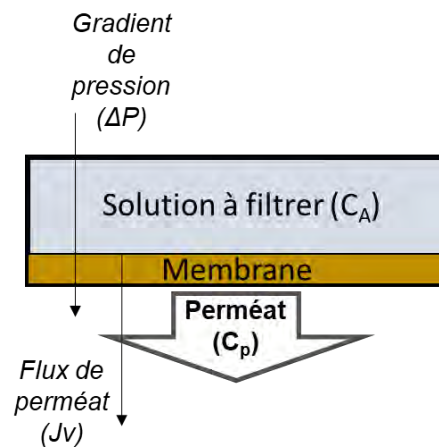


Figure 2-6 : Schéma de principe de la filtration membranaire (mode frontale) et paramètres suivis

2.2. Biodégradation

2.2.1. Bioréacteur à membrane pilote

L'essai d'acclimatation des boues activées aux siloxanes est réalisé dans un Bioréacteur à Membrane (BAM) pilote installé au laboratoire. Il estensemencé avec une boue de STEP urbaine puis alimenté pendant 6 mois avec une solution contenant des siloxanes. Le suivi global du fonctionnement du pilote permet de se rendre compte de l'évolution des boues alimentées par des siloxanes et l'élimination éventuelle de ces derniers.

La figure 2-7 représente schématiquement le pilote de l'étude. Le bioréacteur à membrane pilote est en configuration externe. Il se scinde en deux parties : le réacteur contenant les boues activées et un module membranaire pour séparer l'eau des matières en suspension (bactéries épuratrices) Les deux parties du procédé sont successivement décrites dans les parties 2.2.2.1 et 2.2.2.2.

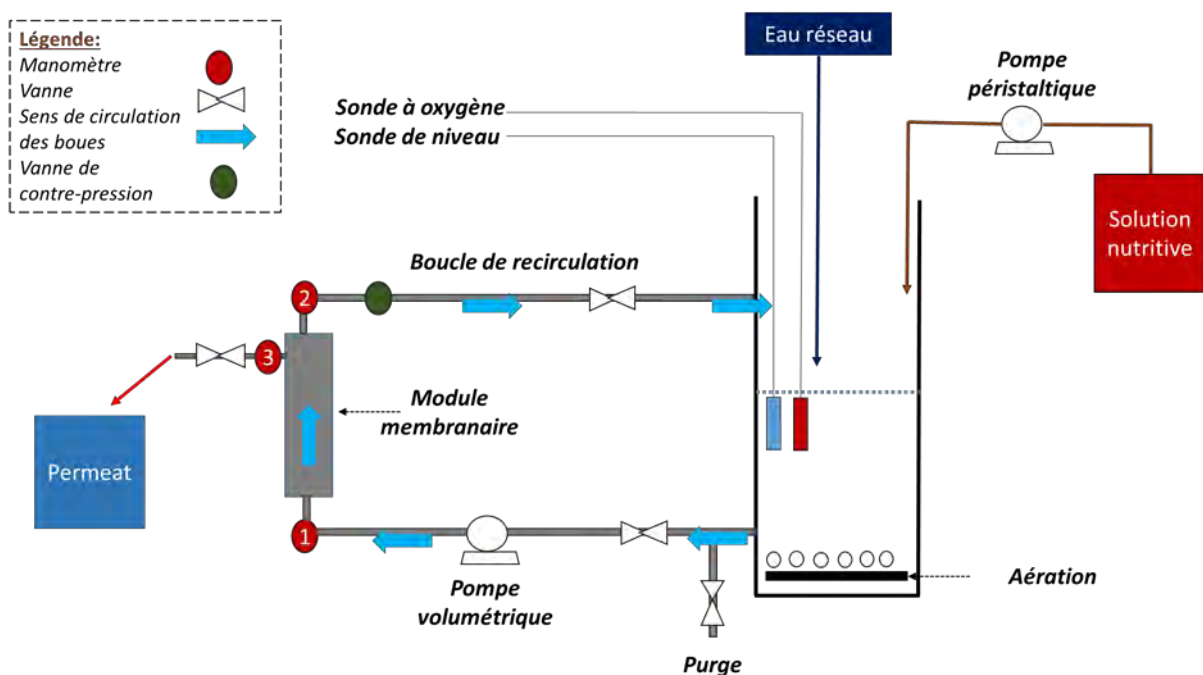


Figure 2-7 : Bioréacteur à membrane pilote - Schéma synoptique

2.2.1.1. Réacteur

Fonctionnement hydraulique

Le bioréacteur, en inox, contient 15 litres de boues activées. Le niveau est régulé par une sonde pressiosstatique. Le volume est régulé par un apport d'eau du réseau dès que le niveau dans le réacteur atteint le seuil bas (12,5 litres), soit une amplitude de variation du volume dans le réacteur de 2,5 litres. Le brassage du pilote est réalisé par

la circulation des boues entre le réacteur et le module membranaire, et par l'aération en fond de cuve, décrite ci-après.

L'aération est réalisée par une membrane silicone percée disposée au fond du réacteur. L'air y arrive sous 2.5 bar. L'aération est séquencée, elle est déclenchée par une électrovanne asservie à une minuterie analogique. L'oxygène dissous dans le réacteur est suivi par une sonde immergée Hach HQ30d. Plusieurs durées de cycles ont été utilisées. La régulation de l'aération est décrite dans le chapitre consacré à l'exploitation du pilote (chapitre 4).

Fonctionnement biologique

Le réacteur estensemencé avec une boue activée prélevée à la station d'épuration de Castanet-Tolosan. Cette station traite les eaux urbaines de la ville. Les boues n'ont jamais été en contact unique avec des eaux industrielles et n'ont, à priori, jamais traité d'eaux contenant spécifiquement des siloxanes.

La purge quotidienne est initialement de 1 litre/jour, puis elle est progressivement portée à un volume de 0,4 litres/jour pendant les trois premières semaines d'exploitation. Ainsi l'âge de boues (AB), pour la suite de l'essai, est fixé à 5 semaines. Le but est de ne pas renouveler trop rapidement les boues afin de laisser le temps aux microorganismes de se développer et de s'acclimater aux siloxanes. Les microorganismes à croissance lente ont a priori la faculté de développer une acclimatation à un environnement chimiquement hostile tel que peut l'être une solution de siloxanes.

Le temps de séjour hydraulique dans le réacteur est de 35 heures. Il est régulé par le débit de perméat (voir paragraphe suivant : module membranaire).

Le pilote est alimenté par une solution synthétique additionnée de D4 pur. La proportion de D4 dans la solution est variable mais la DCO totale apportée constante. La DCO globale (solution nutritive et D4) apportée quotidiennement est fixée à 750 mg.l⁻¹. La solution nutritive est composée d'un mélange de substrats carbonés et de sels minéraux (composition dans le tableau 2-9). Cette solution est distribuée par une pompe péristaltique Gibson Minipuls 2. Une injection quotidienne de D4 est réalisée avec une pipette.

Tableau 2-9: Composition de la solution nutritive pour préparer 1 litre de solution à 250 mg/l de DCO

Composés	Concentration (mg.l ⁻¹)
Acétate de sodium	71,2
Peptone	120
MEAT EXTRA	82,5
NH ₄ Cl	37,5
NaNO ₃	75
K ₂ HPO ₄	21
NaCl	5,25
CaCl ₂ ,2 H ₂ O	3
Mg ₂ SO ₄ , 7H ₂ O	1,5

2.2.1.2. Module membranaire

La séparation entre les matières solides et l'eau est réalisée par filtration membranaire. Le module membranaire est installé dans un carter inox. Les caractéristiques de la membrane sont décrites dans le tableau 2 -10.

Tableau 2-10 : Données techniques du module membranaire – Fabricant : Pall Exekia

Paramètre	Caractéristique
Matériau	céramique
Module	tubulaire
Surface filtrante	0.0055 m ²
Seuil de coupure	0.2 µm
Longueur de la membrane	25 cm
Diamètre interne/externe	7 mm / 10 mm

La filtration est réalisée en mode tangential. Les boues circulent à l'intérieur de la membrane. En tête de module, une vanne pointeau permet d'ajuster la pression dans le module. Sous l'effet de la différence de pression, l'eau transfère de l'intérieur vers l'extérieur de la membrane. Le perméat est intégralement récupéré dans un bidon placé à côté du pilote.

Le perméat est extrait en tête du carter. Des échantillons sont prélevés à ce niveau pour analyse. Le débit de perméat fixe le TSH dans le réacteur. Le débit de perméat est maintenu constant par réglage de la pression transmembranaire. La perméabilité

hydraulique initiale est mesurée. Elle est de $150 \text{ l.bar}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (soit $4,2.10^{-5} \text{ m.bar}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

La circulation des boues entre le module et le réacteur est assurée par une pompe volumétrique rotative PCM Moineau Compact modèle 1200. C'est une pompe à rotor excentré. Le débit est fixé à 570 l/h. L'intégralité du volume du réacteur circule dans la membrane en 1 minute et 35 secondes. La vitesse tangentielle le long de la membrane est de 4m/s. Cette vitesse permet des forces de cisaillement élevées à la surface de la membrane, ce qui limite le colmatage.

Une fois par semaine ou lorsque le rapport flux sur pression transmembranaire diminue sur plusieurs mesures consécutives, on réalise une opération de décolmatage en surface. La vanne de sortie perméat est fermée et la vitesse de circulation est portée de 4,1 à 6 m/s pendant 10 minutes. Cette accélération provoque des contraintes de cisaillement élevées en surface de la membrane. Le biofilm formé à la surface de la membrane est érodé puis éliminé. Lorsque le colmatage devient trop important, un nettoyage chimique de la membrane est nécessaire (voir annexe).

2.2.2. Test de Biodégradabilité : Oxitop®

2.2.2.1. Principe

Le dispositif oxitop® Control OC 110 (fournisseur WTW) mesure la consommation d'oxygène en fonction du temps lors de la mise en contact d'un substrat avec un consortium biologique. Ainsi on évalue la capacité des micro-organismes à dégrader un substrat en comparant la consommation d'oxygène générée par ce substrat avec la consommation générée avec le même consortium par un substrat facilement biodégradable.

La figure 2-8 présente un schéma de l'appareil. Cette méthode est développée suivant les prescriptions de la ligne directrice 301F de l'OCDE adoptée le 17/07/1992 et corrigée le 26/07/2013. [1]. Cette directive décrit des méthodes simples pour classer des produits en fonction de leur biodégradabilité. L'équipement se compose de flacons opaques fermés par un bouchon comportant une sonde de pression. Les flacons contiennent une phase liquide (substrat et consortium biologique) et une phase gazeuse (air).

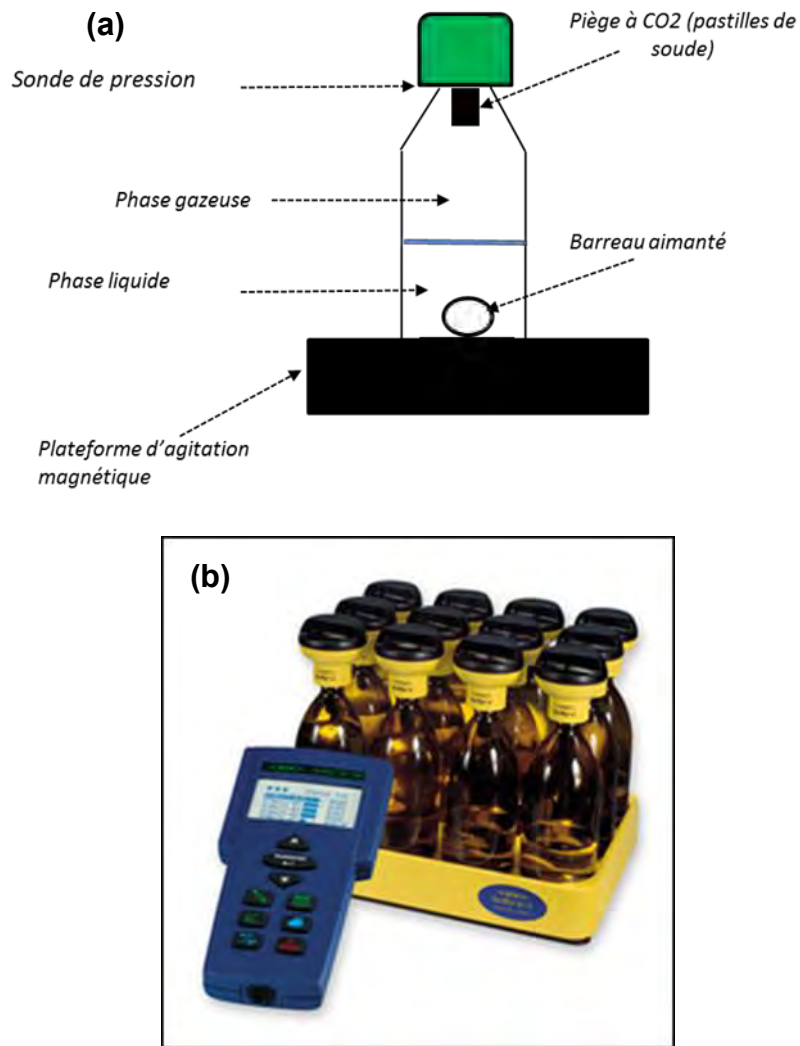


Figure 2-8 : Dispositif oxitop® - Schéma de principe (a) et photo (b)

La méthode repose sur la mesure manométrique du volume d'oxygène consommé par les microorganismes. La dégradation du substrat par les micro-organismes consomme de l'oxygène et produit du CO₂. Le CO₂ est capté par les pastilles de soude contenues dans le piège placé à la base de la sonde de pression. Il en résulte une dépression dans le flacon fermé. Cette dépression est enregistrée par la sonde de pression et directement corrélée à la consommation d'oxygène par la relation :

$$\text{Oxygène consommée} = \frac{M_{O_2}}{R_k * T_m} * \left(\frac{V_t - V_l}{V_t} \right) * \Delta P$$

Équation 2-3

Avec :

- M_{O₂} : masse molaire de l'oxygène (g.mol⁻¹)
- R_k : constante d'état du gaz parfait (83.14 l.mbar.mol⁻¹.K⁻¹)
- T_m : température de mesure (K)
- V_t et V_l : volumes respectifs du flacon et de la phase aqueuse (l)

- ΔP : variation de pression (mbar)

Les flacons, d'un volume de 510 ml, sont remplis d'un volume ajustable de solution substrat/consortium bactérien. Le volume fixe automatiquement la gamme de DBO du test. Plus le volume de solution est important plus la DBO maximale mesurable est faible. Le test se déroule sous agitation constante (table d'agitation IS6VAR - WTW) et température contrôlée (25°C) grâce à une étuve thermostatée (TS606-WTW). Les flacons sont hermétiques. Pour nos essais, il n'y a aucun apport d'oxygène, de biomasse ou de substrat pendant le test.

La composition des flacons selon les essais sera décrite dans le chapitre 4 consacré aux résultats des expériences sur la biodégradabilité des siloxanes.

2.2.2.2. Traitement des données enregistrées par le dispositif Oxitop®

Le dispositif Oxitop® enregistre la consommation d'oxygène en fonction du temps pour chaque flacon composant un essai. Les données brutes fournies par l'appareil sont traitées pour comparer l'activité biologique dans les différents flacons selon leur contenu (nature et quantité de biomasse et de substrat)

Traitement des données – courbes de tendances

Le dispositif Oxitop® réalise des mesures ponctuelles de la concentration en oxygène consommée depuis le début de l'essai. L'intervalle de temps entre deux mesures est fixé par l'appareil selon la durée totale de l'essai. Le dispositif affiche ensuite une série de points décrivant la consommation d'oxygène cumulée en fonction du temps,

Cette courbe discontinue est peu lisible. Souvent dans l'intervalle de temps fixé par l'appareil, la quantité d'oxygène consommée est trop faible pour être détectée par l'appareil. Ainsi on trouve plusieurs points accolés. L'enregistrement est une suite de points n'apportant pas une vision claire de l'évolution de la consommation d'oxygène au cours du temps. Pour exploiter les données, il faut privilégier une vue d'ensemble de l'enregistrement. Dans ce but, on représente la série les points par une courbe de tendance. Après plusieurs essais, le lissage par un polynôme de degré quatre s'est avéré la meilleure représentation des données.

La figure 2-9 présente les données brutes enregistrées par l'appareil dans deux flacons contenant la même biomasse mais des concentrations en substrats différentes et les courbes de tendance tracées à partir des données. Les courbes de tendances

ont un coefficient de régression de 0,99, validant le choix d'un polynôme d'ordre quatre pour représenter les résultats.

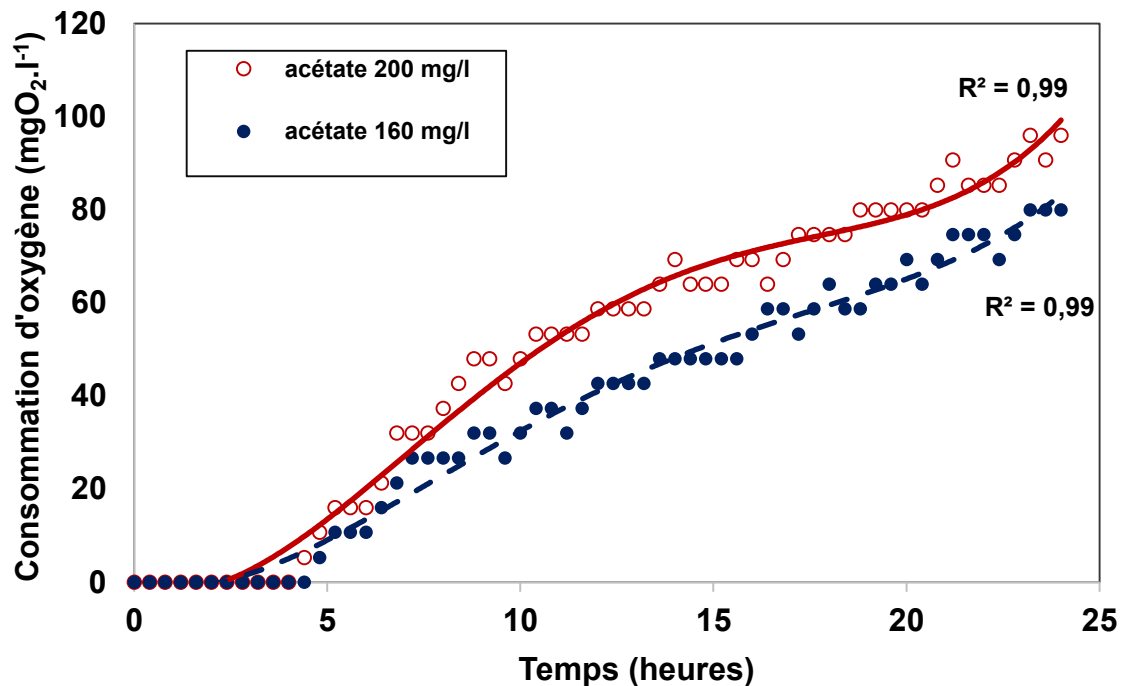


Figure 2-9 : Consommation d'oxygène pour une même quantité de biomasse et deux quantités de substrat - Points : données brutes enregistrées par l'appareil et ligne : courbe de tendance - Les quantités de substrat sont données en DCO apportée initialement

Mise au point du protocole de test : recherche des conditions expérimentales adaptées à nos travaux

Avant de démarrer les campagnes d'expériences Oxitop®, plusieurs essais pour mise au point de la méthode ont été effectués. Le but est de déterminer les conditions opératoires (niveaux de MES et de DCO apportée) les plus adaptées à nos essais. Pour comparer la consommation d'oxygène générée par différents substrats, il faut que les courbes de consommation d'oxygène présentent une activité suffisamment importante, et que les variations de consommation d'oxygène selon la composition organique soient détectables. Deux essais ont été réalisés. Les tableaux 2-11 et 2-12 présentent le contenu des flacons choisis pour les deux essais. Nous nous sommes appuyés sur des compétences internes et des paramétrages adoptés pour des expériences de respirométrie, typiquement 2g.l⁻¹ de MES pour un apport DCO de l'ordre de 200 mg.l⁻¹ [50].

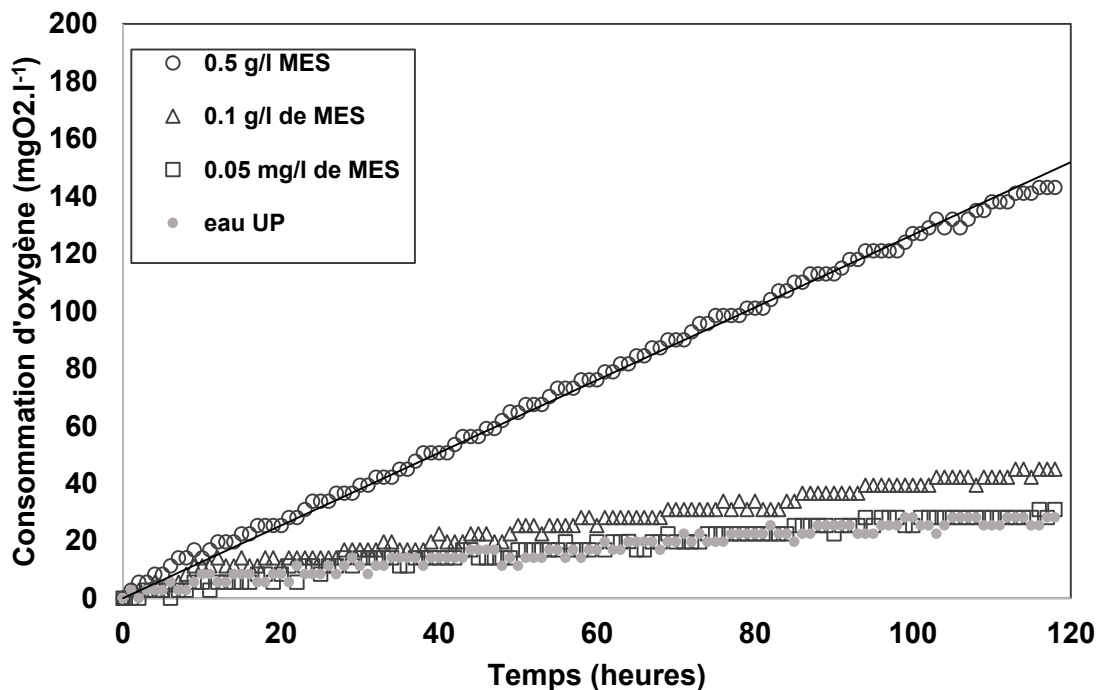
Tableau 2-11 : Mise au point des tests Oxitop® – Essai 1

DCO (mgO₂.l⁻¹)	0	13	13	13
MES (g.l⁻¹)	0,5	0,5	0,1	0,05
DCO/MES (mgO₂.g⁻¹)	-	26	130	260

Tableau 2-12 : Mise au point des tests Oxitop® – Essai 2

DCO (mgO₂.l⁻¹)	0	130	260	390	260
MES (g.l⁻¹)	1	1	2	3	1
DCO/MES (mgO₂.g⁻¹)	-	130	130	130	260

La figure 2-10 présente les résultats du premier essai, mené avec de faibles niveaux de MES et de DCO.

Figure 2-10 : Mise au point des tests Oxitop® - Essai 1– DCO = 13 mg.l⁻¹(Eau UP : pas de substrat)

Il n'y a pas de différence entre les courbes de consommation d'oxygène obtenues avec des MES de 0,1 et 0,05 g.l⁻¹ et celle de l'eau UP. Il n'y a donc pas assez de biomasse initiale, la croissance est indétectable. Pour l'essai à 0,5 g.l⁻¹, la consommation d'oxygène est bien visible mais très rapide et linéaire. On fait une seconde série de tests en conservant le niveau de MES mais en fixant un rapport DCO/MES plus grand

pour observer une consommation d'oxygène plus progressive. La figure 2-11 présente les résultats du second essai.

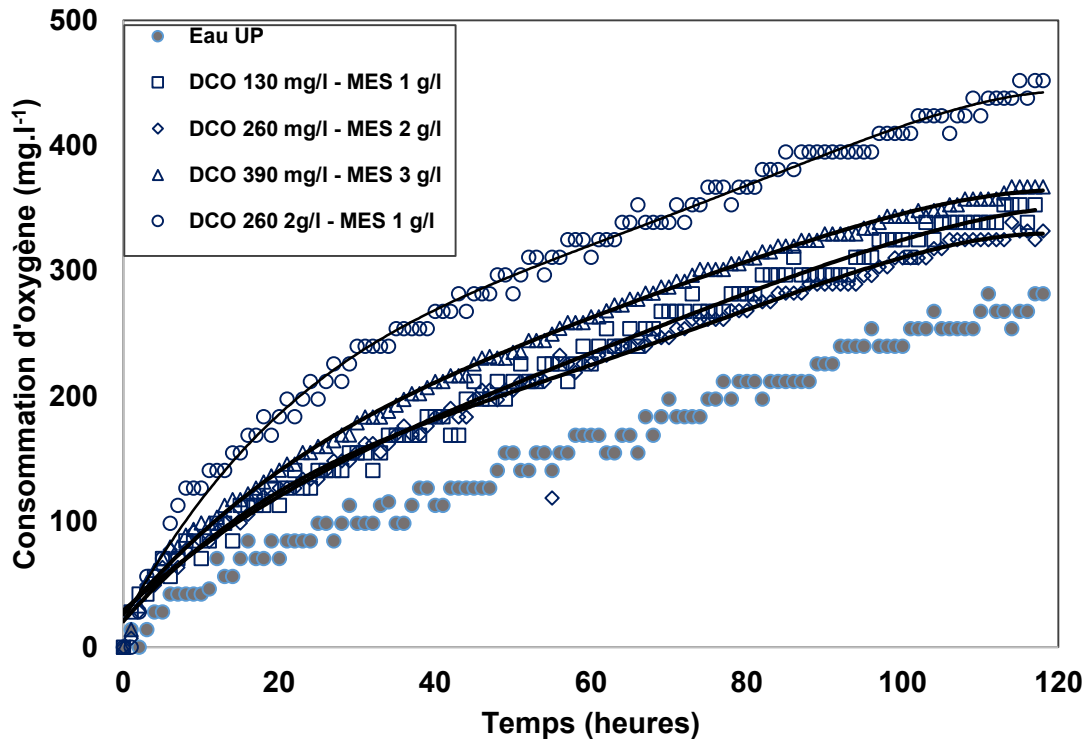


Figure 2-11 : Mise au point des tests Oxitop® – Essai 2 (Eau UP : pas de substrat)

On observe une consommation d'oxygène plus importante par rapport à l'essai précédent mais avec une allure de courbe plus « arrondie » signifiant une consommation progressive du substrat. Les courbes obtenues pour le même rapport DCO/MES sont proches. Contrairement au cas précédent, la vitesse de consommation d'oxygène n'est pas constante. Plusieurs périodes apparaissent sur la courbe qui seront décrites dans la partie consacrée aux résultats (chapitre 4). On privilégiera dans la suite des travaux les conditions de ce second essai. La consommation progressive de l'oxygène devrait permettre de mieux observer les différences de consommation selon la nature et la quantité du substrat.

Lorsque le rapport DCO/MES augmente, de manière attendue, la consommation d'oxygène augmente. Ainsi, augmenter le rapport DCO/MES permet de réduire la durée de l'essai. Dans la suite on travaille avec un rapport DCO/MES autour de 250 pour réaliser des essais courts (24-48 heures).

Répétabilité des tests oxitop®

L'objectif de cette partie est d'estimer la répétabilité des tests Oxitop®. Pour cela, 11 flacons ont été remplis avec la même quantité d'acétate (DCO apportée de 200 mg.l⁻¹) et de boues activées. Le douzième flacon contient de l'eau UP et des boues activées.

A partir des données expérimentales, on calcule à chaque instant la consommation moyenne d'oxygène dans les onze flacons, l'écart type et l'écart relatif.

La figure 2-12 présente les consommations d'oxygène au cours du temps. On trace les courbes de tendances établies à partir des enregistrements du dispositif Oxitop. Les courbes discontinues représentent la consommation d'oxygène moyenne et les courbes continues représentent la consommation d'oxygène [moyenne + écart-type] et [moyenne - écart-type].

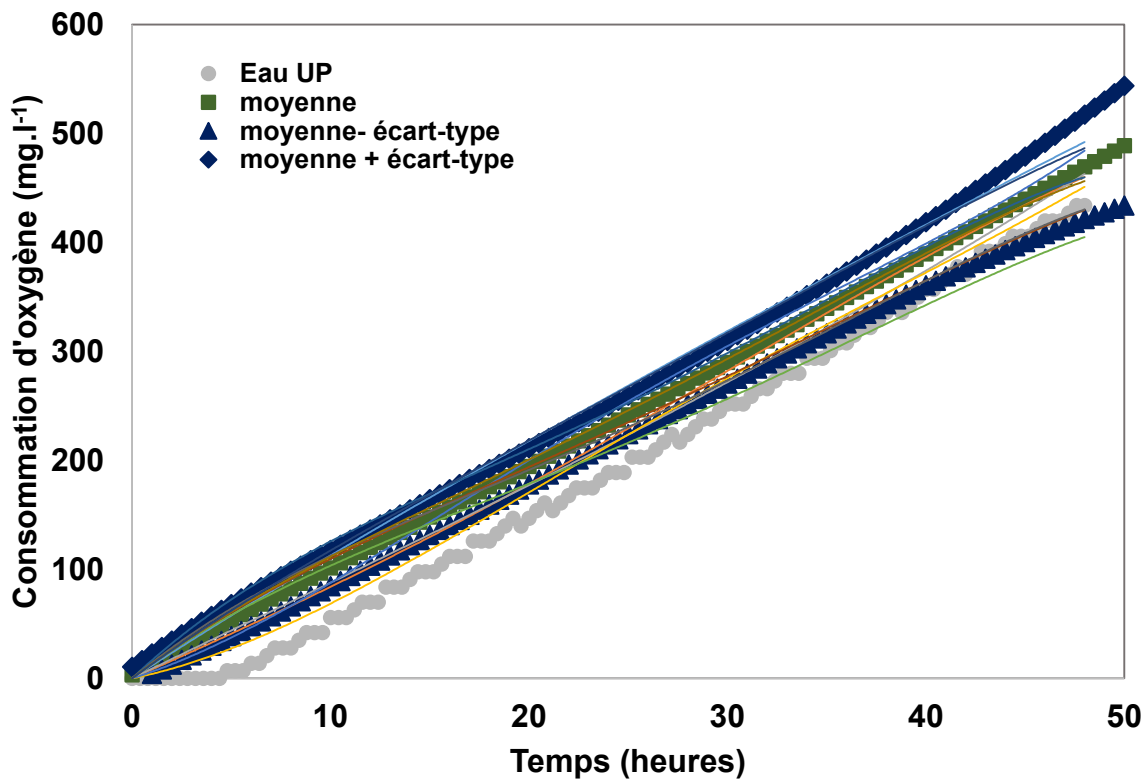


Figure 2-12 : Répétabilité des essais Oxitop® -ligne continue : Consommation d'oxygène (courbe de tendance) , lignes discontinues : carré : moyenne, losange : moyenne + écart-type et triangle : moyenne - écart-type – DCO = 200 mg.l⁻¹

La dispersion des données est modérée. L'écart relatif est supérieur à 20 % pendant les 7 premières heures de l'essai. Ensuite, il ne dépasse pas 15 %. La valeur moyenne de l'écart relatif entre la 7^{ème} heure et la fin de l'essai est 8,6%.

La répétabilité des résultats est satisfaisante pour les besoins de notre étude. Dans la suite du manuscrit, lors de l'exploitation des résultats, les séries de données seront

comparées en tenant compte de ce niveau d'incertitude des valeurs lissées à partir des données enregistrées.

2.2.3. Etude de la perte de D4 en phase aqueuse par adsorption et volatilisation.

Le D4 est un COV (composé organique volatil). De plus, il peut s'adsorber facilement sur certains matériaux avec lesquels il entre en contact, particulièrement le verre. Le D4 en phase aqueuse peut être perdu par adsorption ou par volatilisation. Cette partie est consacrée aux expériences réalisées pour évaluer ces pertes dans le pilote BAM puis dans le dispositif Oxitop.

2.2.3.1. Stripping du D4 dans le pilote BAM

Le réacteur est aéré de façon discontinue par bullage d'air. L'aération périodique du réacteur peut provoquer le stripping d'une partie du D4 injecté dans la phase aqueuse. Le stripping est estimé avant le démarrage du pilote selon le protocole décrit ci-après.

Le pilote est rempli de 15 litres d'eau. La circulation de fluide est assurée pendant 5 jours (sans filtration membranaire, donc à volume à constant), avec une injection quotidienne de 0,2 ml de D4 pur directement dans le réacteur. La mesure du D4, réalisée toutes les 24 heures sur un échantillon prélevé dans le réacteur, permet d'estimer la perte quotidienne de D4. La perte se définit comme la différence entre la concentration théorique dans le réacteur sans perte et la concentration mesurée. La concentration théorique calculée par la somme de la quantité mesurée dans le réacteur avant l'injection de D4 et du D4 injectée rapporté au volume de solution. On établit le bilan entre deux instants $[t_1, t_2]$ comme suit :

Perte sur l'intervalle Δt = masse de D4 dans le pilote à l'instant t_1 + masse de D4 ajoutée à t_1 - masse de D4 dans le pilote à t_2

Soit :

$$Perte (\Delta t) = C(t - 1) * V_0 + V_I * \rho_{D4} - C(t) * V_0$$

Équation 2-4

Où V_0 : volume du réacteur, V_I : Volume injecté de D4, ρ_{D4} : masse molaire du D4, Δt : intervalle de temps $[t_2, t_1]$ et $C(t)$: concentration en D4 mesurée dans l'échantillon prélevé à l'instant t .

On calcule alors le taux de perte

$$\begin{aligned} \text{taux de perte} &= \frac{\text{perte}}{\text{Concentration dans le réacteur sans perte}} * 100 \\ &= \frac{(C(t-1) * V_0 + V_I * \rho_{D4} - C(t) * V_0)}{(C(t-1) * V_0 + V_I * \rho_{D4})} * 100 \end{aligned}$$

Équation 2-5

La figure 2-13 présente les résultats de l'essai sur 5 jours.

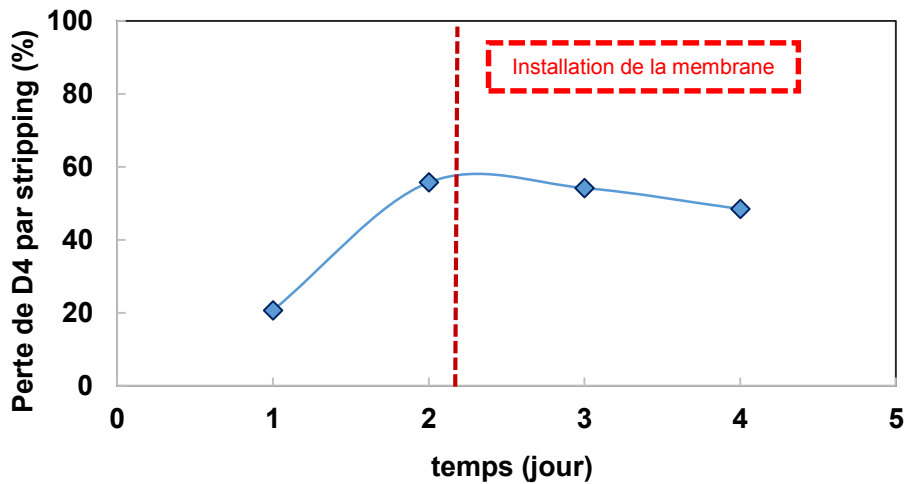


Figure 2-13: –Evaluation de la perte de D4 par stripping dans le BAM

La perte en D4 est de 25 % pendant le premier jour. Elle atteint 60% en 24 heures pendant le deuxième jour puis se stabilise autour de 50% par jours pendant la suite de l'essai. Les premiers jours le module de séparation ne contient pas la membrane. Celle-ci est installée le deuxième jour du test, après le prélèvement direct dans le réacteur. Le peu de variation de la perte avant et après l'installation de la membrane montre qu'il n'y a pas d'adsorption majeure des siloxanes sur la membrane.

La part de D4 éliminée par stripping a été estimée dans des bassins à boues activées d'une station d'épuration. Une perte par stripping de 60% a été trouvée [69]. Ce niveau de stripping, obtenu dans des conditions d'aération différentes (durée et intensité du bullage), prouve que le stripping est important dans ce type d'installation ce qui est cohérent avec nos résultats.

2.2.3.2. Adsorption sur le verre des flacons et volatilisation vers le ciel gazeux du D4 lors des tests oxitop®

Les pertes par adsorption sur le verre des flacons Oxitop et par volatilisation dans le ciel gazeux sont évaluées. Des flacons à trois concentrations (88, 66 et 44 mg.l⁻¹), sont préparés. Les concentrations correspondent aux concentrations en D4 dans les tests réalisés au cours de ce projet (voir chapitre 4).

Pour chaque concentration on prépare quatre flacons : deux avec un volume de liquide de 80 ml (volume de remplissage des tests) et deux avec un volume de liquide de 510 ml (remplissage total du flacon). Dans le cas d'un remplissage de 510 ml, il n'y a pas de ciel gazeux, la perte de D4 peut alors être intégralement attribuée à l'adsorption sur le verre.

Deux flacons « blancs » (sans D4) sont aussi préparés : un avec 80 ml de liquide et l'autre 510 ml de liquide

On mesure la concentration en phase aqueuse dans chaque flacon à l'instant initial et au bout de 48 heures, les flacons étant placés dans l'armoire thermostatée (25°C) et sous agitation. Les conditions sont identiques à celles des essais effectués au cours du projet avec divers substrats. On calcule alors la perte par le bilan suivant :

$$Perte = \frac{C_0 * V_l - C_f * V_l}{C_0 * V_l} * 100$$

Équation 2-6

Avec C_0 et C_f : concentration en D4 dans la phase aqueuse au début et à la fin de l'essai (mg.l^{-1}) et V_l : volume de la phase aqueuse (l)

Le tableau 2-13 présente la concentration en D4 dans les flacons au début à la fin de l'essai ainsi que la perte de D4 calculée correspondante.

Tableau 2-13 : Estimation du D4 perdu par la phase aqueuse par adsorption ou volatilisation dans les flacons Oxitop® selon la concentration initiale et le volume de liquide dans les flacons. - Durée de l'essai = 48 heures

Flacons	Volume de liquide (ml)	[D4] initiale (mg.l^{-1})	[D4]finale (mg.l^{-1})	perte (%)
[D4] = 88 mg.l^{-1}	80	92,3	42,0	54,5
	80	87,1	40,6	53,4
	510	97,1	87,4	10,0
	510	94,9	87,5	7,8
[D4] = 44 mg.l^{-1}	80	45,5	23,2	49,0
	80	47,4	22,5	52,6
	510	47,0	40,7	13,3
	510	49,4	42,0	15,0
[D4] = 66 mg.l^{-1}	80	69,4	34,6	50,1
	510	63,8	51,3	19,5
Flacons sans D4	80	0,0	0,0	-
	510	0,0	0,0	-

La perte de D4 est de 8 à 19 % dans les flacons complètement remplis. La perte atteint 50/55 % pour les flacons partiellement remplis. Le pourcentage de perte pour les flacons remplis est intégralement attribué à de l'adsorption sur le verre. Lorsqu'il y a un ciel gazeux, les pertes se scindent entre adsorption sur le verre et stripping. L'augmentation de la surface d'échange verre-liquide est proportionnelle à la hauteur correspondant au remplissage de la bouteille de forme majoritairement cylindrique, on peut faire l'hypothèse que le pourcentage d'adsorption du D4 sur le verre est indépendant du volume de la solution, soit 13% en moyenne. L'adsorption supplémentaire mesurée en présence d'un espace gazeux correspond alors à la part de D4 volatilisé. Ainsi, il y a 30-40 % d'adsorption supplémentaire en présence d'espace gazeux.

Ainsi, pour les flacons remplis partiellement, la moitié du D4 introduit en phase aqueuse est perdu au cours de l'essai en 48 heures, majoritairement par volatilisation. La volatilisation importante du D4 dans le ciel gazeux des flacons Oxitop® est cohérente avec celle enregistrée dans le pilote BAM.

2.2.3.3. Synthèse

Pour les deux installations (pilote BAM et Oxitop), on enregistre une perte du D4 contenu dans la phase aqueuse de l'ordre de 50 % de la quantité initiale en 48 heures. Les expériences réalisées pour estimer la perte dans le dispositif Oxitop® ont montré que la majeure partie de cette perte est attribuée à la volatilisation dans le ciel gazeux des flacons plutôt qu'à l'adsorption sur le verre des mêmes flacons.

Dans la suite du manuscrit, on présentera les résultats selon la concentration en D4 introduite initialement dans la phase aqueuse, en conservant en mémoire pour l'exploitation des résultats, qu'une part de l'ordre de 50% du D4 ne demeure pas dans la phase aqueuse au cours des expériences.

2.3. Méthodes analytiques

Les méthodes analytiques utilisées ou développées dans le cadre de ce projet ont pour objectif d'évaluer la qualité d'un effluent aqueux. Certaines sont communes aux travaux de filtration membranaire et de biodégradation aérobie (COT, CPG, pH, Conductivité). Certaines méthodes sont spécifiques des expériences de biodégradation aérobie. Ce sont celles dédiées au suivi du fonctionnement du pilote BAM (DCO, azote, MES).

2.3.1. Analyse des effluents aqueux : COT – CPG – pH – conductivité

Deux méthodes sont utilisées pour caractériser les effluents aqueux. La quantification de l'intégralité de la matière organique dans la solution est effectuée par mesure du Carbone Organique Total (COT) et la quantification de composés spécifiques est réalisée par CPG. Le COT est un paramètre global du traitement de l'eau, il permet de suivre l'évolution de la pollution présente dans l'effluent. L'analyse par CPG pratiquée sur les échantillons prélevés vient compléter le COT en permettant de suivre la concentration de composés ciblés.

Pour chaque expérience de filtration membranaire, COT et concentrations en espèces ciblées sont mesurées pour la solution d'alimentation, pour les différentes fractions de perméat collectées et pour le retentât. La CPG est aussi utilisée pour quantifier le D4 dans le perméat du BAM.

Le dosage du COT ou des siloxanes spécifiques dans chacune des deux phases de l'émulsion n'est pas réalisable en l'état actuel des équipements analytiques. Ainsi, les valeurs mesurées correspondront systématiquement à la valeur globale du paramètre.

2.3.1.1. Carbone organique total : COT

Principe

L'évolution du Carbone Organique Total (COT) est mesurée avec un COT mètre (« Shimadzu TOC L). Le protocole de mesure du COT suit la norme NF EN 1484.

Le COT correspond à la différence entre carbone total et inorganique. Le carbone total (TC) est obtenu après combustion totale de la matière organique ou inorganique à 680 °C avec un catalyseur cobalt/platine. Le CO₂ produit est mesuré par un détecteur à infrarouge.

Le carbone inorganique (IC) est obtenu après acidification et dégazage. L'échantillon est injecté dans le réacteur IC contenant de l'acide chlorhydrique à 3 %. Le carbone inorganique est transformé en CO₂, qui est entraîné vers le détecteur à infrarouge.

La répétabilité de l'analyse du COT a été mesurée. L'incertitude sur la mesure est de 4%. Les résultats des mesures de répétabilité et d'incertitudes sur la mesure du COT sont présentés en annexe.

La limite de quantification du COT est de 0,2 mg.l⁻¹.

2.3.1.2. Chromatographie en phase gaz couplée à un détecteur à ionisation de flamme : CPG-FID

Extraction liquide-liquide des siloxanes par l'hexane : Etape préliminaire à l'analyse

Les effluents concernés dans cette étude sont des émulsions, les siloxanes étant répartis entre les deux phases. Ce caractère diphasique est responsable de problèmes d'échantillonnage. En effet, le volume prélevé pour la CPG (quelques microlitres) est trop faible pour être représentatif de l'émulsion.

Classiquement, une extraction liquide-liquide avec un solvant organique est utilisée afin d'extraire l'intégralité des siloxanes dans une phase organique et limiter ces problèmes d'échantillonnage.

Plusieurs études ont été consacrées à cette méthode. Pour une quantification par CPG des siloxanes dans des eaux de station d'épuration, (Dewil et al) [70] proposent une extraction par l'hexane. Tandis qu'après avoir évalué plusieurs solvants, (Cortada et al) [71] ont choisi le chlorobenzène pour la même application. Dans cette seconde étude le système diphasique eau-chlorobenzène est plongé dans un bain à ultrasons pour favoriser le transfert.

Pour ce projet, nous avons choisi l'hexane comme solvant. Le protocole d'extraction est présenté ci-dessous.

L'extraction par l'hexane a fait l'objet d'une mise au point expérimentale afin de s'assurer que cette extraction est totale. Cette mise au point a été effectuée avec des solutions de L4, D4 et D5, la concentration en siloxanes étant fixée à 385 mg.l⁻¹, ce qui correspond à la plus grande concentration atteintes lors des expériences. Le protocole est le suivant. On prélève un échantillon dans l'émulsion de 4 ml dans un tube. Un volume identique d'hexane est ajouté. Le tube est agité au vortex pendant 5 minutes. Après 5 minutes de repos, la phase hexane est prélevée dans le tube avec une pipette,

puis analysée par CPG. La concentration en siloxane est ensuite déterminée à partir d'un étalonnage réalisé avec des solutions de siloxanes purs dans l'hexane.

Connaissant la concentration en siloxane initialement présente dans l'échantillon (C_1) et celle mesurée dans l'hexane après extraction, (C_2), on peut calculer le taux de récupération par la relation suivante :

$$\text{Taux de récupération} = 100 * C_2 / C_1$$

Équation 2-7

Le tableau 2-14 présente les taux de récupération dans la phase hexane du D4 introduit dans la phase aqueuse.

Tableau 2-14 : Extraction liquide-liquide des siloxanes par l'hexane - Taux de récupération des siloxanes dans la phase hexane – [siloxanes]=385 mg.l⁻¹

Composés	Rapport volume d'échantillon/volume d'hexane	Taux de récupération dans la phase hexane
L4	1	>99%
D4	1	>99%
D5	1	>99%
D4	2	>99%

On constate que le taux de récupération est systématiquement supérieur à 99%. Lorsque le volume d'hexane ajouté représente la moitié du volume de solution, l'extraction reste totale. L'extraction peut donc permettre de concentrer par deux un échantillon, ce qui peut permettre d'abaisser le seuil de détection. Dans ce projet, on n'a pas réussi à concentrer l'échantillon initial au-delà d'un facteur 2.

Analyse CPG

Les colonnes utilisées pour la quantification des siloxanes référencées dans la littérature sont variées. On trouve des colonnes polaires (agilent Supelcowax ou DBwax) ou apolaires (Agilent DB624, DB17 et HP15, Teknokroma TRB-G43). Dans ces travaux, la polarité des colonnes influe peu sur la qualité de la séparation mais simplement sur le temps de rétention des composés [15] [70] [71] [72] [73].

Pour ce projet, nous travaillerons avec une colonne apolaire. Les analyses seront réalisées avec une colonne Agilent HP5 et un Four Agilent 7820A. Les principales caractéristiques de l'appareil et de la colonne sont décrites dans le tableau 2-15.

Tableau 2-15 : Description de la colonne et de l'installation de CPG

Paramètre	Valeur
Colonne	phenyl-polisiloxane, apolaire
Longueur de la colonne	30 m
Diamètre de la colonne	320 µm
Epaisseur du film	0,25 µm
Injecteur	Split/splitless – température : 240°C
Détecteur	FID – température : 240 °C
Température maximale du four	250 °C

Le cycle de température du four, les chromatographes et les temps de rétention sont présentés en annexe. Le seuil de quantification a été déterminé en analysant des solutions de concentrations décroissantes l'aire du pic correspondant ne soit plus détectable, intégrable et proportionnel aux précédents. La limite de de quantification ainsi déterminé est 0,8 mg.l⁻¹. La limite de quantification de la méthode d'analyse CPG qui a été mise au point est donc de 0,4 mg.l⁻¹, l'extraction à l'hexane permettant la concentration des échantillons d'un facteur 2.

L'incertitude sur la mesure de la concentration de siloxanes par CPG a aussi été évalué. Elle est de 2% (annexe 3). Les expériences autour de l'incertitude sur l'analyse CPG des siloxane sont aussi en annexe.

2.3.1.3. Répétabilité des expériences de filtration

La stabilité des performances de filtration est au cœur du développement d'un procédé industriel de traitement. En conséquence, la reproductibilité des expériences de filtration a été évaluée pour les deux effluents considérés.

L'effluent 1 dilué deux fois a été filtré à deux jours d'intervalle dans les mêmes conditions. L'abattement en COT et la rétention du D4 obtenus sont présentés sur la figure 2-14. L'abattement du COT présente un écart de 3,5%. L'incertitude sur la mesure de COT (annexe 4) a été établie à 4%. L'écart entre les COT des deux filtrations n'est donc pas supérieur à l'incertitude. Les rétentions observées du D4 s'inscrivent dans un intervalle de 0,5%. Cet écart est inférieur à l'erreur d'analyse de la CPG. Ces résultats montrent la répétabilité des filtrations.

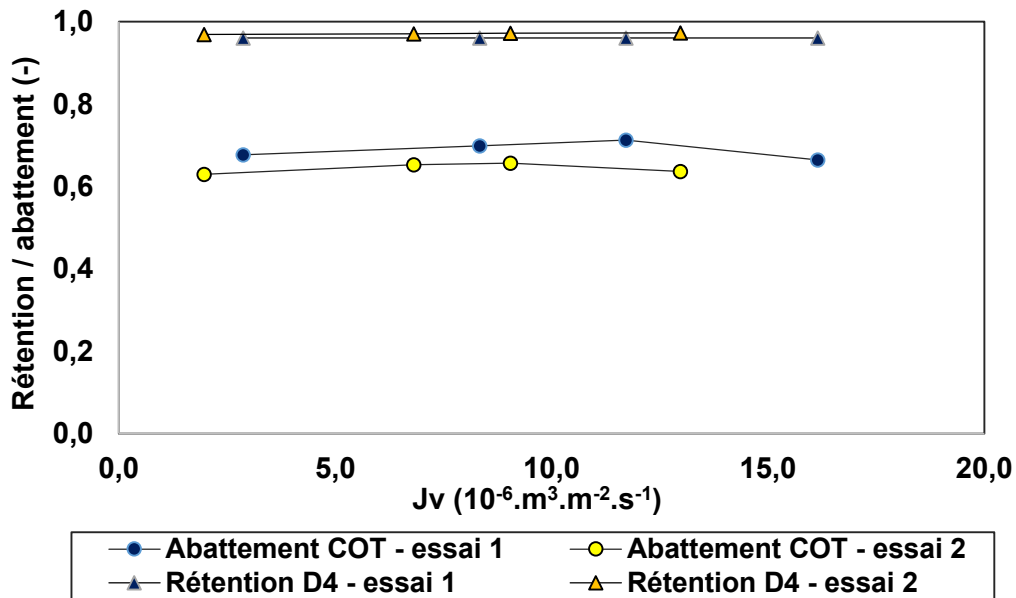


Figure 2-14 : Répétabilité des filtrations - effluent 1 dilué 5 fois - Abattement du COT et rétention du D4

La filtration de l'effluent 2 à pH 7 a également été effectuée deux fois à deux mois d'intervalle avec un changement de membrane entre les deux expériences (figure 2-15). L'abattement en COT présente un écart maximal de 4% et il n'est pas supérieur à 0,2% pour la rétention du D4. Les résultats s'inscrivent dans l'intervalle d'incertitude pour les deux analyses. La filtration de l'effluent 2 est répétable.

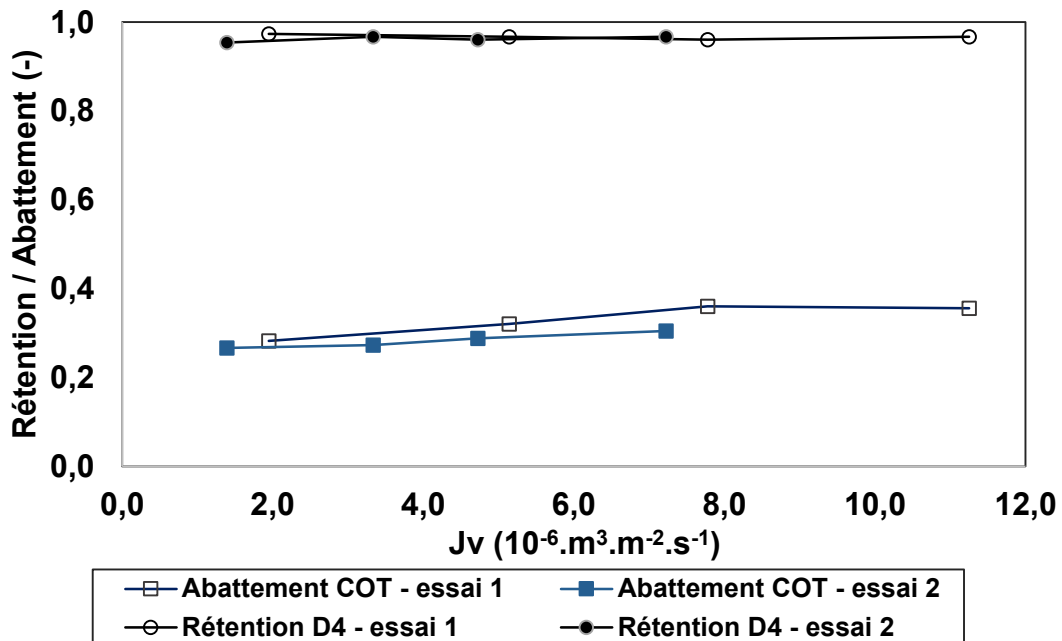


Figure 2-15 : Répétabilité des filtration effluent 2 - Abattement du COT et rétention du D4 à pH 7

La répétabilité des filtrations est validée dans les différents cas considérés, pour les deux effluents (effluent 2 et effluent 1) et les deux paramètres majeurs (rétention du D4 et abattement en COT) de l'étude.

2.3.1.4. Autres méthodes analytiques & tableau de synthèse

La conductivité des solutions, caractérisant leur salinité, est quantifiée avec un conductimètre WTW cond 3110. Le tableau 2-16 résume les méthodes analytiques utilisées lors des expériences. La concentration des ions carbonates en solution est mesurée par titration acido-basique avec de l'acide chlorhydrique. Un titrateur automatique Titrande est utilisé.

Lors de la titration acido-basique, la courbes d'évolution du pH avec le volume d'acide ajouté présente deux sauts. Le premier (vers 8,3) correspond à la transformation des carbonates en bicarbonates. Le second (pH 4,3) indique la transformation des bicarbonates en O_2 .

Tableau 2-16 : Méthode analytique pour les effluents aqueux

Paramètres	Méthode - Appareil de mesure
COT	COT mètre - Shimadzu VCSN
Concentrations spécifiques des siloxanes	CPG – Agilent
pH	pH mètre - WTW 315i
Conductivité	Conductimètre - WTW cond 3110
Concentration des ions carbonates	Titration acidobasique par HCl – Titrateur automatique titrande

2.3.2. Méthodes analytiques spécifiques au suivi du BAM pilote : DCO, MES, Azote

2.3.2.1. Quantification de la DCO, de l'ammonium, des nitrates et des nitrites

La DCO et les différentes formes d'Azote (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) dans le perméat sont quantifiées par micro méthode colorimétrique Hach Lange. Les kits se composent de tube contenant un mélange réactif dans lequel on vient injecter l'échantillon à analyser.

Pour toutes ces méthodes, le principe est le même. La réaction entre l'échantillon et les réactifs produit une coloration dont l'intensité dépend de la quantité initiale du paramètre à quantifier : DCO ou concentration en NH_4^+ , NO_3^- ou NO_2^- . L'absorbance de la solution est mesurée par spectrométrie. L'absorbance est alors reliée à la concentration initiale du paramètre grâce à des courbes de calibration préenregistrées dans l'appareil.

Les paragraphes suivants indiquent les réactions utilisées pour quantifier la DCO et les différentes formes de l'azote.

Quantification de la Demande chimique en Oxygène – DCO (norme ISO 6060-1989)

Pour la mesure de DCO, l'échantillon est oxydé par du bichromate de potassium en milieu acide pendant 15 minutes à haute température en présence d'un catalyseur au sulfate d'argent. La réaction se déroule en présence de sulfate de mercure qui élimine les interférences dues aux ions chlorures.

Quantification des Ions ammonium - NH₄⁺ (norme : ISO 7150-1)

Les ions ammoniums réagissent avec les ions hypochloreux et les ions salicyliques en présence de sodium nitroporussique comme catalyseur pour donner une coloration bleu d'indophénol.

Quantifications des Nitrates - NO₃⁻ (norme : ISO 7890-1-2-1986)

En présence d'acide sulfurique et d'acide phosphorique, les nitrates réagissent avec le 2.4 dymethylphenol donne du 4 nitro 2.6 dimethylphenol.

Quantifications des Nitrites - NO₂⁻ (norme : ISO 26777)

Les nitrites réagissent avec des amines primaires en solution acide pour donner des sels diazonium. Ceux-ci forment des composés aromatiques contenant une fonction amine ou hydroxyle. Ces composés donnent une coloration intense à la solution.

2.3.2.2. Matière En Suspension : MES

La concentration en MES (Matière En Suspension) dans un bioréacteur caractérise la croissance de la biomasse. Elle est mesurée une fois par semaine.

Un échantillon de boues de volume V connu (en général 50 ml) est prélevé puis filtré sur une membrane microfibre VWR (seuil de coupure 0,7 µm) préalablement séchée et pesée (masse m₁). Le filtre est placé dans une étuve 24 heures à 105°C. Après séchage le filtre est pesé une nouvelle fois (masse m₂). On calcule alors les MES par la relation :

$$MES = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

Équation 2-8

3 . Caractérisation de la filtration membranaire pour le traitement des effluents siloxaniques

Dans ce chapitre, il s'agit de caractériser les niveaux de rejets atteignables et la robustesse du procédé de filtration membranaire pour l'épuration des effluents siloxaniques. Les effluents siloxaniques sont des émulsions. Les siloxanes sont répartis entre les deux phases. Pour atteindre des niveaux d'épuration élevés, inférieurs à la solubilité des siloxanes dans l'eau, il est donc nécessaire d'agir sur la phase soluble, c'est-à-dire d'éliminer tout ou partie des solutés présents dans la phase aqueuse. Les plus petits siloxanes ayant une masse molaire de l'ordre de 200-300 g/mol, la nanofiltration (NF) a été retenue parmi les techniques membranaires.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'efficacité de la NF pour le traitement des effluents aqueux contenant des siloxanes. On cherche à déterminer le niveau d'épuration atteignable selon les caractéristiques de l'effluent et les conditions de mise en œuvre.

L'étude se scinde en deux parties. Dans un premier temps, les filtrations sont effectuées avec des solutions synthétiques, mélange de siloxanes purs et d'eau. Dans un second temps les filtrations sont réalisées avec des effluents réels prélevés sur les sites industriels du groupe Elkem. Le passage d'effluents synthétiques à effluents réels est motivé par la complexité importante des seconds qu'il est impossible de reproduire artificiellement. Les résultats de NF seront aussi confrontés à des résultats d'ultrafiltration (UF) et microfiltration (MF) afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu en NF.

Le dosage distinct des deux phases n'est pas réalisable en l'état actuel des équipements analytiques. Ainsi, les rétentions et abattements déterminés seront des paramètres globaux traduisant l'efficacité du traitement.

3.1. Nanofiltration des effluents synthétiques

3.1.1. Nanofiltration des effluents non salins

3.1.1.1. Solutions monosiloxaniques

Des solutions monosiloxaniques ont été préparées et filtrées pour les six siloxanes suivants : L2, L3, L4, L5, D4 et D5.

Le tableau 3-1 présente les flux de filtration et les rétentions observées à pressions croissantes lors de la filtration d'une solution de D4. On constate que le flux de filtration croît avec la pression appliquée, mais aucun impact de la pression opératoire n'est mis en évidence sur la rétention du D4. Dans tous les cas, celle-ci est totale.

Tableau 3-1 : Solution de D4 pur - Flux de perméat et rétentions observés selon la pression transmembranaire – [D4] = 380 mg.l⁻¹

Pression (bar)	Jv : Flux perméat (10 ⁻⁶ m ³ .m ⁻² .s ⁻¹)	COT _{perméat} (mgC/l)	Rétention du D4 (-)
4	0,9	0,3	1
8	1,7	0,25	1
14	2,7	0,22	1
20	3,9	0,18	1

Le tableau 3-2 reporte les rétentions observées pour les différents siloxanes pour une même pression appliquée. La masse molaire et la solubilité des composés sont aussi indiquées.

3 . Caractérisation de la filtration membranaire pour le traitement des effluents siloxaniques

Tableau 3-2 : Solutions monosiloxaniques - Flux de perméat et rétention obtenus selon les siloxanes - Pression 16 bar- [siloxane]=380 mg.l⁻¹

molécule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Jv (m ³ .m ⁻² .s ⁻¹)	Rétention (-)
L2	162	2,6.10 ⁻⁵	>0,98
L3	236	2,6.10 ⁻⁵	>0,99
L4	310	3,0.10 ⁻⁵	>0,99
L5	384	3,4.10 ⁻⁵	>0,99
D4	296	2,7.10 ⁻⁵	1

Aucune différence de rétention n'apparaît entre les siloxanes. La rétention est quasi-totale dans tous les cas. Seul le plus petit des siloxanes (L2) transfère en partie vers le perméat. Les autres siloxanes linéaires et le siloxane cyclique sont intégralement retenus quelle que soit leur masse molaire.

La solubilité des siloxanes est très faible (tableau 3-3), ainsi seule une faible fraction des siloxanes est dissoute dans l'eau. La majorité des siloxanes est contenue dans les gouttes en suspension dans l'eau. Les résultats montrent qu'une membrane de NF avec un seuil de coupure (400 g.mol⁻¹) proche de la masse molaire des composés ciblés retient efficacement ces composés qu'ils soient dans la phase dispersée ou dans la phase continue.

La concentration en siloxanes dans le perméat est faible mais supérieure à la solubilité théorique. Ainsi une part des siloxanes contenue dans la phase dispersée transfère à travers la membrane. L'aspect trouble, observée lors de l'examen visuel des échantillons de perméat, confirme la présence d'une émulsion au perméat.

On peut essayer de comparer la rétention des siloxanes en fonction de l'écart entre la rétention mesurée et la rétention qui serait obtenue dans l'hypothèse où la membrane ne retient pas les solutés présents dans la phase aqueuse. Dans cette hypothèse, la concentration dans le perméat serait égale à la solubilité. Le tableau 3-3 indique pour chaque siloxane sa solubilité théorique et la rétention qui serait obtenue en supposant que la concentration des siloxanes dans le perméat est égale à leur solubilité. On constate que les valeurs de rétention ainsi obtenues seraient supérieures à 99,7 % pour tous les composés. Par ailleurs, les concentrations dans le perméat seraient inférieures au seuil de quantification de la CPG (0,4 mg.l⁻¹) sauf pour le L2. On ne peut donc pas, avec les moyens analytiques disponibles, déceler les éventuelles variations de la rétention en fonction des conditions opératoires.

Tableau 3-3 Concentrations en siloxanes dans le perméat et rétention en faisant l'hypothèse que la rétention des molécules solubles en phase aqueuse est nulle – [siloxanes]_{initiale} = 380 mg.l⁻¹

Siloxanes	L2	L3	L4	L5	D4
Solubilité (mg.l ⁻¹)	0,931	0,0345	0,00674	0,00691	0,0562
R théorique (-)	>99,7 %	>99,7 %	>99,7 %	>99,7 %	>99,7 %

3.1.1.2. Mélange de siloxanes

Une série d'expériences a été réalisée en mélangeant, à concentration totale constante, un siloxane linéaire (L4) et un siloxane cyclique D4. Les deux composés ont une masse molaire proche (respectivement 310 et 296 g.mol⁻¹) [74]. Les résultats sont reportés dans le tableau 3-4. La rétention observée est totale pour les deux composés. Le caractère linéaire ou cyclique, qui modifie l'encombrement ou la capacité à se déformer des molécules, n'a pas d'influence sur la rétention. Là aussi les rétentions des deux composés et la rétention globale sont totales.

Tableau 3-4 : Mélange L4/D4 - Rétentions globale et spécifique (8bar)- [siloxanes totale]=380 mg.l⁻¹

Taux cycliques (%)	Jv (m ³ .m ⁻² .s ⁻¹)	Rétention D4 (-)	Rétention L4 (-)	Rétention globale (-)
20	1,63.10 ⁻⁴	>0.99	1	1
30	1,50.10 ⁻⁴	>0.99	>0.99	1
40	1,57.10 ⁻⁴	1	1	>0.99

3.1.2. Influence de la salinité

L'impact de la salinité a été étudié en filtrant des solutions de siloxanes contenant 2.5 à 15 % massique de NaCl.

3.1.2.1. Influence de la salinité sur la productivité du procédé.

Avant d'explorer l'impact sur la rétention de l'ajout de sel, il faut étudier l'éventuel impact sur la productivité du procédé, c'est-à-dire sur le flux de perméat. En conséquence, on peut s'attendre à ce que le flux de perméat soit modifié. Le flux de perméat a donc été déterminé expérimentalement pour des salinités entre 0 et 15% en NaCl. Les résultats sont présentés sur la figure 3-1. La relation linéaire entre pression transmembranaire et flux est conservée. Le flux de perméat décroît avec l'augmentation de la salinité. Ce comportement a déjà été observé dans d'autres études [75].

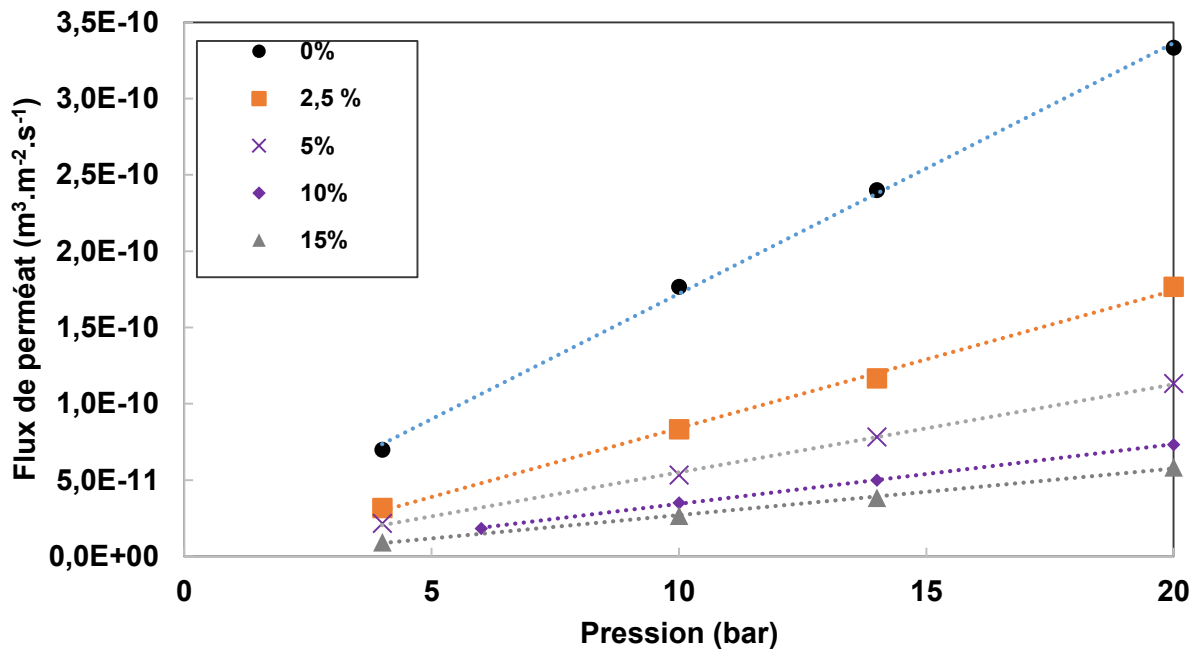


Figure 3-1 : Solution aqueuse de NaCl - Variation du flux de perméat en fonction de la pression pour une solution de NaCl- influence de la concentration massique en NaCl

Ces courbes suivent la loi exposée dans le chapitre 1. Cette loi relie le flux de perméat et la pression transmembranaire en tenant compte de la pression osmotique et de la résistance de la membrane par la relation suivante :

$$Jv = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu * R_m}$$

Équation 3-1

Avec ΔP : pression appliquée (bar), $\Delta \pi$: pression osmotique (bar), μ : viscosité (Bar.s⁻¹) et R_m : résistance hydraulique de la membrane (m.s⁻¹.bar⁻¹)

La figure 3-2 montre la variation du rapport $Jv/\Delta P$ en fonction de la salinité. La chute brusque pour les salinités modérées, faiblit quand les salinités deviennent très élevées. Le rapport tend asymptotiquement vers zéro. A l'approche de cette limite, le flux de perméat devient très faible.

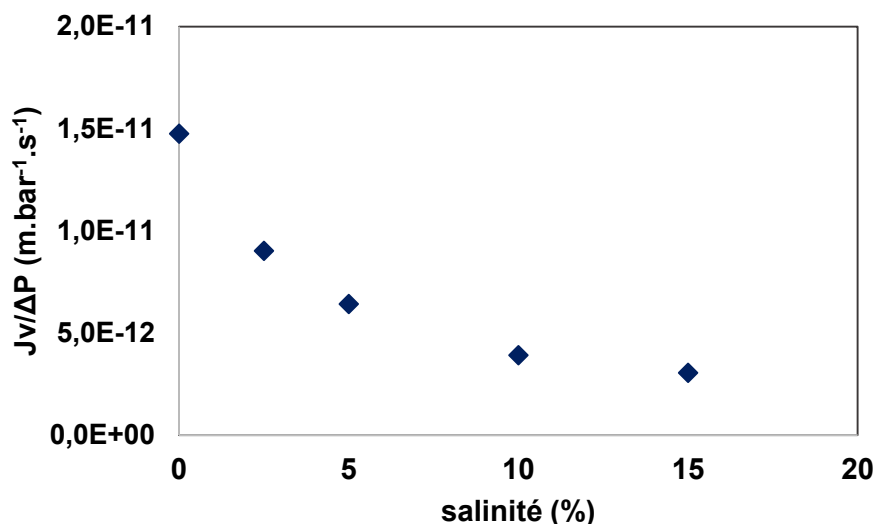


Figure 3-2 : Variation du rapport flux de filtration en fonction de la pression en fonction de la salinité

3.1.2.2. Impact sur la rétention des siloxanes

Plusieurs filtrations ont été réalisées pour des solutions de L4 à différentes salinités. Le tableau 3-5 compare les résultats obtenus pour 0 et 5 % de NaCl. Comme décrit dans la partie précédente, les flux de perméat présentent une diminution importante lors de l'ajout de sel. Il n'y a pas d'impact sur la rétention des siloxanes. La rétention reste totale.

Tableau 3-5 : Flux de perméat et rétention du L4 - solution à 0 et 5 % en NaCl – [D4]= 380 mg.l⁻¹

Pression (bar)	NaCl = 0%		NaCl = 5%	
	Flux de perméat (m ³ .m ⁻² .s ⁻¹)	R (-)	Flux de perméat (m ³ .m ⁻² .s ⁻¹)	R (-)
4	6,3.10 ⁻⁶	1	2,3.10 ⁻⁷	1
10	1,7.10 ⁻⁵	1	5,7.10 ⁻⁷	>0.99
14	2,5.10 ⁻⁵	1	7,7.10 ⁻⁷	>0.99
20	3,4.10 ⁻⁵	1	1,1.10 ⁻⁶	>0.99

3.1.3. Synthèse

Dans tous les cas évalués, les siloxanes seuls ou en mélange, la rétention des siloxanes est totale et indépendante du flux de perméat. La présence de sel réduit les débits de filtration mais n'a aucun impact mesurable sur la rétention des siloxanes.

Au terme de l'étude avec des solutions synthétiques, les résultats sont prometteurs. En effet, la nanofiltration semble une méthode efficace pour éliminer les siloxanes d'un effluent aqueux. Néanmoins, la question de la représentativité des effluents synthétiques par rapport à des effluents réels issus des usines se pose. De par leur faible solubilité, les siloxanes sont majoritairement dans la phase dispersée. Leur répartition entre les deux phases reste mal connue. Par ailleurs, l'émulsion, qu'il s'agisse de la taille des gouttes ou de la quantité de siloxanes en phase aqueuse (soluble), dépend étroitement des caractéristiques de la matrice (pH, sels, autres composés organiques...). Ces caractéristiques spécifiques à chaque effluent peuvent influencer les performances de nanofiltration. Par rapport à notre objectif d'évaluation de la NF, il apparaît que la complexité des effluents réels ne peut donc pas être représentée de façon satisfaisante par des solutions synthétiques. C'est pourquoi nous avons choisi, pour la suite de l'étude, de travailler avec des effluents « procédés internes » directement prélevés sur site industriel.

3.2. Nanofiltration des effluents « procédés internes »

3.2.1. Contexte & effluents

En accord avec les conclusions de la partie précédente, deux effluents ont été choisis, un effluent d'hydrolyse basique et un effluent d'hydrolyse acide, désignés par la suite comme effluents 1 et 2. Ils partagent des salinités élevées. La filtration est évaluée suivant deux critères : la réduction de la charge organique globale et l'évolution de la qualité du perméat vis-à-vis de siloxanes cibles (D4, L3OH).

Plusieurs effluents sont préparés à partir des deux effluents choisis, pour appréhender la robustesse du procédé. On évalue ainsi l'impact sur la filtration de la composition organique (dilution des effluents « bruts »), de la salinité ou du pH. Le tableau 3-6 liste les différents effluents préparés. Le tableau 3-7 présente la liste des essais réalisés. Les concentrations en sels des essais « influence de la salinité » correspondent aux concentrations après ajout de sel.

Tableau 3-6 : Rappel des caractéristiques chimiques des effluents fournis par le partenaire industriel avant modification

Nom de l'effluent – Point de rejet	Composition organique (mg.l ⁻¹)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	pH
Effluent 2 - Hydrolyse acide – Après neutralisation	COT = 250 D4 = 15.5	110	3-7
Effluent 1 - Hydrolyse basique	COT = 2500 D4 = 126	131.9	10

Tableau 3-7: Conditions utilisées pour étudier la nanofiltration de effluents procédés internes

Effluent	Paramètres étudiés	Gamme
Effluent 1	Influence de la composition ionique	Dilution 2: [CO ₃ ²⁻] = 0.1 - 0.2 - 0.3M Dilution 5 : [CO ₃ ²⁻] = 0.04 - 0.2 M
Effluent 1	Influence de la dilution	Facteur de dilution 1-2-5
Effluent 2	Influence du pH	pH = 3-5-7
Effluent 2 pH = 7	Influence de la dilution	Facteur de dilution : 1-2-5-10-25-50
Effluent 2 pH=7	Influence de la composition ionique	Dilution 5 : [NaCl] = 0.25 -1 - 1.3 M Dilution 2 : [NaCl] = 0.7 - 1.5 M

3.2.2. Influence du pH

3.2.2.1. Résultats

La neutralisation de l'effluent 2 est nécessaire pour préserver l'intégrité de la membrane. Mais le pH est aussi étudié comme un paramètre opératoire, dont les variations peuvent avoir un impact sur la filtration.

Trois pH ont été étudiés : 3, 5 et 7. Le COT moyen des effluents est de 250 mg.l⁻¹ et la concentration en D4 moyenne est de 15,5 mg.l⁻¹. La conductivité de l'effluent est de 115 mS.cm⁻¹.

La figure 3-3 présente les flux de filtration en fonction de la pression appliquée. La figure 3-4 représente l'abattement du COT en fonction de la pression appliquée pour

les trois pH évalués. La figure 3-5 présente les rétentions pour le D4 aux différents pH testés. Les résultats seront discutés dans la section suivante.

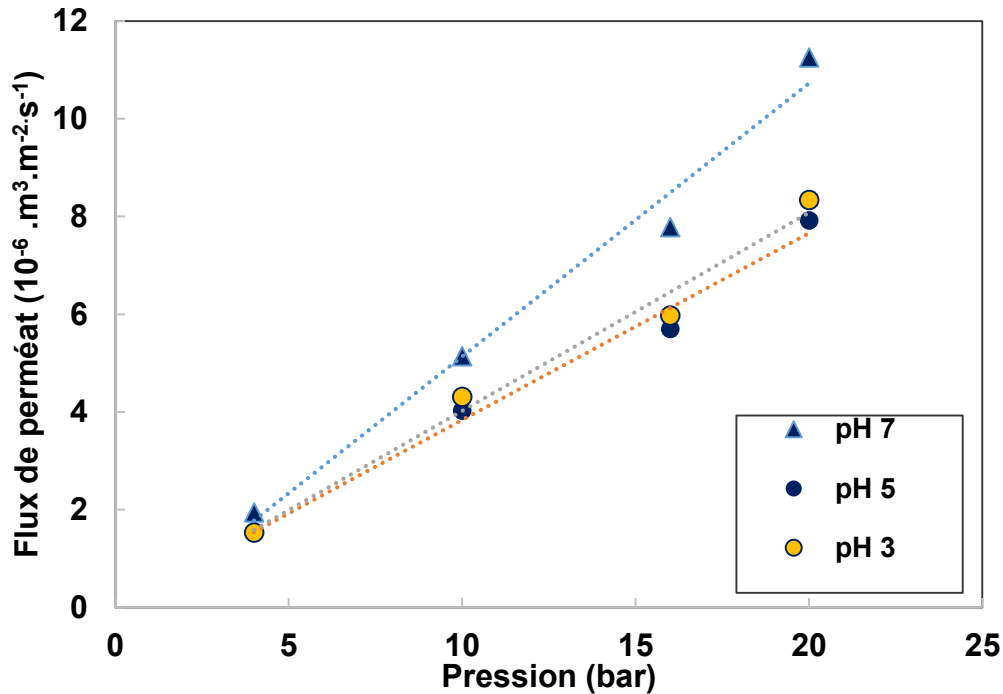


Figure 3-3: Effluent 2 - Flux de perméat en fonction de la pression pour les trois pH considérées

Les flux obtenus à pH 3 et 5 sont très proches mais nettement inférieurs à ceux obtenus à pH 7. L'augmentation du flux indique des modifications structurelles de la membrane ou des changements dans la composition de la solution. Le passage d'un milieu acide (pH 3/5) à un milieu neutre (pH 7), modifie les conditions de filtrations et la rétention des composés organiques (voir paragraphe suivant 3.2.2.2). En dépit de leurs proximités avec les flux à pH 3, les flux à pH 5 sont toujours légèrement inférieurs.

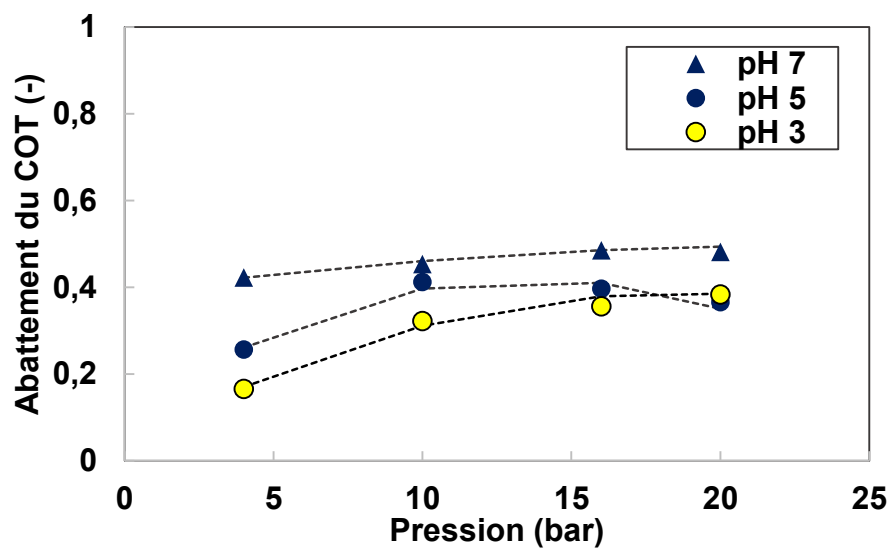


Figure 3-4 : Effluent 2 - Abattement COT en fonction de la pression - influence du pH

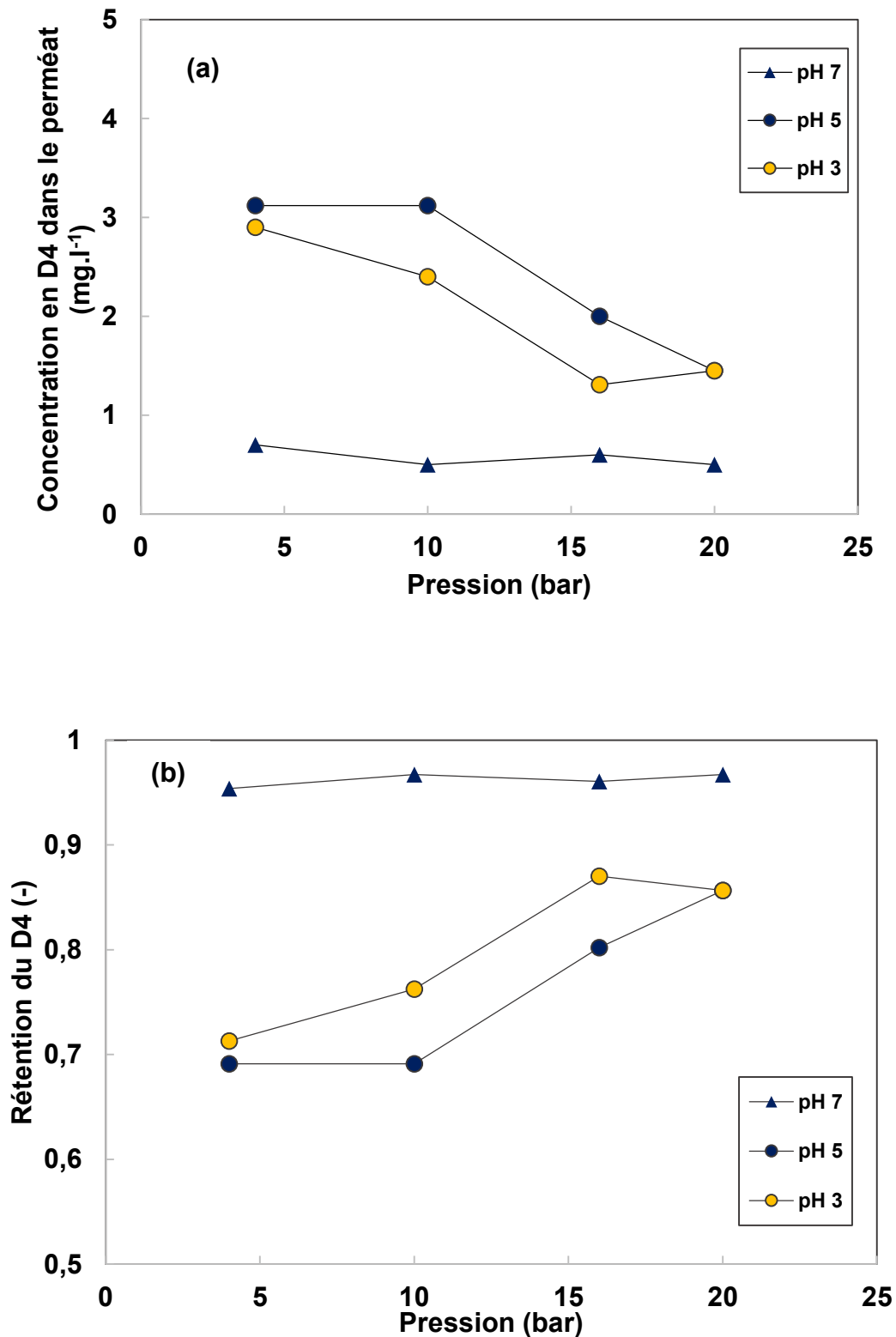


Figure 3-5: Effluent 2 à trois pH – Evolution de la concentration en D4 dans le perméat (a) et de la rétention (b) en fonction de la pression – Influence du pH

L'abattement en COT se situe selon la pression et le pH entre 16 et 45 %. Aucune relation simple n'apparaît entre le pH et l'abattement du COT. Néanmoins l'abattement

à pH 7 se place toujours au-dessus de l'abattement à pH 3 et 5. Les abattements à basse pression (4 bar) sont inférieurs aux autres abattements.

Si le COT caractérise la composition globale de l'effluent, l'étude s'attache aussi à suivre spécifiquement le D4. La rétention du D4 est très élevée à pH 7. Elle est comprise entre 90 et 95 %. La rétention du D4 à pH 5 est inférieure ou égale à celle du pH 3. Les rétentions en milieu acide s'établissent entre 70 et 85 %. A pH 7, les concentrations résiduelles en D4 dans le perméat sont entre 0.5 et 0.7 mg.l⁻¹ et entre 1 et 3 mg.l⁻¹ à pH 3 et 5.

La proportion de D4 représente 2.2 % du COT dans l'effluent 2. Cette proportion est significativement plus faible dans le perméat de nanofiltration. Elle est de 0.3 à 0.7% à pH 3 et 5 et de 0.15 % à pH 7.

3.2.2.2. Discussion

L'augmentation du pH a un double impact sur la filtration : on observe une augmentation du flux de perméat et une augmentation des rétentions/abattements. Des études antérieures portant sur la nanofiltration de solutions à pH variable peuvent apporter des éléments pour comprendre les résultats de notre étude.

Le point isoélectrique de la membrane NF45 est proche de 5,1 [20]. Dans notre étude, les flux pour les filtrations à un pH inférieur au point isoélectrique (pH 3 et 5) sont nettement inférieurs aux flux pour la filtration au-dessus du point isoélectrique (pH 7). Les membranes de la gamme NF ont une couche active en polyamide qui possède des groupes carboxyliques et amines [76]. Au-dessus du point isoélectrique, les groupes carboxyliques et amines sont dissociés, la membrane est alors chargée négativement. Il en résulte un accroissement de l'hydrophilie de la membrane [76]. Une plus grande hydrophilie réduit la résistance au transfert de l'eau à travers la membrane entraînant une augmentation du flux [77]. Ainsi l'augmentation du flux quand le pH dépasse le point isoélectrique peut être reliée à une augmentation de l'hydrophilie de la membrane.

L'influence du pH sur la réduction du carbone organique dissous a déjà été observée pour diverses membranes de nanofiltration dont la membrane NF45 [78], utilisée dans notre étude. Les résultats montrent systématiquement une rétention plus forte pour un pH neutre par rapport au pH acide. Des expériences de nanofiltration de solutions contenant des solutés organiques (phenol, resorcinol) réalisées avec des membranes NF90 et NF 270 (même fabricant que NF45) pour des pH entre 2 et 10, ont également montré que la rétention augmente avec le pH.

L'augmentation de la rétention a été principalement attribuée à des modifications dans la couche sélective de la membrane : l'augmentation de la charge de la surface membranaire entraîne des interactions (et donc une rétention) plus importantes avec les composés dissociés [79]. Les siloxanes n'ont pas de forme dissociée mais des changements dans la charge de la surface membranaire peuvent avoir d'autres conséquences. Ainsi à pH 7, on a vu dans le paragraphe précédent que la membrane est plus hydrophile ce qui augmente la barrière chimique opposée aux composés hydrophobes comme les siloxanes [80] [81]. Cette propriété peut expliquer l'augmentation de la rétention constatée pour D4 à pH neutre.

Selon la courbe de la figure 1-10, l'augmentation du flux devrait entraîner une diminution de la rétention. Les effets la hausse de la barrière hydrophile, décrit dans le paragraphe précédent, sont suffisamment importants pour provoquer l'effet inverse : une hausse de la rétention des composés hydrophobes. Les effets du changement de pH sur le flux et la rétention sont indépendants même s'ils ont la même origine.

Des variations dans la composition du mélange à filtrer ne sont pas à exclure. En effet, même si le COT reste le même quel que soit le pH, certains petits siloxanes peuvent se réarranger pour donner des espèces à chaîne Si-O plus longue [9]. Les molécules formées, de plus grand poids moléculaires, seront donc plus retenues.

3.2.3. Influence de la dilution

A partir des effluents 1 et 2, des solutions diluées ont été préparées. L'objectif est d'évaluer la robustesse du procédé de filtration. Le tableau 3-8 indique les gammes de composition obtenues pour les deux effluents.

Tableau 3-8 : Composition des effluents filtrés - gamme de COT, D4 et conductivité selon le niveau de dilution

Effluent	Dilution	COT (mg.l ⁻¹)	[D4] (mg.l ⁻¹)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	pH
1	1-5	2500-500	120-24	132-24	10
2	1-50	250-5	15.5-0,3	110-2	7

3.2.3.1. Effluent 1 : Hydrolyse basique.

Des solutions diluées 1,2 et 5 fois ont été préparées à partir de l'effluent 1 brut puis filtrées. La figure 3-6 montre l'évolution du flux de perméat en fonction de la pression pour les différentes dilutions.

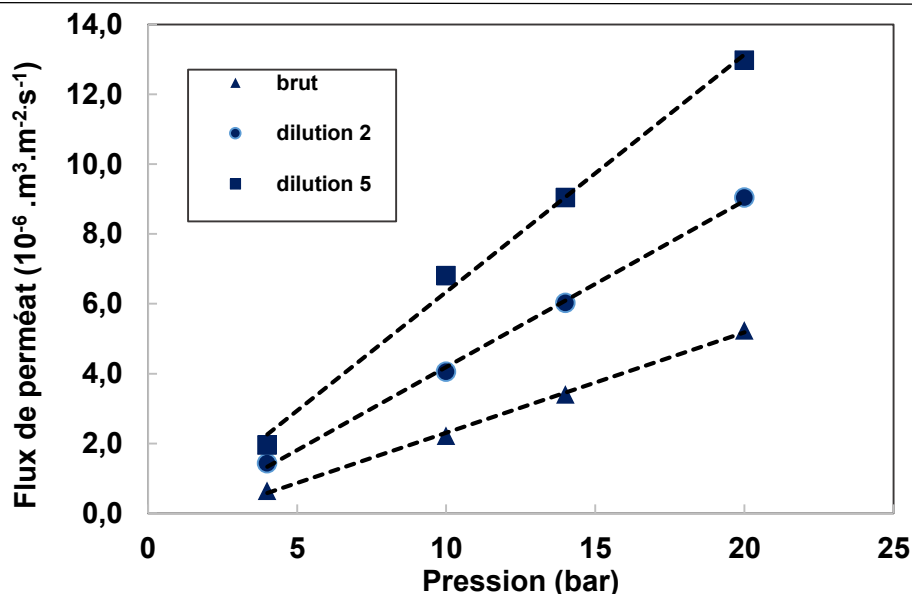


Figure 3-6: Effluent 1 - Evolution du flux de perméat en fonction de la pression appliquée à dilution croissante

A pression égale, plus la solution est diluée, plus le flux de perméat est important. La dilution réduit la salinité de la solution ce qui réduit la contre pression osmotique. La dilution réduit aussi la fraction dispersée des siloxanes. Il a été montré qu'une diminution de la fraction dispersée entraîne une diminution de la viscosité [82]. Ces deux phénomènes (diminution de la pression osmotique et de la viscosité) sont favorables, à l'augmentation du flux. Ces résultats sont cohérents avec ceux de la partie 3.1.2.

Les figures 3-7 et 3-8 présentent respectivement le COT dans le perméat et l'abattement en COT en fonction de la pression selon la dilution.

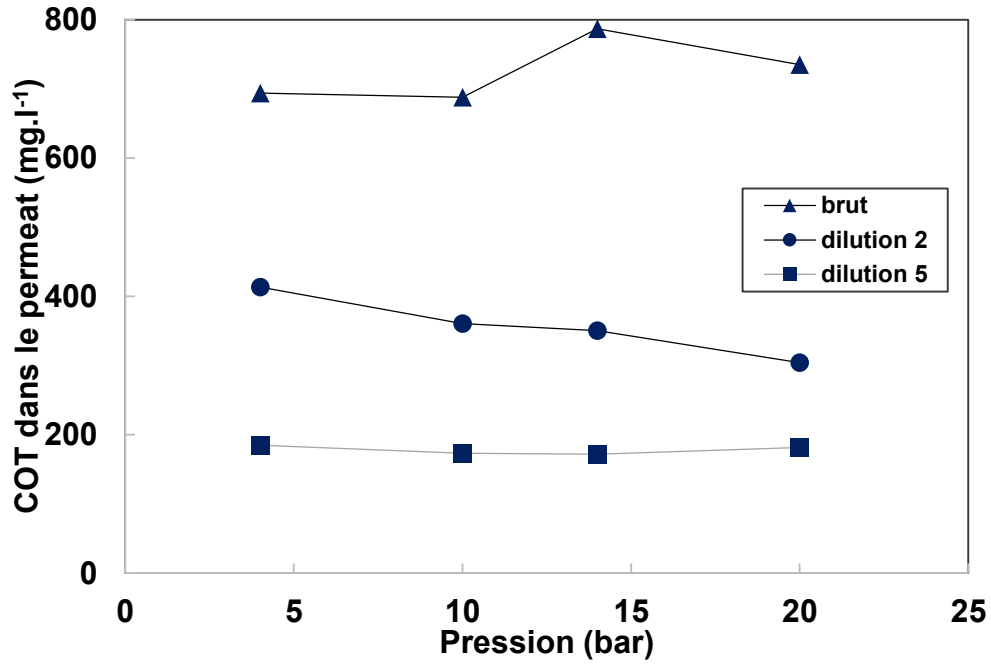


Figure 3-7 Effluent 1 - COT dans le perméat en fonction de la pression à dilution croissante

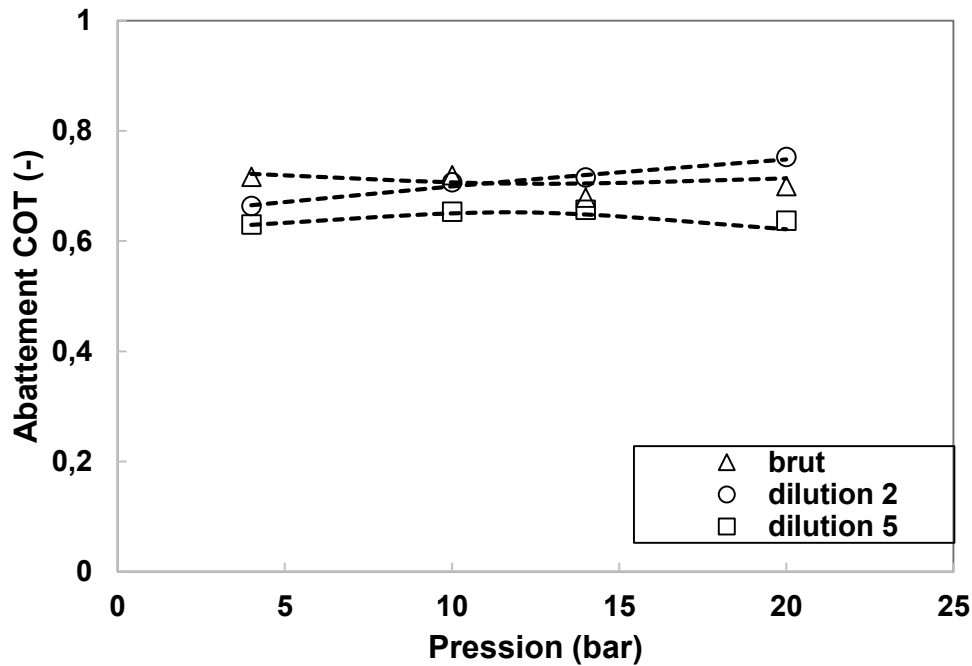


Figure 3-8: Effluent 1 - Rendement d'épuration en COT en fonction de la pression à dilution croissante

Aucune tendance ne se dégage concernant la variation du COT dans le perméat en fonction de la pression pour une dilution donnée. Les écarts n'excèdent pas 3%. Par ailleurs, on observe que la concentration en COT dans le perméat diminue lorsque la

dilution augmente. L'abattement en COT (figure 3-8) est quasi identique pour les effluents brut et dilué 2 fois. L'écart de 3% n'est pas supérieur aux écarts dus au manipulations ou aux incertitudes d'analyses qui peuvent apparaitre d'une filtration à l'autre. Ainsi, la concentration en COT dans le perméat est proportionnelle à celle dans l'alimentation. Ce n'est plus le cas pour l'effluent dilué 5 fois, pour lequel l'abattement en COT est significativement plus faible (65% contre 70 % à 10 bar par exemple). La

dilution permet cependant d'améliorer le traitement malgré la diminution de l'abattement, la concentration en COT dans le perméat étant plus faible.

Les figures 3-9 et 3-10 présentent successivement la concentration en D4 dans le perméat et la rétention correspondante.

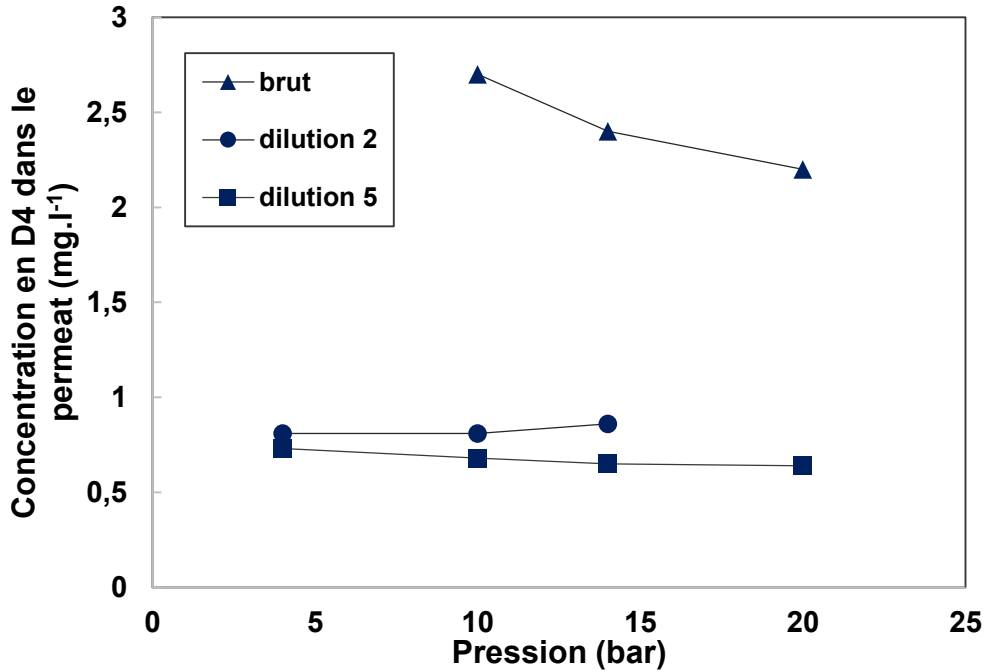


Figure 3-9 : Effluent 1 - Concentration en D4 dans le perméat en fonction de la pression à dilution croissante

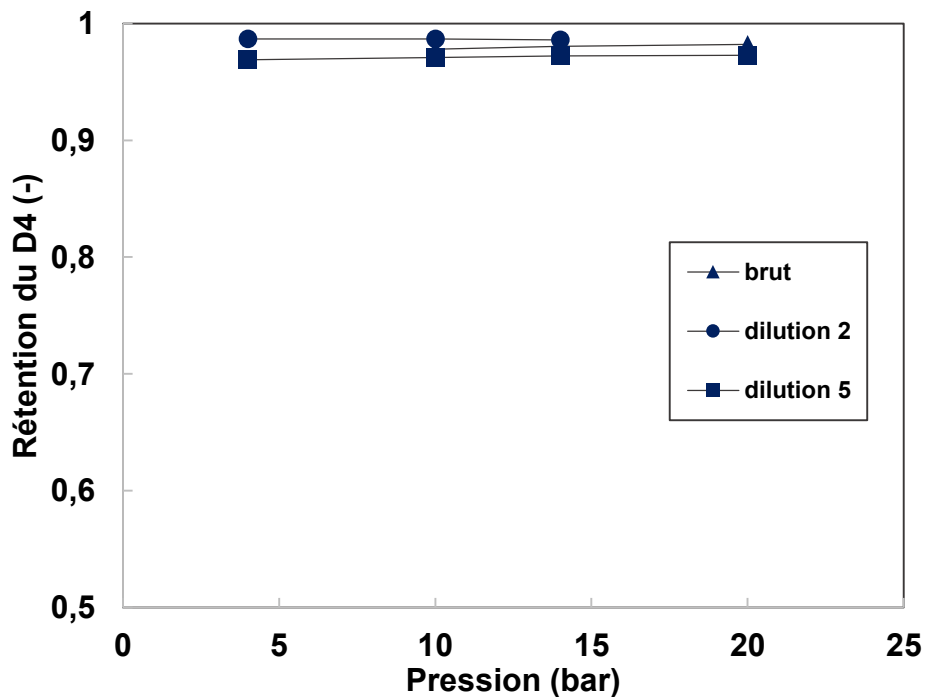


Figure 3-10: Effluent 1 - Rétention du D4 en fonction de la pression à dilution croissante

3 . Caractérisation de la filtration membranaire pour le traitement des effluents siloxaniques

Les résultats montrent que la concentration résiduaire en D4 dans le perméat diminue quand la dilution augmente (figure 3-9) quelle que soit la pression appliquée. Mais cette diminution n'est pas proportionnelle au facteur de dilution. En effet, à dilution 2, la concentration résiduaire en D4 est de 0.8 mg.l⁻¹. Alors que pour la dilution 5, elle est de 0,6 mg.l⁻¹. Dans tous les cas la rétention est élevée (figure 3-10), elle est comprise entre 97 et 98.5%.

On peut également suivre la proportion de D4 dans le COT au cours du traitement. Le tableau 3-9 indique la part de COT dans le perméat apportée par le D4. Cette proportion, égale à 1,7% dans l'effluent, est 10 à 15 fois plus faible dans le perméat. Ces résultats montrent que la nanofiltration est sélective par rapport au D4.

Tableau 3-9 : Part de COT apportée par D4 dans le perméat – Part dans le COT initial = 1.7 %

Facteur de dilution	Part de D4 dans le COT du perméat
1	0,16%
2	0,11%
5	0,17%

Le D4 n'est pas la seule molécule ciblée par l'étude. Les siloxanes linéaires de 3 à 6 motifs sont aussi identifiés et suivis en CPG. La figure 3-11 compare les rétentions observées pour le D4 et le L3OH. La rétention des siloxanes L4OH, L5OH et L6OH est totale, les spectres CPG des perméats ne présentent aucun pic aux temps de rétention correspondant à ces trois molécules, ces résultats ne sont pas présentés graphiquement.

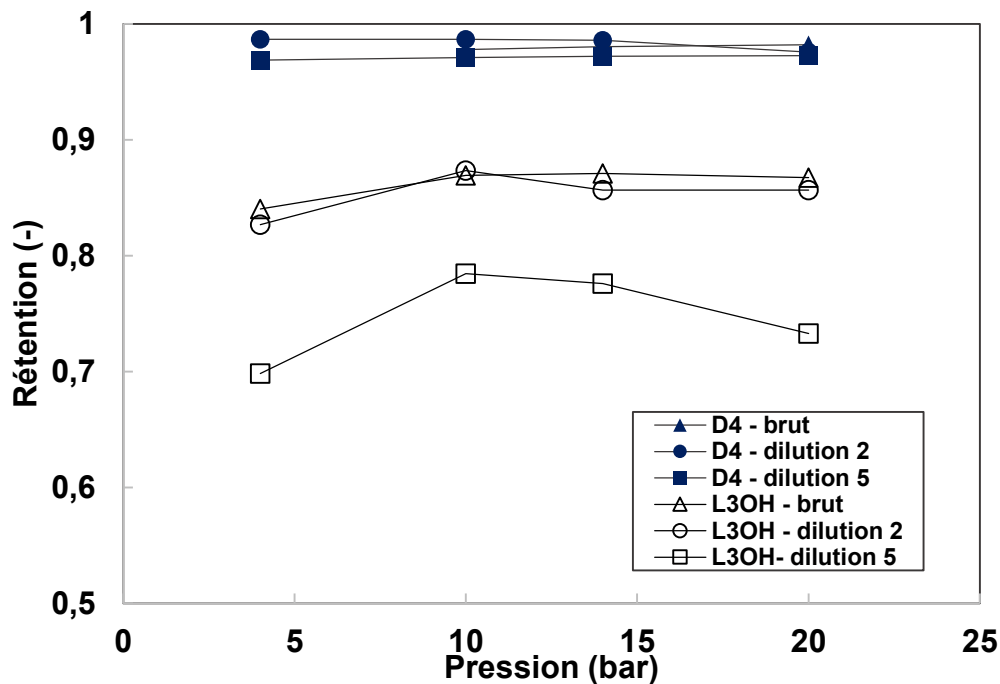


Figure 3-11: Effluent 1 - Comparaison des rétentions observées pour le D4 et le L3OH en fonction de la pression

On observe que la rétention du L3OH (entre 75 et 85 %) est nettement inférieure à celle du D4 (97-98%), malgré des masses molaires proches (respectivement 310 et 296 g/mol). Elle est également plus sensible à la dilution. La rétention et la pression semblent globalement indépendantes l'une de l'autre. Seules les rétentions en L3OH à 4 bar (pour chaque facteur de dilution) sont inférieures aux rétentions pour les autres pressions. On a vu dans l'état de l'art (figure 1-11), qu'à faible débit (donc a fortiori à basse pression) la rétention augmente avec le flux puis atteint un palier. Les résultats de la figure 3-11 sont cohérents avec cette propriété.

Diverses hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer cette différence de comportement entre le D4 et le L3OH. D'une part, le L3OH est une molécule linéaire, alors que le D4 est une molécule cyclique, a priori moins susceptible de déformation que le L3OH. D'autre part, le L3OH est porteur d'un groupement -OH qui lui confère une solubilité dans l'eau supérieure à celle du D4. A concentration totale fixée, une plus grande solubilité signifie une concentration en phase aqueuse plus importante et potentiellement une concentration plus élevée dans le perméat et donc une rétention plus faible du L3OH. Enfin, concernant la sensibilité à la dilution, on peut supposer que la rétention du L3OH étant plus faible (80 % en moyenne), elle soit plus sensible aux variations de conditions opératoires comme la dilution ou la pression [83].

La rétention du L3OH diminue progressivement avec la dilution. Pour L3OH, la décroissance est modérée à dilution 2 comme pour le COT. Mais elle s'amplifie à dilution 5 (10% contre 2%). Pour D4 l'influence de la dilution est moins évident, bien que la rétention en D4 de l'effluent dilué 5 soit systématiquement inférieure aux deux autres effluents. Qu'il s'agisse de l'abattement en COT ou des rétentions spécifiques (D4 et L3OH), il semble qu'il faille un changement suffisamment important de la composition de l'effluent (c'est-à-dire un niveau de dilution minimum) pour que les propriétés de rétention soient modifiées.

On s'intéresse également à la concentration en ions carbonates entre l'alimentation et le perméat. La figure 3-12 montre la variation de la rétention des carbonates en fonction de la pression pour les 3 dilutions considérées. On constate que la rétention varie peu avec la pression. Elle est comprise entre 90 et 94%. Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature pour la rétention des ions divalents [75]. Par exemple, la rétention des ions sulfates est de 95-96 % dans l'étude de Perez-Gonzales et al [75].

La rétention des carbonates est faiblement impactée par la dilution. Néanmoins les rétentions observées pour la dilution 5 sont inférieures à celle obtenues aux dilutions plus faibles. On retrouve ici l'existence d'un niveau minimal de dilution nécessaire pour détecter un impact sur la rétention.

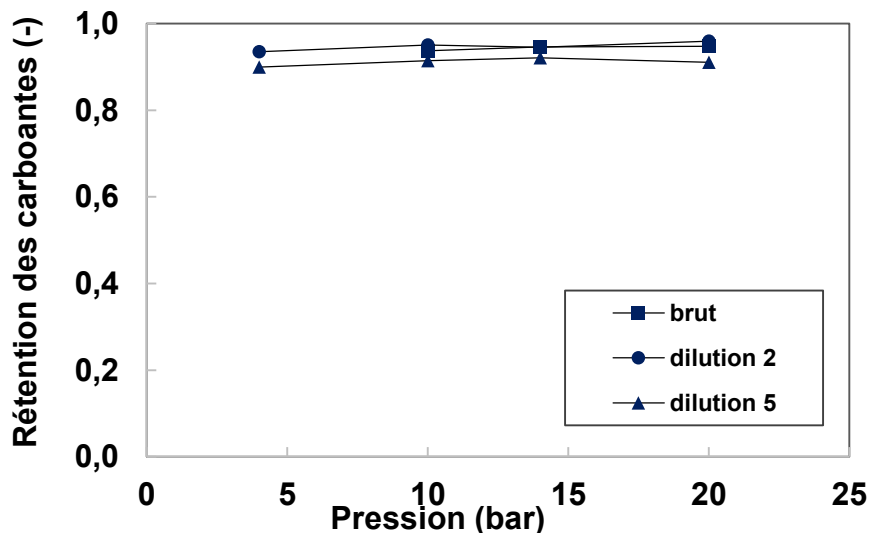


Figure 3-12: Effluent 1 – Evolution de la rétention des ions carbonates en fonction de la pression selon la dilution

3.2.3.2. Effluent 2 : Hydrolyse acide

L'impact de la dilution sur la rétention est aussi exploré pour l'effluent 2. L'ampleur de la diminution de la rétention est liée au niveau de dilution. Dans cette partie, la dilution est portée jusqu'à un facteur 50. En parcourant une gamme de dilution élargie, on cherche à caractériser l'impact de ce paramètre. On cherche à atteindre des concentrations dans le perméat inférieure à la solubilité.

Les flux enregistrés dans la gamme de pression de 4 à 20 bar varient fortement entre l'effluent brut et la dilution 50. Les filtrations sont donc comparées à flux constant pour s'affranchir d'un éventuel impact du flux.

Les essais ont été réalisés avec un effluent préparé à partir de l'effluent 2 neutralisé (pH 7). Le pH 7 a été choisie pour les expériences à dilution variable car ce pH correspond à la réduction la plus importante de la charge organique et de la concentration en D4 (voir partie 3.2.2).

La figure 3-13 présente l'abattement en COT en fonction du facteur de dilution pour les deux flux de filtration considérés.

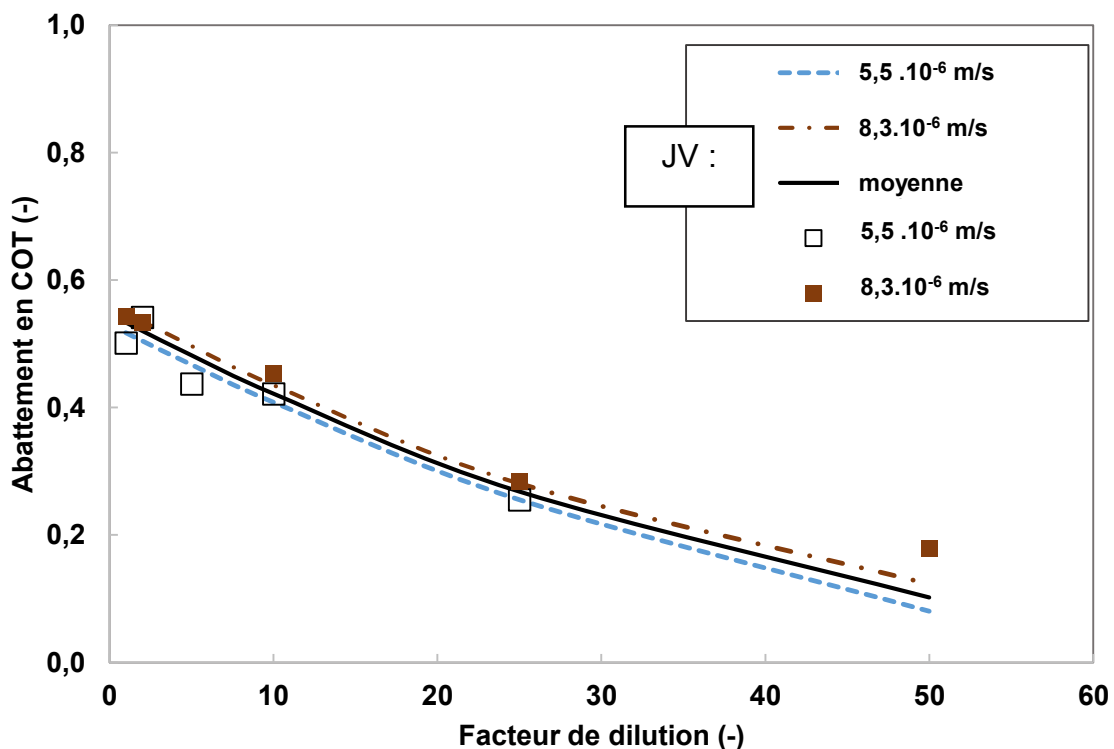


Figure 3-13 : Effluent 2 pH 7- Abattement du COT à flux de filtration constant et dilution croissante – données expérimentales (carré) et courbes « lissées » (trait pointillé) nota : dilution 1 = effluent non dilué

Au vu de la précision de la mesure du COT, les écarts entre les courbes obtenues pour les deux flux ne sont pas significatifs. On peut donc considérer que l'abattement est

indépendant du flux. Lorsque la dilution augmente, l'abattement en COT diminue, de 52% à 10% en moyenne lorsque l'alimentation passe de l'effluent brut à un effluent dilué 50 fois.

La figure 3-14 représente le COT dans le perméat en fonction du niveau de dilution.

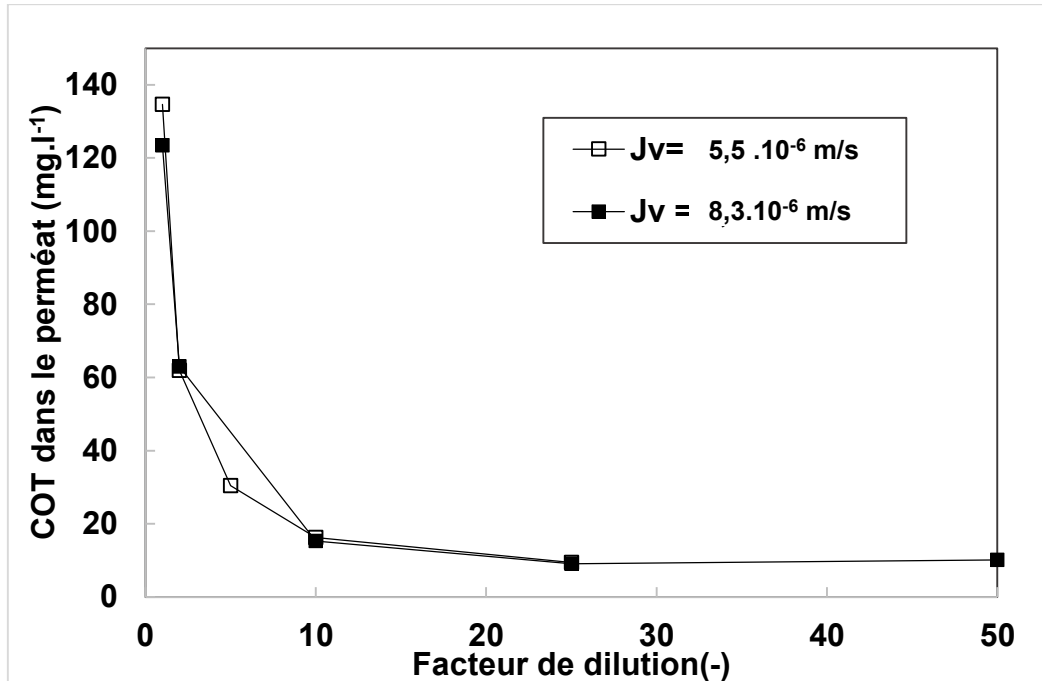


Figure 3-14: Effluent 2 pH 7– COT dans le perméat à flux de filtration constant et dilution croissante – nota : dilution 1 = effluent brut

On observe que la concentration dans le perméat diminue avec l'augmentation de la dilution. Malgré la diminution de l'abattement constatée quand la dilution augmente (figure 3-13), la qualité du filtrat est donc améliorée lorsque l'effluent est dilué avant filtration.

Comme pour l'effluent 1, la rétention spécifique en D4 est mesurée. Les résultats sont présentés sur la figure 3-15. Seuls les résultats pour les effluents brut et dilué 2 fois sont présentés. La concentration en D4 dans l'effluent est d'environ 15 mg.l⁻¹. Par ailleurs, la rétention en D4 est très élevée. Ainsi, pour des dilutions supérieures à 2, la concentration dans le perméat est trop faible pour être détectée.

On observe que la rétention du D4 est indépendante de la dilution. Ainsi, la concentration en D4 dans le perméat diminue avec le facteur de dilution. Comme pour le COT, la dilution permet donc d'améliorer la qualité du perméat en D4. La rétention semble diminuer quand le flux augmente. Cette observation est contradictoire avec les résultats pour l'autre effluent ou pour le COT. Pour l'effluent 1, dans la même gamme de flux, la rétention du D4 est indépendante du flux. Néanmoins l'influence du flux reste

faible. L'écart est de seulement 3 % entre les valeurs des rétentions à $5,5 \cdot 10^{-6}$ et $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

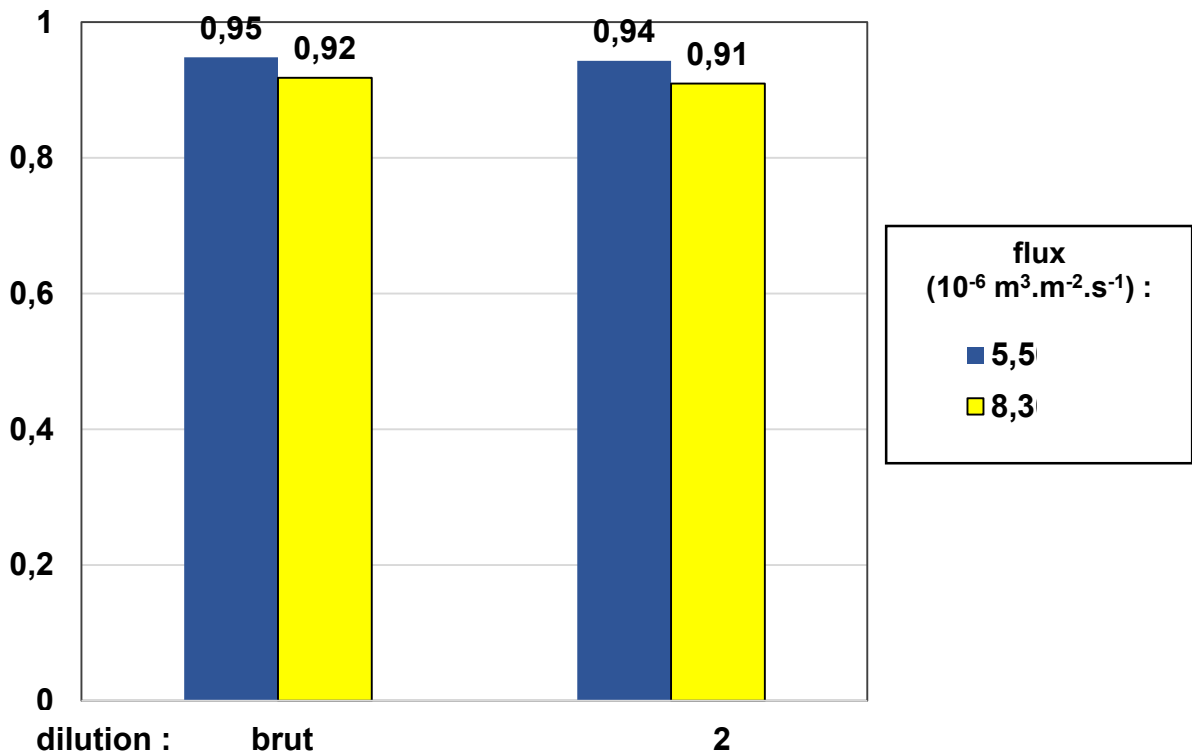


Figure 3-15: Effluent 2 pH 7 - Rétention du D4 à flux de perméat constant et dilution croissante selon le flux

Le tableau 3-10 compare la part de COT apportée par le D4 dans l'alimentation et dans le perméat. La part de D4 dans l'effluent est divisée d'un facteur compris entre 5 et 10 lors de la nanofiltration. La plus faible rétention du D4 à $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un abattement du COT équivalent entraîne une plus grande part de D4 dans le COT du perméat. Néanmoins, l'écart reste faible (0,06 % maximum). La nanofiltration demeure sélective par rapport au D4 comme pour l'effluent 1. La sélectivité semble diminuer quand la dilution augmente, c'est-à-dire quand la concentration en D4 dans l'alimentation diminue.

Tableau 3-10: Effluent 2 pH 7 - Part de D4 dans le COT dans l'alimentation et le perméat

	Alimentation	Flux de perméat ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) = $5,5 \cdot 10^{-6}$	Flux de perméat ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) = $8,3 \cdot 10^{-6}$
Facteur de dilution	Part D4 dans COT (%) - Alimentation	Part D4 dans COT (%) - Perméat	Part D4 dans COT (%) - Perméat

1	2,2	0,19	0,25
2	2,2	0,33	0,38

La figure 3-16 représente la rétention du NaCl en fonction du facteur de dilution.

On observe que, pour une salinité donnée, le flux de filtration n'a pas d'influence sur la rétention. Par contre, la rétention des sels augmente significativement avec le facteur de dilution, c'est-à-dire quand la concentration en sels dans l'alimentation diminue. Elle augmente de 20% pour l'effluent brut à plus de 60% lorsque qu'il est dilué 50 fois. Cette augmentation de la rétention des sels quand la concentration diminue est conforme aux résultats trouvés dans la littérature [20] [32].

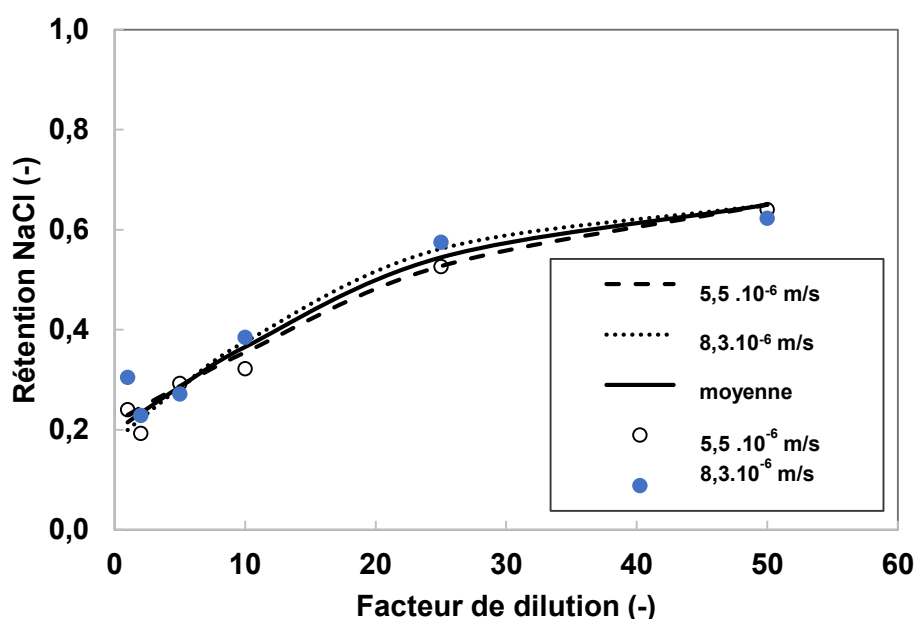


Figure 3-16: Effluent 2 pH 7 - Evolution de la rétention en NaCl en fonction de la dilution

3.2.3.3. Discussion

Rétention des composés organiques

Les résultats montrent que la dilution provoque une baisse de la rétention en matière organique, que ce soit pour le COT ou le D4. Il est difficile de conclure sur l'origine de cette diminution, la composition de la fraction organique n'étant pas suffisamment connue. Plusieurs pistes peuvent cependant être avancées pour expliquer l'effet de la dilution sur les performances de la nanofiltration. Les effets sur l'émulsion attribuables à la dilution peuvent se séparer en deux catégories : certains phénomènes agissent sur les gouttes (réduction de la taille des gouttes et transfert des siloxanes de la phase

dispersée vers la phase continue) et d'autres sur les siloxanes solubilisés (diminution de la viscosité, augmentation de la solubilité).

On relève des concentrations en D4 dans le perméat supérieures à sa solubilité théorique, estimée à $55 \mu\text{g.l}^{-1}$ [74]. Les concentrations mesurées dans le perméat peuvent être 10 à 20 fois supérieures à cette valeur. De plus, l'examen visuel, après agitation, des échantillons de perméat montre l'existence d'une émulsion. Une étude consacrée à l'ultrafiltration et la nanofiltration d'émulsion suggère qu'une partie des gouttes peut transférer vers le perméat par déformation [44]. Or, la structure poreuse des membranes de NF rend peu probable la pénétration de gouttes.

Néanmoins, des travaux sur le comportement des émulsions en MF ont montré que des gouttes plus grosses que la taille des pores peuvent être observées dans le perméat [43]. Lors des filtrations, sous l'effet des hautes pressions (jusqu'à 20 bar) et des interactions avec la membrane, les ruptures de gouttes à l'entrée des pores de la membrane peuvent être plus nombreuses. Ainsi, la quantité de siloxanes issue de la phase dispersée transférant à travers la membrane augmente. Il y a ensuite reformation d'une émulsion dans le perméat.

Certaines publications suggèrent que l'importance de ce transfert dépend de la distribution de taille de gouttes. Il a été montré que la pression critique à partir de laquelle les gouttes d'une taille donnée entrent dans les pores des membranes de microfiltration diminue lorsque la taille des gouttes diminue [43]. On peut faire l'hypothèse que des gouttes plus petites seront plus sensibles à la démixtion. Or la dilution modifie la distribution de taille des gouttes. Il va y avoir plus de petites gouttes [82]. Ainsi, la dilution peut favoriser le transfert des siloxanes contenus dans les gouttes vers le perméat, et entraîner une diminution de la rétention.

La fraction dispersée diminue lors de la dilution. Ce qui réduit la viscosité de la solution [82]. La diminution de la viscosité, en réduisant les interactions entre solutés, favorise aussi leur transfert [32].

La rétention est calculée en considérant les concentrations totales dans l'alimentation et le perméat sans distinguer phases continue et dispersée. Le partage des siloxanes dans les deux phases de l'émulsion peut être une piste pour expliquer les variations de rétention. Sous l'effet de la dilution, la composition de la phase continue peut changer. Ainsi une étude antérieure a montré que la solubilité de plusieurs composés organiques (dont le DMDS, diméthyle disulfure, hydrophobe) augmente quand la salinité diminue [46]. La dilution, qui provoque une diminution de la salinité, favorise donc la solubilisation des siloxanes. Leur concentration en phase aqueuse augmente

donc. Si la rétention de la phase aqueuse reste constante, la quantité de siloxanes qui transfère à travers la membrane augmente.

La dilution entraîne une diminution de la taille des gouttes, une diminution de la viscosité de la solution et une augmentation de la solubilité des composés organiques. Ces phénomènes pourraient participer à l'augmentation du transfert observé dans la présente étude

Rétention des sels

Le point isoélectrique de la membrane est proche de pH 5 (donnée constructeur). Dans les conditions de filtrations qui ont été étudiées (pH 7), on est au-dessus du point isoélectrique, la membrane est donc chargée négativement. Il peut donc y avoir des interactions entre les espèces chargées (ions) et la membrane. La rétention des espèces chargées dépend de la combinaison d'effets stériques (liés à la taille) et électrostatiques (liée à la charge).

A faible concentration ionique, les interactions électrostatiques entre les ions et la membrane dominent. Il en résulte une rétention élevée. Quand la concentration saline augmente, il se produit en effet d'écrantage. Les interactions ions/membrane s'affaiblissent. La rétention est alors fixée par les effets stériques [20] [84]. Cet équilibre entre effet électrostatique et stérique explique la variation de la rétention d'un sel de petite taille comme NaCl avec la concentration. A contrario, on constate que la rétention des ions carbonates est faiblement dépendante de la concentration. En effet, dans nos conditions, la rétention des carbonates est principalement contrôlée par les effets stériques.

La rétention des ions carbonates est supérieure à celle des chlorures. Ce n'est pas surprenant car les carbonates ont un poids moléculaire plus élevé que les ions chlorures (60 g.mol^{-1} contre $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$). De plus, le nombre d'hydratation des carbonates (7.1) est supérieur à celui des chlorures (3.9) [85]. Les ions carbonates vont interagir avec plus de molécules d'eau. En conséquence les ions carbonates vont présenter un volume apparent supérieur à celui des chlorures ce qui entraîne une plus forte rétention par effet stérique.

3.2.4. Influence de la salinité

Les deux effluents présentent une salinité élevée. L'effluent 1 se caractérise par une conductivité de 130 mS.cm^{-1} (plus de deux fois l'eau de mer), tandis que la conductivité de l'effluent 2 à pH 7 est de 110 mS.cm^{-1} . Des études antérieures ont montré un impact sensible de la salinité sur la rétention des molécules organiques [27] [30].

Les expériences réalisées dans la partie (3.2.3) ne permettent pas de distinguer les effets des variations de salinité ou de concentration des solutés organiques sur la filtration. En effet, la dilution réduit indifféremment la concentration ionique et la charge organique. Afin d'évaluer l'influence de la salinité sur la qualité de la filtration, des filtrations sont effectuées avec des effluents de composition organique donnée en faisant varier la salinité par ajout de sel.

Pour évaluer l'impact de la salinité sur la filtration de l'effluent, on fait varier la salinité des solutions en ajoutant les sels identifiés lors de la caractérisation des effluents (chapitre 2). Dans l'effluent 1, la concentration en carbonates est modifiée par ajout d' NaHCO_3 . Pour l'effluent 2, la salinité est ajustée en ajoutant du NaCl .

Les tableaux 3-11 et 3-12 présentent les caractéristiques des effluents préparés respectivement à partir des effluents 1 et 2.

Tableau 3-11: Solutions préparées à partir de l'effluent 1 dilué 2 ou 5 fois - sel ajouté : HNaCO_3

Dilution	COT (mg.l^{-1})	D4 (mg.l^{-1})	CO_3^{2-} (mol.l^{-1})	pH
2	1250	61	0,1-0,3	10
5	500	24	0,04-0,2	10

Tableau 3-12 : Solutions préparées à partir de l'effluent 2 dilué 2 ou 5 fois - sel ajouté : NaCl

Dilution	COT (mg.l^{-1})	D4 (mg.l^{-1})	$[\text{NaCl}]$ (mol.l^{-1})	pH
2	125	7.8	0,75-1,5	7
5	50	3.1	0,25-1,3	7

3.2.4.1. Effluent 1 : Hydrolyse basique

Cette sous partie est consacrée à l'influence de la salinité sur la filtration d'un effluent d'hydrolyse basique. Pour cela, des solutions avec trois salinités différentes ont été préparées à partir de l'effluent 1 dilué deux fois.

Effluent 1 dilué 2 fois : impact du sel

Les graphiques de la figure 3-17 présentent successivement l'abattement en COT et le COT mesuré dans le perméat pour les trois salinités et un COT constant (1250 mg/l).

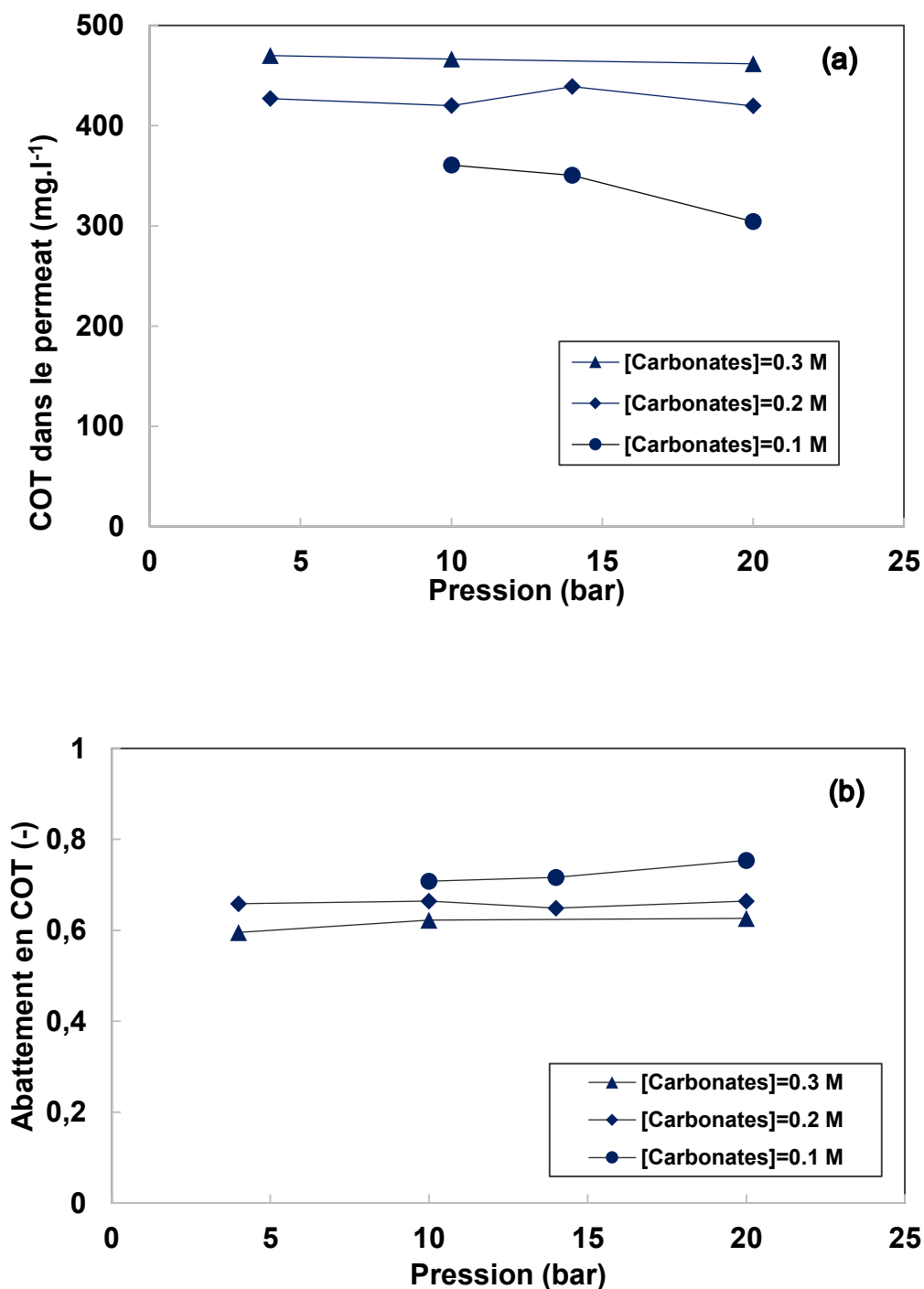


Figure 3-17: Effluent 1 (dilution 2)- Evolution de l'abattement en COT (a) et COT dans le perméat (b) en fonction de la pression à salinité croissante

On confirme que l'abattement en COT varie très peu avec la pression. On observe par ailleurs qu'il diminue lorsque la salinité augmente. La multiplication par deux de la salinité, de 0.1 à 0.2 mol.l⁻¹, fait diminuer l'abattement en COT de 75% à 65%. L'augmentation de la salinité de 0,2 à 0,3 mol.l⁻¹ continue de faire diminuer l'abattement mais de façon moins importante. La composition organique de

l'alimentation étant maintenue constante, la diminution de l'abattement signifie une augmentation du COT dans le perméat (figure 3-17(a)).

La figure 3-18 présente la concentration résiduaire puis la rétention en D4 dans le perméat. La figure 3-19 compare les rétentions obtenues pour D4 et L3OH aux trois salinités évaluées.

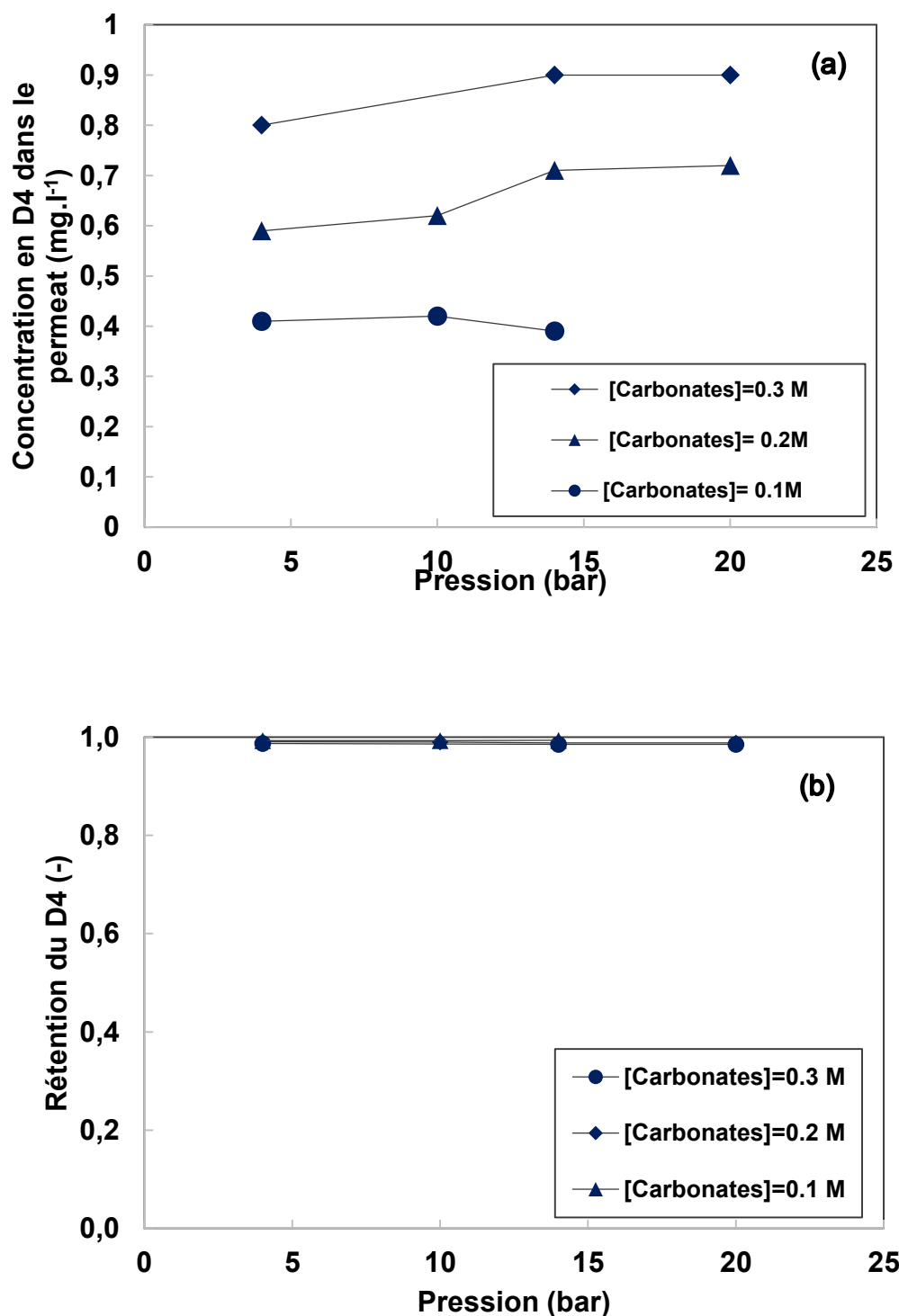


Figure 3-18: Effluent 1 (dilution 2) -Evolutions de la concentration de D4 dans le perméat (a) et de la rétention observée pour le D4 (b) en fonction de la pression à salinité croissante

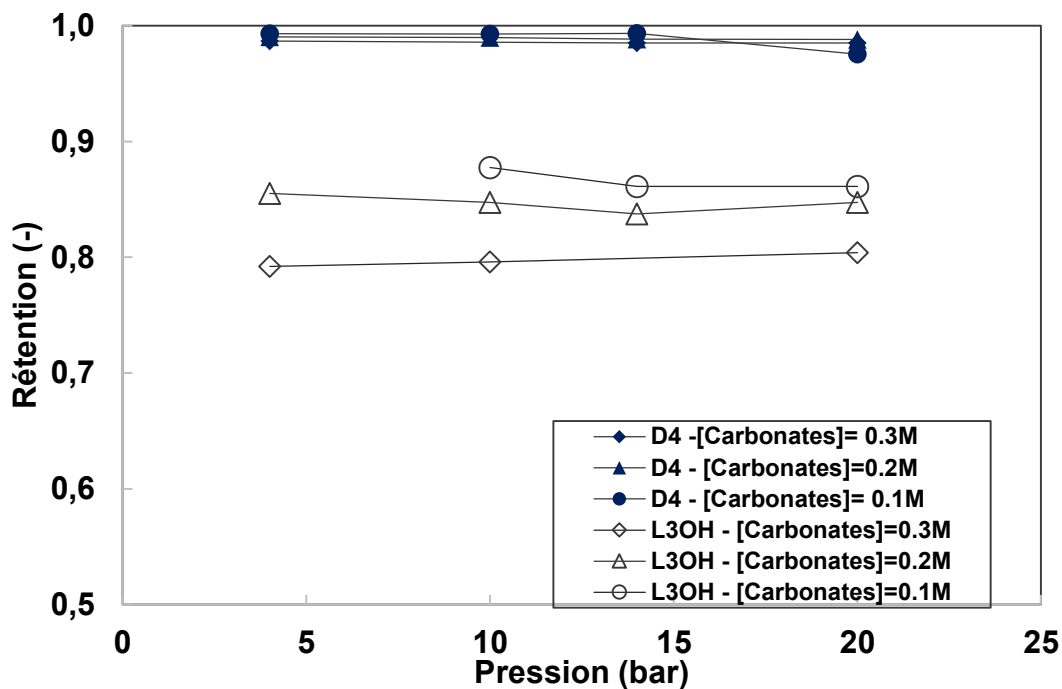


Figure 3-19: Effluent 1 - Comparaison des rétentions observées pour le D4 et le L3OH en fonction de la pression selon la salinité

La concentration en D4 dans le perméat augmente avec la salinité passant de $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ à $0,9 \text{ mg.l}^{-1}$ lorsque la concentration en ions carbonates passe de $0,1$ à $0,3\text{M}$. Cela se traduit par une rétention passant de $99,3$ à $98,5\%$. La figure 3-19 présente les rétentions comparées de D4 et L3OH en fonction de la salinité. Pour les deux molécules considérées, l'augmentation de la salinité entraîne une diminution de la rétention. La comparaison des rétentions observées pour le D4 et le L3OH montre toujours un net écart. La rétention du D4 est supérieure à 98% quand celle du L3OH est comprise entre 80 et 90% . De plus, la rétention du L3OH est plus sensible à la variation de salinité que celle du D4.

Le L3OH porte un groupement ($-\text{OH}$). Cette fonction hydrophile entraîne des interactions en solution avec les molécules d'eau. Plusieurs études consacrées aux systèmes sucres/électrolytes ont établi que les interactions entre la fonction OH du sucre et le cation de l'électrolyte sont les principales responsables de la déshydratation des sucres en présence de sel [28] [86]. Le transfert des sucres moins hydratés à travers la membrane étant plus important, la rétention diminue. De manière similaire à ce qui a été observé avec les sucres, on peut penser que l'ajout de sel diminue les interactions L3OH/eau ce qui conduit à une diminution de leur hydratation et donc à une augmentation de leur transfert.

Le D4 est une molécule plus hydrophobe, les interactions avec les molécules d'eau qui la solvotent sont plus faibles et donc a priori moins sensibles à l'environnement

ionique. Néanmoins, malgré les propriétés hydrophobes du D4, la rétention décroît aussi avec l'augmentation de la salinité. Ce résultat est original pour un composé hydrophobe comme D4.

La figure 3-20 présente pour les trois salinités évaluées les rétentions obtenues pour les ions carbonates. On observe que la rétention des ions carbonates est très élevée et diminue quand la salinité augmente. La rétention maximum est de 98% pour une salinité de 0,1 mol.l⁻¹. Elle est comprise entre 96 % et 94 % à 0,3 mol.l⁻¹. Ces niveaux de rétentions sont similaires à ceux observés dans la partie 3.3.3 pour des solutions diluées présentant une concentration en carbonates entre 0.2 et 0.04 mol.l⁻¹. Les ions divalents sont quasi-intégralement retenus en nanofiltration [75].

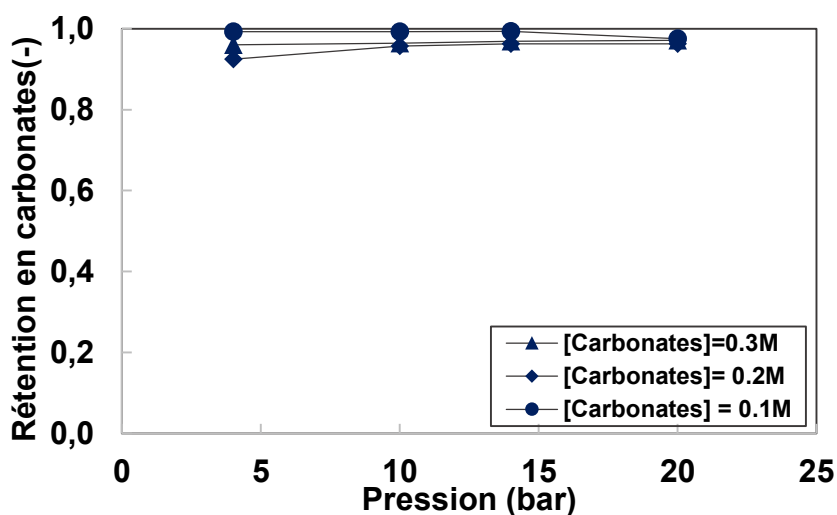


Figure 3-20: Effluent 1 - Evolution de la rétention des carbonates en fonction de la pression selon la salinité

La figure 3-21 présente les flux de perméat en fonction de la pression pour les trois cas présentés sur les figures précédentes. On constate que le flux diminue quand la salinité augmente, ce qui est cohérent avec la littérature et avec les résultats pour les solutions synthétiques.

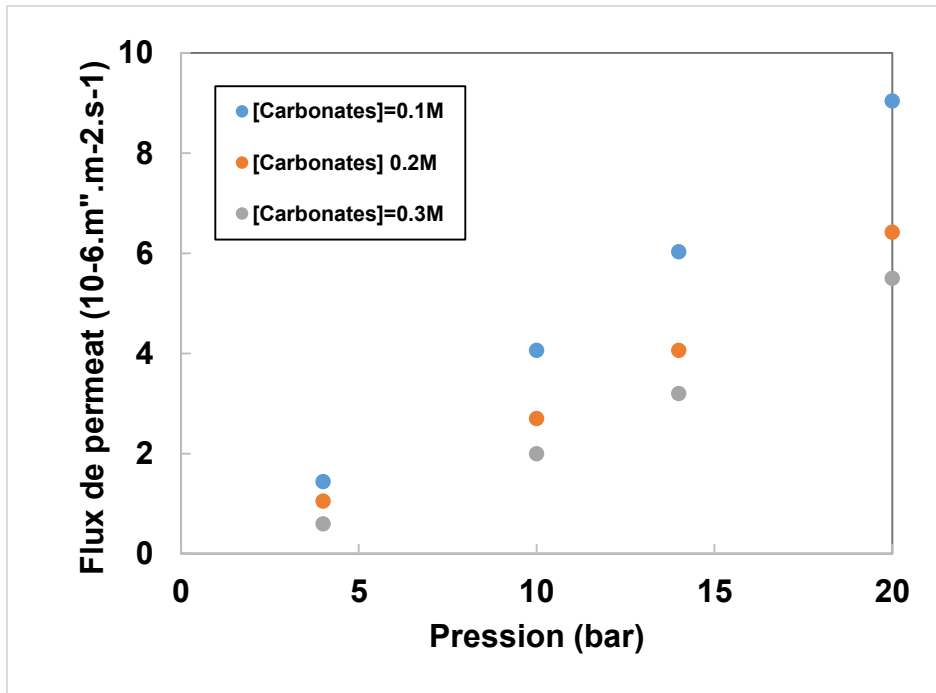


Figure 3-21 : Effluent 1 dilué 2 - Flux de perméat en fonction de la pression appliquée selon la salinité

**Comparaison effluents dilué 5 et dilué » 2 à la même salinité
mais pas la même composition organique**

Les figures 3-22 et 3-23 présentent respectivement l'abattement en COT et la rétention du D4 pour l'effluent dilué 5 fois à deux salinités (0,04 et 0,2 mol.l⁻¹). On reporte aussi les résultats obtenus pour l'effluent dilué deux fois avec une concentration en ions carbonates à 0,2 mol.l⁻¹.

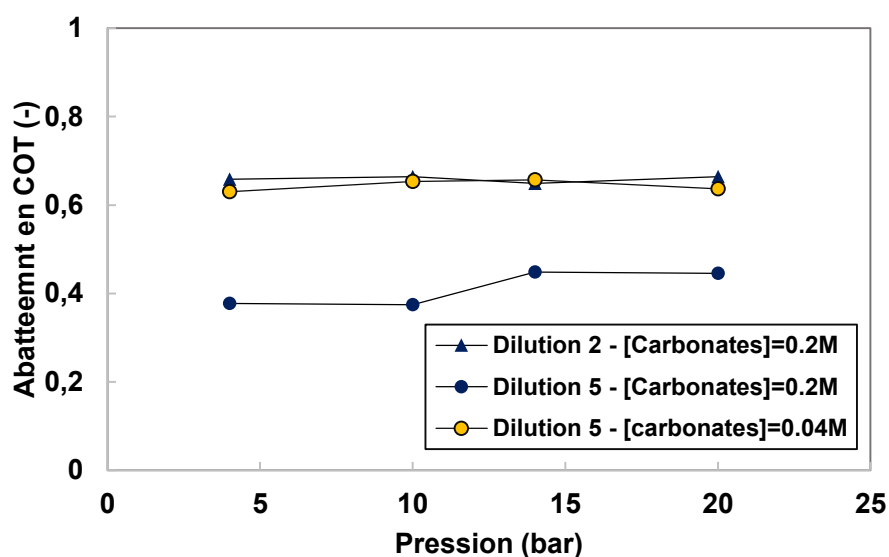


Figure 3-22 : Effluent 1 - Abatement en COT en fonction de la pression selon la dilution et la salinité

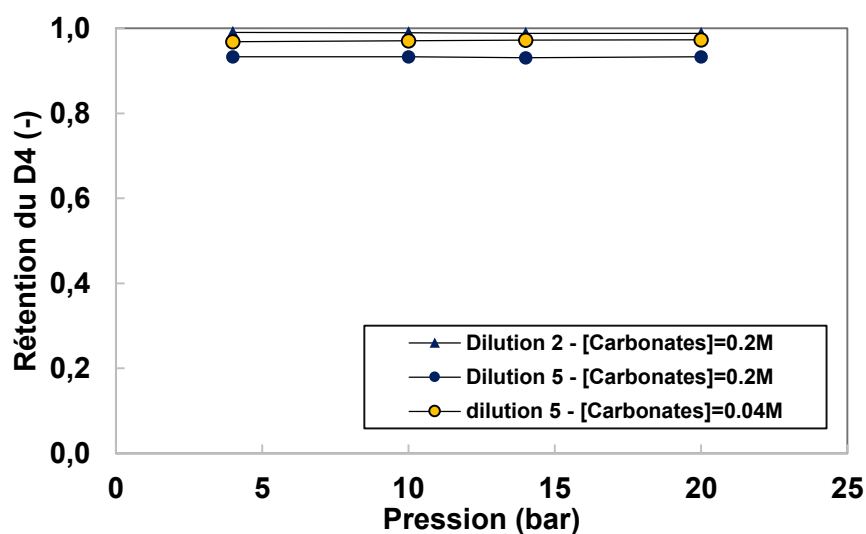


Figure 3-23 : Effluent 1 - Réétention du D4 en fonction de la pression selon la dilution et la salinité

Comme dans la partie précédente, à dilution constante, l'abattement en COT diminue significativement quand la salinité augmente. Par exemple, entre 14 et 20 bar, il chute de 65 % à 44 % quand la salinité augmente de 0,04 à 0,2 mol.l⁻¹. Au niveau du D4, on observe aussi une baisse de la rétention quand la salinité augmente.

Par contre pour une même salinité (0,2 mol.l⁻¹), l'abattement en COT ou la rétention en D4 diffèrent selon la dilution. Les valeurs obtenues à dilution 2 sont supérieures à celles obtenues à dilution 5. L'abattement en COT est de 65% à dilution 2 contre 48% à dilution 5. La rétention du D4 est de 99% à dilution 2 et de 93% à dilution 5, respectivement.

On montre ainsi que la rétention des espèces organiques ne dépend pas uniquement de la salinité. Il faut prendre en compte compositions ionique et organique pour évaluer la qualité du traitement. La partie 3.2.5 est consacrée à l'étude du lien entre rétention et rapport sel/MO pour mieux comprendre l'influence conjuguée de la composition ionique et de la composition organique sur la filtration.

3.2.4.2. Effluent 2 : Hydrolyse acide

Une solution préparée à partir de l'effluent 2 dilué cinq fois est filtrée à trois salinités croissantes. L'augmentation de la salinité est réalisée par ajout de NaCl. Ce sel a été choisi car les ions chlorures sont majoritaires dans l'effluent 2. La salinité des solutions est mesurée par conductivité, puis convertie en équivalent NaCl (courbe de calibration en annexe). La figure 3-24 présente les variations de l'abattement en COT et du COT dans le perméat en fonction de la pression pour les 3 salinités.

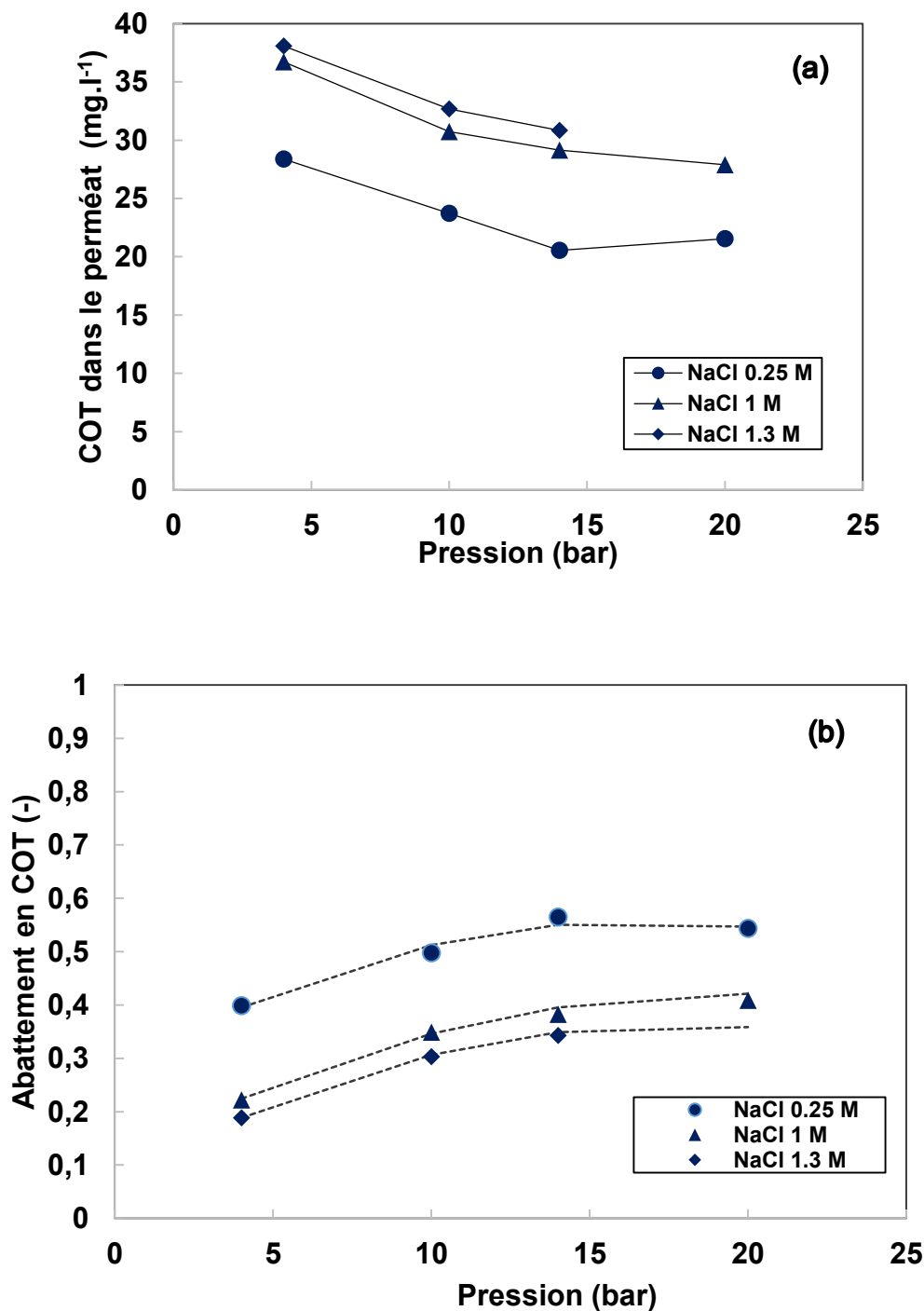


Figure 3-24: Effluent 2 dilué 5 fois – Evolution du COT dans le perméat (a) et de l'abattement en COT (b) en fonction de la pression et selon la salinité

Dans tous les cas, pour une salinité donnée, le COT dans le perméat diminue avec la pression. On observe que l'augmentation de la salinité entraîne une augmentation du COT dans le perméat. En conséquence, l'abattement en COT diminue avec la salinité. Celui-ci passe de valeurs comprises entre 40 et 50% pour une concentration en NaCl

de 0,25M à 20-35 % à la concentration en NaCl de 1M. En augmentant la salinité de 1M à 1,3M , l'abattement continu de diminuer. A cette salinité, l'abattement est compris dans l'intervalle 18-34%.

La figure 3-25 représente la rétention du sel selon la salinité. Comme dans les parties précédentes, on observe que la rétention en NaCl diminue quand la salinité augmente.

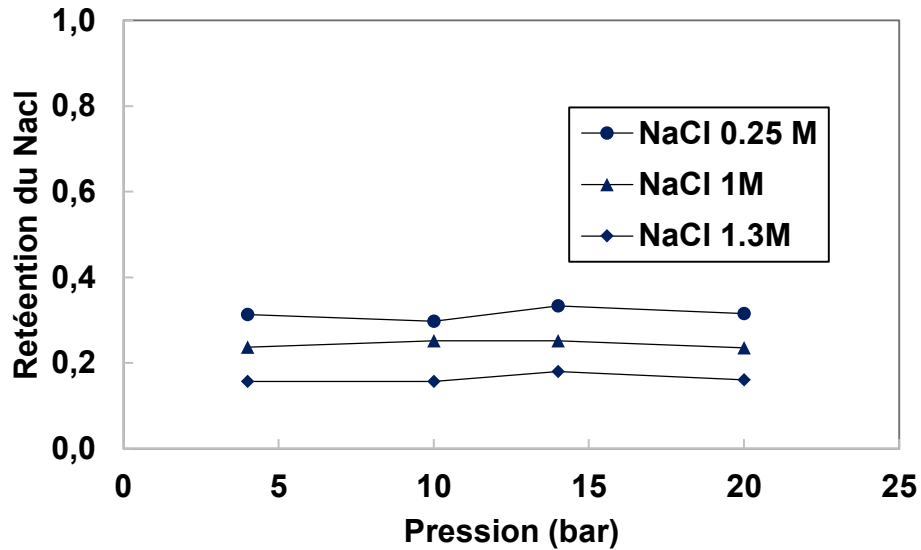


Figure 3-25 : Effluent 2 pH 7 - Rétention du NaCl en fonction de la pression selon la salinité

La figure 3-26 présente le flux en fonction de la pression pour les filtrations de la figure 3-25.

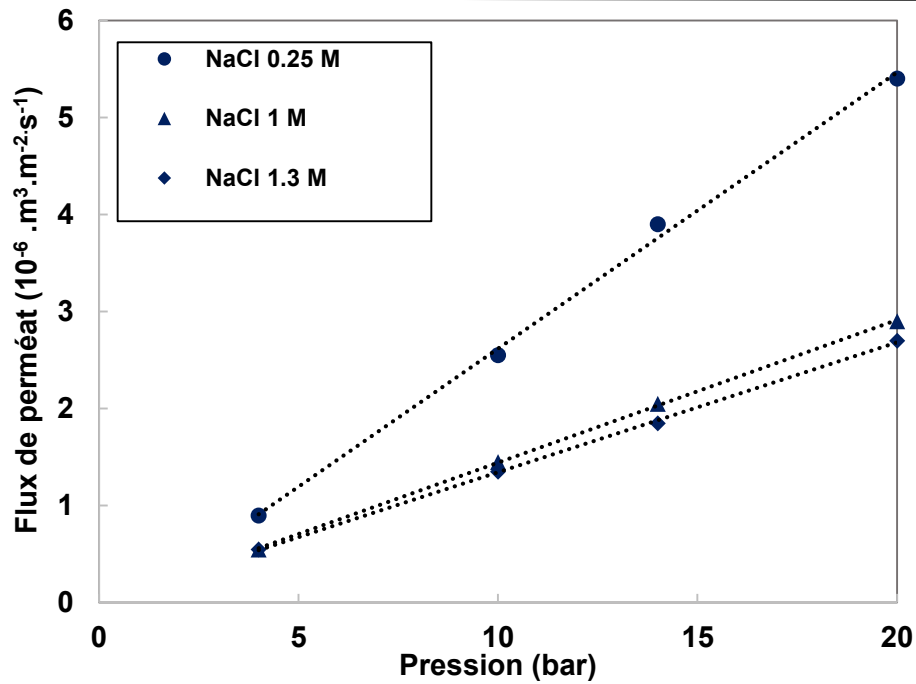


Figure 3-26: Effluent 2 dilué 5 - Flux de perméat selon la pression pour les trois salinités présentées à la figure 3-23

On observe sur la figure 3-26, les flux de perméat diminuent quand la salinité augmente. Ce résultat est cohérent avec les observations précédentes pour l'effluent 2 et pour les solutions synthétiques.

Pour ces filtrations, la concentration en D4 dans le perméat a aussi été suivie. Lors des filtrations de l'effluent à dilution 5, le D4 est non détecté dans le perméat. Ce n'est pas surprenant. A ce niveau de dilution, la concentration en D4 dans l'alimentation est de 3 mg.l^{-1} . Si la concentration dans le perméat est égale au seuil de détection ($0,4 \text{ mg.l}^{-1}$), alors la rétention serait de 86%. On présente donc uniquement (figure 3-27) les rétentions observées pour le D4 lors de la filtration de l'effluent 2 dilué deux fois à deux salinités différentes.

Quelle que soit la pression, on observe une augmentation de la concentration de D4 dans le perméat lorsque la salinité augmente. L'écart est de 0,2 à 0,3 mg.l^{-1} quand la concentration en NaCl est doublée (de 0,7 à 1,5 M), pour les pressions 4, 10 et 14 bars. C'est un écart faible mais significatif. A 20 bars, l'écart diminue (seulement 0,05 mg.l^{-1}). L'écart est faible, mais il se répète pour les 4 pressions présentées.

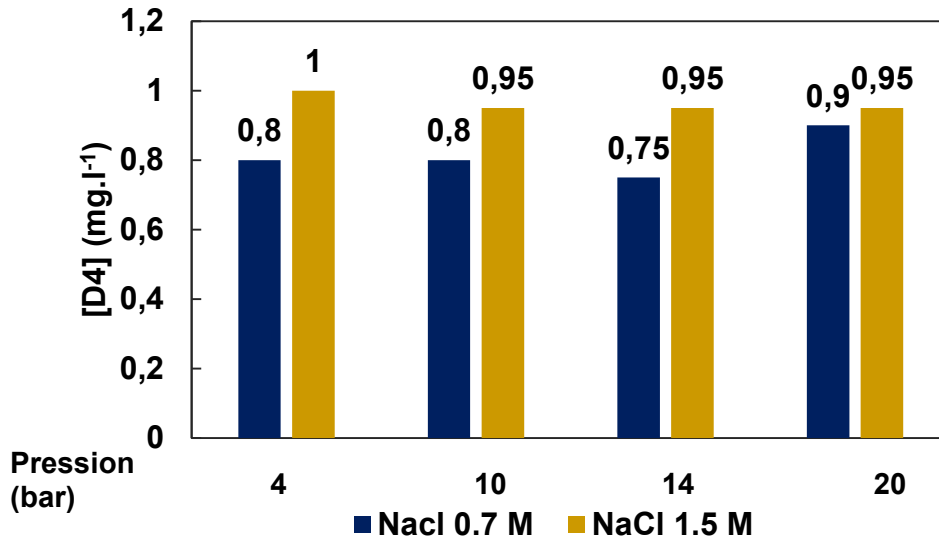


Figure 3-27 : Effluent 2 dilué 2 fois - Comparaison des concentrations de D4 dans le perméat à deux salinités – [D4] = 7.75 mg.l-1

La figure 3-28 montre la rétention en NaCl dans les mêmes conditions. Aucune influence significative de la pression sur la rétention n'est observée. On constate que quand la salinité double, la rétention en NaCl diminue de 20 à 15%. L'augmentation de salinité entraîne une diminution de la rétention des sels monovalents comme NaCl. Cette diminution de la rétention des sels monovalents avec la salinité est cohérente avec les résultats exposés dans la partie 3.2.3 et avec la littérature. Ainsi, (Bargeman et al) ont rapporté une diminution de près de 60% à 20% pour une concentration en NaCl multipliée par 10 (de 0,1M à 1M) [24].

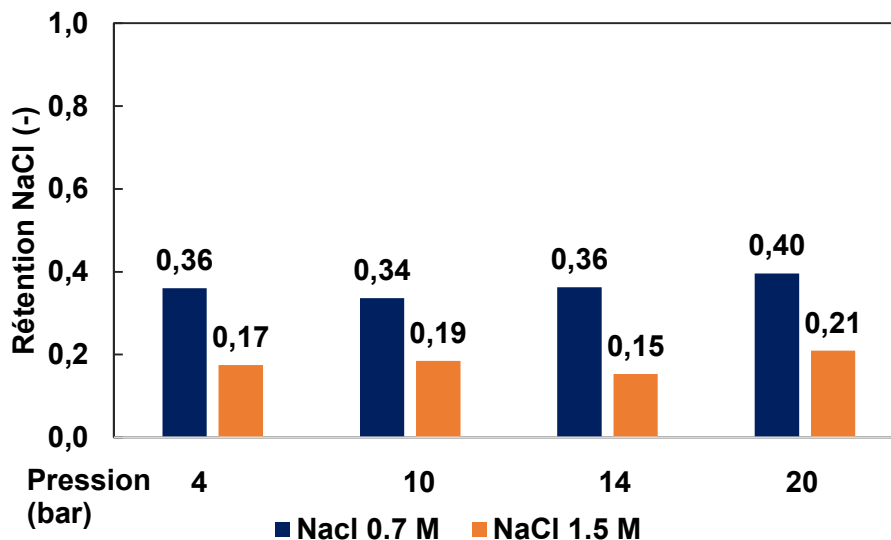


Figure 3-28: Effluent 1 dilué 2 fois - Comparaison des rétentions en NaCl à deux salinités

3.2.4.3. Discussion

La réduction de la rétention des composés organiques en présence de sel a fait l'objet de plusieurs études essentiellement avec des solutions synthétiques. Plusieurs phénomènes physico-chimiques, décrits ci-dessous, ont été avancés pour expliquer les résultats observés, c'est-à-dire la diminution de la rétention des composés organiques en fonction de la salinité. Ces phénomènes peuvent concerner la membrane (gonflement des pores), la phase aqueuse (déshydratation des molécules organiques) ou la phase dispersée (transfert des siloxanes contenus dans les gouttes favorisé par la déformation des gouttes en milieu salin).

Des explications s'appuyant sur d'éventuelles modifications de la membrane ont été proposées. La présence d'un électrolyte dans les pores de la membrane entraînerait des interactions répulsives entre les groupes chargés à la surface de la membrane et les ions ce qui pourrait provoquer un gonflement de la membrane (augmentation du rayon des pores). En conséquence, les composés organiques neutres sont moins retenus [24]. La diminution du flux quand la salinité augmente ne va pas dans le sens d'une membrane aux pores « plus ouverts ». Même si l'augmentation de la viscosité et de la pression osmotique pourrait s'opposer à la croissance du flux, l'hypothèse du gonflement des pores n'est pas la plus probable pour expliquer les résultats de notre étude.

D'autre part, l'influence des sels sur la rétention peut s'expliquer par des changements de propriétés des solutés en solution, plus spécifiquement par des modifications de leur hydratation. En solution, les solutés organiques interagissent avec les molécules d'eau qui les entourent (hydratation). En présence d'ions, les interactions entre les solutés et les molécules d'eau qui les solvatent diminuent. Cette réduction de l'hydratation des molécules peut faciliter leur transfert à travers la membrane [23]. Cet effet a été étudié pour différents types de solutés organiques comme les saccharides ou les PEG (Polyéthylène Glycol) [26] [27] [28]. Cette déshydratation partielle pourrait aussi participer de la diminution de la rétention de composés organiques hydrophobes.

Pour ce qui concerne l'émulsion, ses caractéristiques dépendent de la tension de surface, liée aux interactions moléculaires, qui résulte de l'augmentation de l'énergie à la surface de contact entre deux fluides et assure la cohésion des gouttes. Plusieurs références montrent que l'accroissement de la salinité réduit la tension de surface, ce qui entraîne une aptitude plus grande des gouttes à se déformer [44] [45]. De plus, la diminution de la tension de surface augmente l'aire de contact entre les gouttes et la surface de la membrane. Ainsi la mouillabilité de la membrane par les gouttes augmente quand la salinité augmente [44]. La plus grande mouillabilité entraîne une augmentation des interactions entre les gouttes et la membrane. Ces deux

phénomènes, augmentation de la mouillabilité et déformation, sont susceptibles de favoriser le transfert des siloxanes contenus dans la phase dispersée à travers la membrane.

Par ailleurs, on a vu dans la partie précédente (3.2.3), que la solubilité diminue quand la salinité augmente. Cette propriété pourrait entraîner une diminution de la fraction de siloxanes dans la phase continue. Les siloxanes transférés dans les gouttes seront soumis aux phénomènes précédemment décrit. Ainsi, il est complexe d'évaluer l'impact des variations de solubilité sur la rétention.

La déshydratation des solutés organiques et la diminution de la tension de surface quand la salinité augmente peuvent participer à la baisse de rétention/abattement observée lors des filtrations réalisées dans cette étude.

3.2.5. Rapport Salinité/matière organique : indicateur de l'efficacité de la filtration ?

Les filtrations des parties précédentes ont été réalisées avec des effluents aux compositions organique et saline variant de la même manière (influence de la dilution) et des effluents à composition organique constante et salinité variable (influence de la salinité). Les deux paramètres, composition ionique et organique, ont été considérés indépendamment. De plus la matière organique est quantifiée par le COT mais pas intégralement connue dans sa composition.

Le COT et la salinité peuvent aisément être mesurés, ainsi chaque effluent est caractérisable par son rapport salinité sur matière organique. Le but de cette partie est de déterminer s'il est possible de relier les performances de filtration avec ce rapport. La détermination d'un tel paramètre permettrait de mieux anticiper les performances de la filtration vis-à-vis des variations de composition sans connaître de manière exhaustive la composition de l'effluent.

Dans cette partie, les rétentions/abattelements sont tracés en fonction du rapport sel sur matière organique (sel/MO). Il s'agit du rapport concentration en carbonates sur COT pour l'effluent 1 et du rapport concentration en NaCl sur COT pour l'effluent 2. Les concentrations salines sont massiques dans les deux cas. Afin d'évaluer dans quelle mesure les performances de la filtration pourraient être corrélées au paramètre sel/MO, l'ensemble des expériences réalisées en faisant varier la dilution et la salinité sont reportées sur le même graphique pour les deux effluents.

3.2.5.1. Effluent 1 : Hydrolyse basique

Le tableau 3-13 décrit les gammes de composition étudiées.

Tableau 3-13 : Caractérisation de l'effluent 1- Gamme de composition

Paramètres	Valeur minimale	Valeur maximale
Dilution	1	5
COT (mg.l⁻¹)	2500	500
[D4] (mg.l⁻¹)	120	24
Conductivité (mS.cm⁻¹)	130	26

Les figures 3-29 et 3-30 présentent respectivement l'abattement en COT et la rétention du D4 en fonction du rapport carbonates sur Matière Organique pour deux flux de perméat. Les résultats sont séparés selon leur origine : dilution simple ou dilution suivie d'ajout de sel.

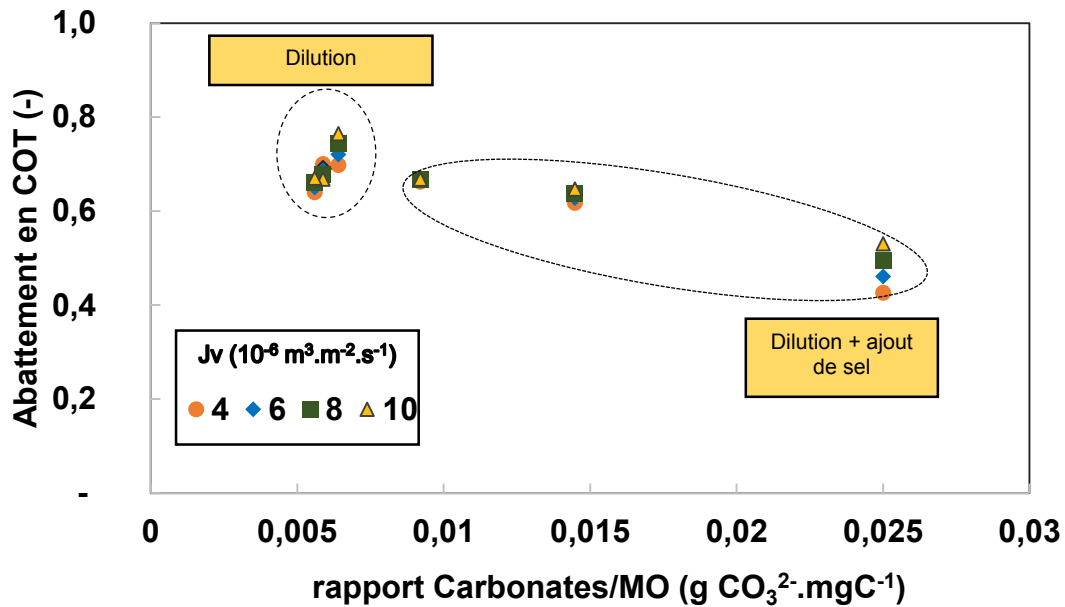


Figure 3-29: Effluent 1 - Evolution de l'abattement en COT en fonction du ratio [carbonates]/MO selon le flux

On distingue sur la figure deux séries de points, correspondant d'une part à la filtration d'un effluent dilué, pour lequel le rapport sel/MO est constant et d'autre part à la filtration d'un effluent dilué dans lequel du sel a été rajouté.

Une tendance générale est mise en évidence. Quand le rapport augmente, l'abattement en COT diminue. Pour le D4, la rétention diminue aussi quand le rapport sel/MO augmente (figure 3-30). Cette diminution est indépendante du flux. La rétention du D4 est sensible aux variations de salinité ou à la dilution, mais avec des amplitudes plus faibles que le COT.

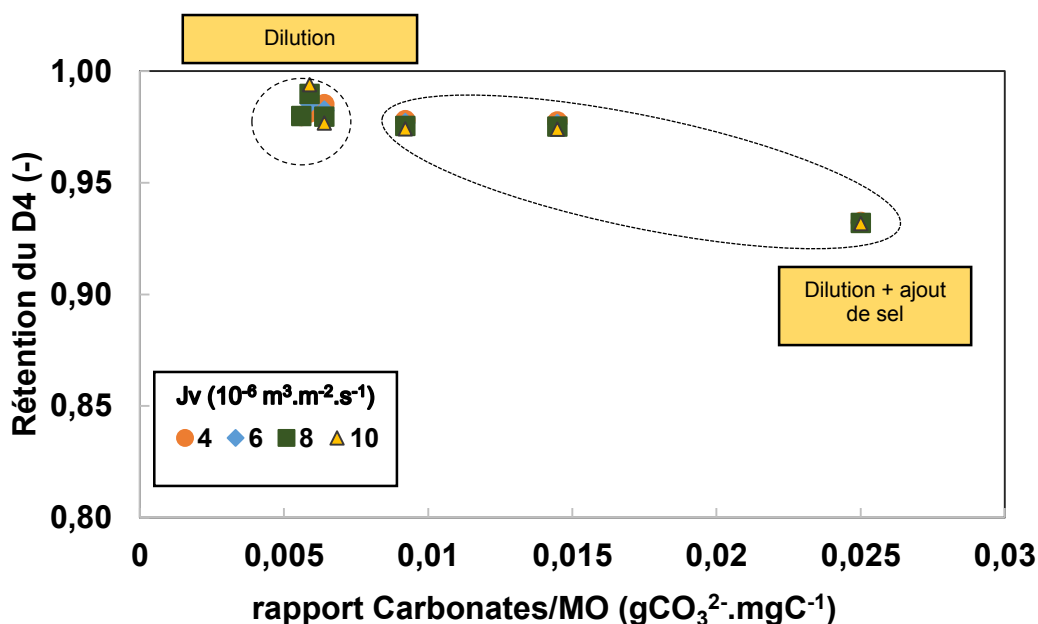


Figure 3-30: Effluent 1 - Evolution de la rétention du D4 en fonction du ratio [carbonates]/MO selon le flux

3.2.5.2. Effluent 2 : Hydrolyse acide

Le tableau 3-14 présente les gammes de composition étudiées.

Tableau 3-14 : Caractérisation de l'effluent 2- Gamme de valeur des paramètres clés -

Paramètres	Valeur minimale	Valeur maximale
Dilution	1	50
COT (mg.l^{-1})	250	5
[D4] (mg.l^{-1})	15	0,4
Conductivité (mS.cm^{-1})	110	2,2

La figure 3-31 représente l'abattement en COT en fonction du rapport NaCl/COT. Les points sont séparés selon leur origine comme dans la partie 3.2.5.1. On constate que les rétentions observées en fonction du rapport sel/MO sont peu dépendantes du flux. On retrouve la diminution de l'abattement quand le rapport sel/MO augmente. Mais les rétentions obtenues pour le rapport 0,029, qui correspondent à différents niveaux de dilution, présentent des écarts importants (près de 60 % entre la plus grande et la plus petite).

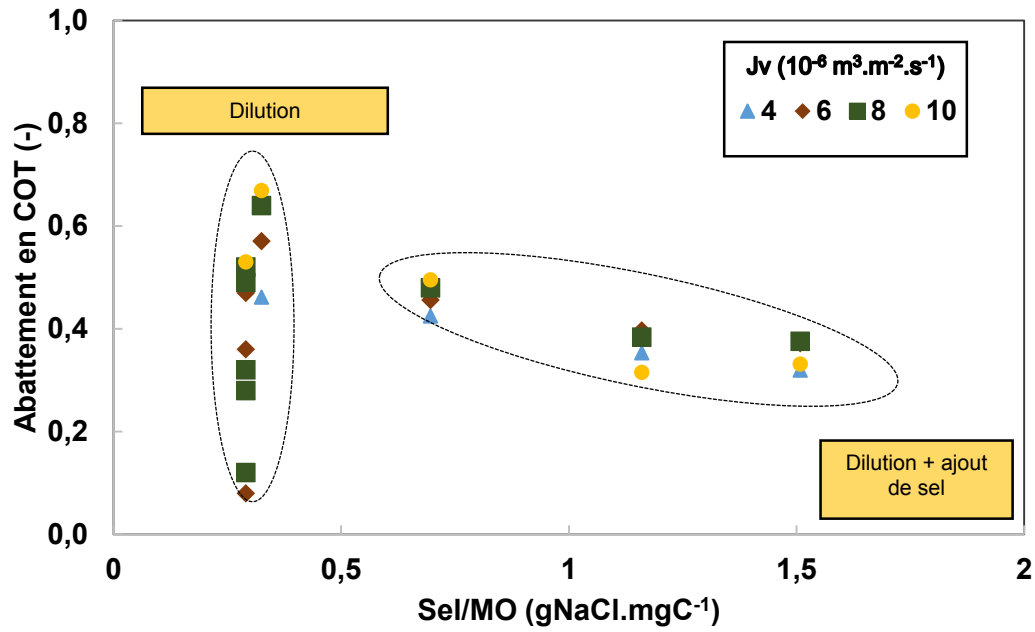


Figure 3-31: Effluent 2 - Abatement en COT en fonction du rapport entre sel et matière organique à flux constant

Sur la figure 3-32, on sépare les points de la figure 3-31 en deux groupes en fonction de la dilution. Les résultats sont présentés pour un seul flux car les tendances observées pour les différents flux sont similaires.

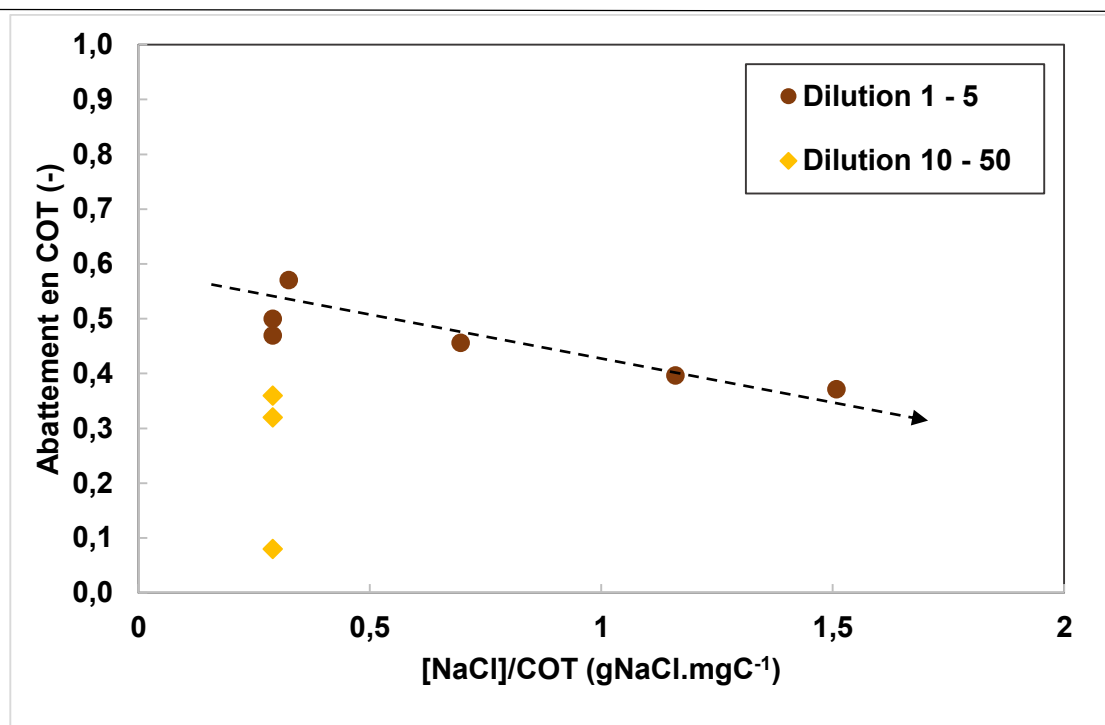


Figure 3-32 : Effluent 2 - Abattement en COT en fonction rapport entre sel et matière organique selon le niveau de dilution par rapport à l'effluent original – $J_v = 6.10^{-3} \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

Pour les dilutions 1 à 5, on observe une corrélation entre augmentation du rapport sel/MO et diminution de la rétention. Pour les dilutions entre 10 et 50, l'abattement diminue malgré le rapport sel/MO constant et les points ne sont plus dans de l'alignement.

Pour le rapport 0,08, aux petites dilutions, (entre 1 et 5), les rétentions sont très proches. Pour ce même rapport, quand la dilution atteint un facteur 10, l'abattement montre une nette diminution. Ce n'est pas surprenant, on a vu dans la partie consacrée à l'influence de la dilution, que l'amplitude de la diminution de l'abattement dépend du niveau de dilution. En diluant fortement l'effluent original, la composition ionique est très fortement modifiée (salinité inférieure à 1 %). Il est possible qu'en atteignant ce niveau de salinité, les interactions entre les solutés et les sels soient très différentes, rendant compliqué l'établissement d'un lien entre le rapport sel/MO et l'abattement.

Le rapport sel/MO peut être un indicateur du niveau d'abattement atteignable si l'on se place dans une gamme de COT fixée. Des expériences complémentaires seront nécessaires pour mieux encadrer l'utilisation de cet indicateur.

Il n'y a pas assez de résultats expérimentaux pour tracer la courbe de rétention du D4 en fonction du rapport sel/MO. En effet, la concentration en D4 est de 15 mg.l^{-1} dans l'effluent 2. Au-delà d'une dilution par 2, la rétention très élevée du D4 conduit à des concentrations dans le perméat inférieures au seuil de quantification. Il est donc

impossible d'étudier la variation de la rétention du D4 en parcourant une large gamme de rapport sel/MO.

3.2.5.3. Discussion

On observe que le flux de perméat a très peu d'influence sur la qualité de la filtration. A contrario, l'augmentation du ratio concentration en sel/MO provoque une chute significative du rendement d'épuration en COT, ainsi qu'une diminution de la rétention du D4 pour les deux effluents considérés. Ces observations sont faites pour des gammes de COT très différentes, 2500-500 mg.l⁻¹ (effluent 1) et 250-50 mg.l⁻¹ (effluent 2). Si les tendances sont les mêmes, l'évolution selon le rapport diffère. La pente est de -11 gC/mol de sel pour l'effluent 1 et de - 6 gC/mol de sel pour l'effluent 2. Ce type de courbe est donc spécifique d'un effluent. Il n'est pas surprenant que les variations ne soient pas les mêmes car les deux effluents ne sont pas composés des mêmes ions et de la même matière organique.

Le rapport sel/MO n'est pas un indicateur universel du niveau de rétention atteignable lors de la filtration d'effluents complexes. Néanmoins, les résultats de cette partie montrent qu'il peut être un bon indicateur de la qualité du traitement dans certaines plages de composition. Pour un COT compris entre 50 et 250 mg.l⁻¹ pour l'effluent 2 et pour un COT compris entre 500 et 2500 mg.l⁻¹ pour l'effluent 1, les performances de filtration peuvent être reliées au rapport sel/MO. La mesure de la salinité et du COT permet d'anticiper le niveau d'épuration atteignable pour un effluent complexe dont la composition est partiellement connue.

Dans les parties précédentes, l'influence des interactions entre sel et matière organique sur la rétention de celle-ci a été mise en évidence. Plusieurs phénomènes pouvant contribuer à l'augmentation du transfert avec l'accroissement de la salinité ont été proposés : déshydratation des composés en solution et/ou diminution de la cohésion des gouttes (voir partie 3.2.4.3).

L'augmentation de la salinité diminue les interactions eau/solutés. Cette déshydratation partielle réduit la rétention par effet stérique des solutés organiques. Par ailleurs, l'accroissement de la salinité diminue la tension de surface qui assure la cohésion des gouttes. En conséquence, celles-ci sont plus déformables et leur mouillabilité à la surface de la membrane augmente. Ces deux phénomènes pourraient favoriser le transfert des composés contenus dans la phase dispersée. Ces explications physico-chimiques peuvent être reliées à la baisse des abattements/rétentions enregistrée quand le rapport sel/MO augmente.

Par ailleurs, la dilution modifie la partition phase continue/dispersée, dans le sens d'une augmentation de la fraction organique dans la phase continue. Aux dilutions élevées, l'écart avec les solutions originales est très important, il est possible que les propriétés de l'émulsion soient trop différentes pour que le rapport sel/MO suffise à paramétrer la filtration. Au fort niveau de dilution, les effets de celle-ci sont prépondérants et prennent le dessus sur les variations sur les autres phénomènes. Il n'est alors plus possible de paramétrer la rétention par le rapport sel/MO.

A l'avenir, on pourrait poursuivre les expériences en faisant varier la salinité de solutions avec des COT réduits (5-10 mg.l⁻¹) pour évaluer si la corrélation établie pour l'effluent 2 dans l'intervalle de COT [250-50 mg/l⁻¹] se retrouve dans d'autres gammes de COT.

3.3. Comparaison des résultats de nanofiltration avec l'ultrafiltration et la microfiltration

Comme décrit précédemment, les effluents siloxaniques sont sous forme d'émulsion. Du fait de la faible solubilité des siloxanes dans l'eau (moins de 1 mg.l⁻¹), la majeure partie des siloxanes sont présents dans la phase dispersée. La distribution de taille des gouttes reste mal connue. Des tentatives de caractérisation de ces émulsions ont été faites au laboratoire sans succès.

Des essais d'estimation par DLS (diffusion dynamique de la lumière) de la distribution de taille de gouttes ont été réalisés. L'échantillon n'est pas agité pendant la mesure, ainsi l'émulsion varie dès la mise en place de l'échantillon dans l'appareil. L'instabilité de l'émulsion perturbe la mesure. Le signal transmis par l'échantillon n'est jamais constant. Le système ne peut pas établir de distribution de taille de goutte, ni même de taille de goutte moyenne.

On peut supposer que la membrane de NF permette de retenir une part des siloxanes présents dans la phase aqueuse. A contrario, on peut supposer qu'une membrane ayant un seuil de coupure très supérieur à la taille des siloxanes n'aura aucune rétention des siloxanes solubilisés. Afin d'évaluer cette hypothèse, des filtrations ont été réalisées en remplaçant la membrane de nanofiltration par une membrane d'ultrafiltration au seuil de coupure 15 fois supérieur (3000 g.mol⁻¹ contre 200 g.mol⁻¹) puis par une membrane de microfiltration (seuil de coupure 0,2 µm). Le tableau 3-15 rappelle les références des deux membranes utilisées dans cette partie.

Tableau 3-15: caractéristiques des membranes UF et MF

Modèle de membrane (type de filtration)	Seuil de coupure
Osmonic GK (UF)	3000 Da
Whatman (MF)	0.2 µm

3.3.1. Ultrafiltration des effluents siloxaniques

Plusieurs filtrations des effluents 1 et 2 ont été réalisées avec la membrane d'ultrafiltration. Le protocole de filtration est similaire à celui utilisé en NF (voir matériel et méthodes). Systématiquement les résultats obtenus en UF sont comparés avec ceux obtenus lors de la nanofiltration d'effluents de même composition. Les ultrafiltrations sont réalisées à des pressions transmembranaires comprises entre 2 et 4 bars et 4 à 20 bars en NF. Il n'y a pas de gamme de pression commune, les comparaisons sont donc effectuées à flux égaux. Le tableau 3-16 présente les effluents utilisés.

Tableau 3-16 : Caractéristiques des effluents utilisés pour les essais d'ultrafiltration

Effluents	pH	COT (mg.l ⁻¹)	[D4] (mg.l ⁻¹)	Salinité
1	10	2500	120	[CO ₃ ²⁻] = 0,2M - Conductivité = 130 mS.cm ⁻¹
1 – dilué 2	10	1250	60	[CO ₃ ²⁻] = 0,1 M, 0,2M, 0,3 M
2	3-7	250	15.5	Conductivité = 110 mS.cm ⁻¹

3.3.1.1. Résultats effluent 1

Influence de la dilution et du flux

Pour l'effluent 1 en UF, les expériences de filtration ont été réalisées pour deux dilutions et trois salinités.

3 . Caractérisation de la filtration membranaire pour le traitement des effluents siloxaniques

La figure 3-33 présente les abattements en COT et le COT dans le perméat pour l'effluent brut et dilué deux fois pour deux flux de perméat. La figure 3-34 présente les résultats pour le D4. Ils sont comparés à ceux obtenus précédemment en NF.

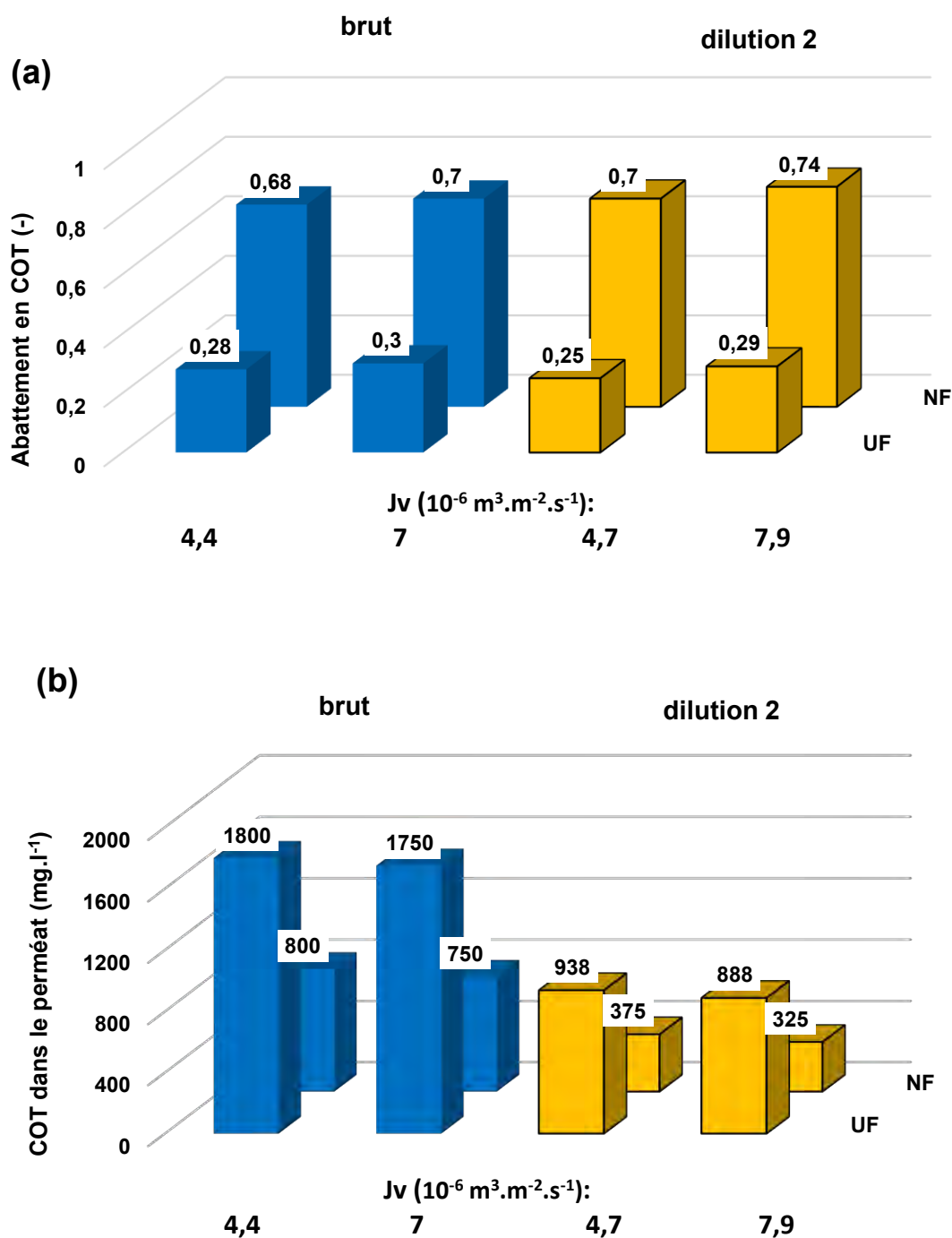


Figure 3-33: Ultra et nano filtration effluent 1 (pH 10) – Abattement (a) et COT dans le perméat (b) - Impact de la dilution

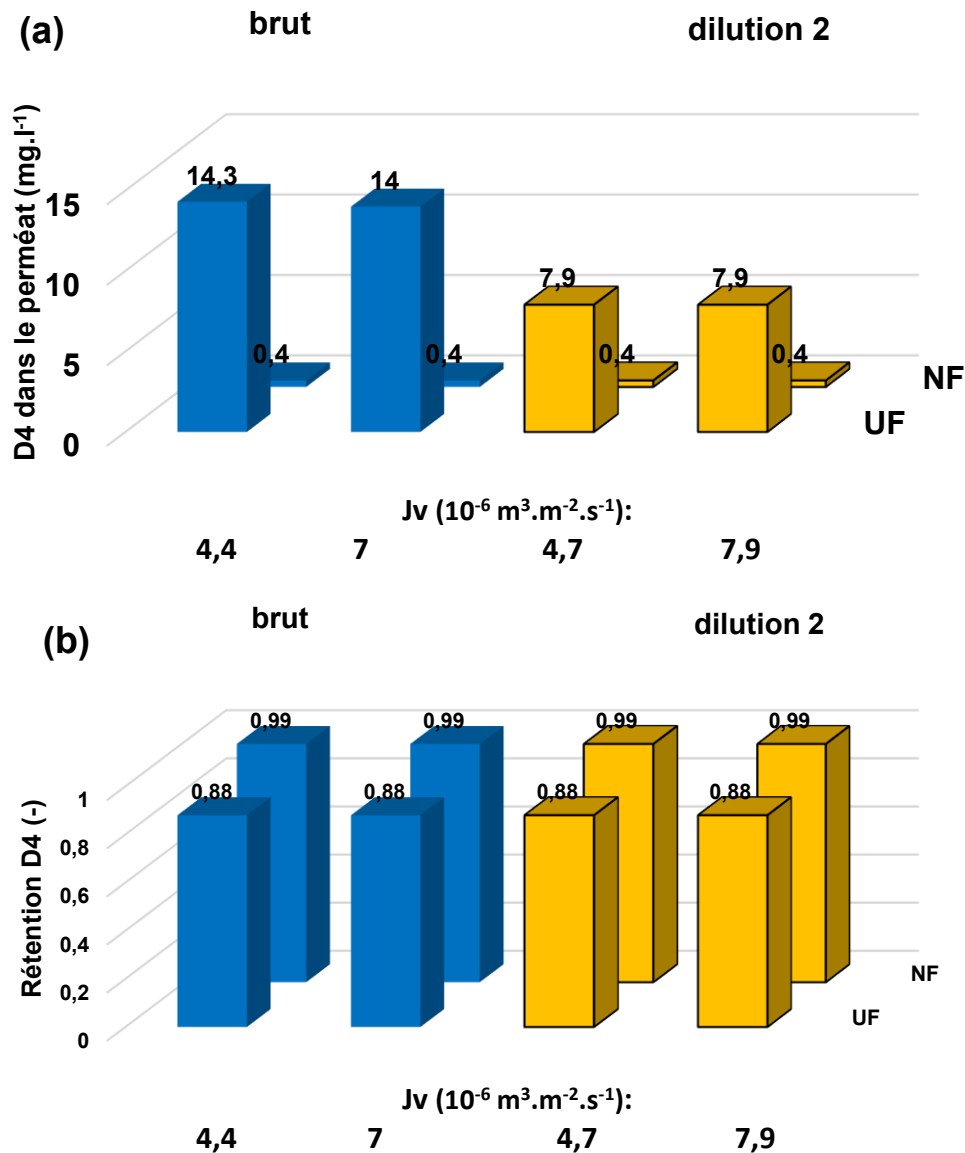


Figure 3-34 : Ultra et nano filtration de l'effluent 1 (pH 10) - Concentration en D4 dans le perméat (a) et Rétention (b) en fonction du flux et de la dilution

On constate que l'abattement en COT obtenu en UF ne dépend pas du flux de perméat. La dilution n'a pas d'impact significatif sur l'abattement du COT, ce qui signifie que la dilution améliore la qualité du perméat. Ces tendances sont similaires à celles constatées en NF dont les résultats sont présentés au second plan des graphiques.

Comme attendu, les concentrations en COT dans le perméat obtenues en UF sont très supérieures à celles obtenues en NF. Par exemple, sans dilution, pour un flux de 7 m³.m⁻².s⁻¹, le COT dans le perméat est 2,3 fois inférieur en nanofiltration par rapport à l'ultra filtration.

Pour le D4, on retrouve en ultrafiltration l'indépendance de la rétention vis-à-vis du flux. L'UF permet d'atteindre des rétentions élevées, de l'ordre de 88%, mais qui sont inférieures à celles obtenues en NF. La concentration en D4 dans le perméat d'UF est près de 20 fois supérieure à celle dans le perméat de NF.

Influence de la salinité

Les variations de salinité de la solution influencent fortement les performances de rétention en NF pour le COT comme pour le D4. Cette problématique a aussi été explorée en UF. La figure 3-35 présente la comparaison entre des rétentions obtenues par NF et UF pour des solutions identiques à trois salinités. Au vu du peu de variation avec le flux de perméat constaté dans la partie précédente, les valeurs obtenues pour un seul flux sont reportées sur ces figures.

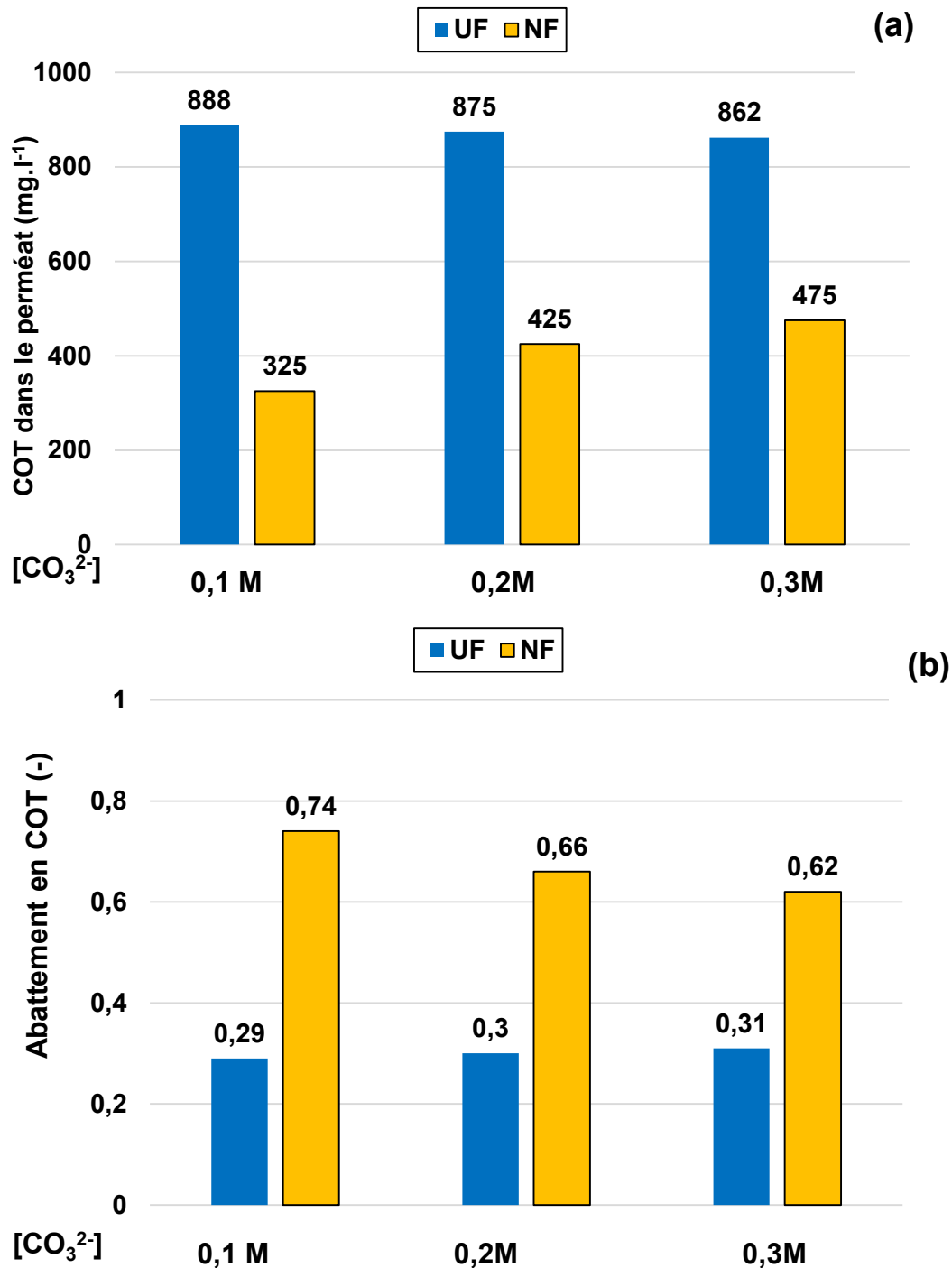


Figure 3-35 : Ultra et nano filtration effluent 1 - COT dans le perméat (a) et abattement (b) en fonction de la salinité pour un flux fixé – $J_v = 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

On constate que les performances de rétention de la NF sont très supérieures à celles de l'UF. Le COT dans le perméat de NF est très inférieur à celui d'UF, de l'ordre de deux fois plus faible au minimum. L'abattement en UF est de l'ordre de 30%. En NF, il est toujours supérieur à 60%. Par ailleurs, en ultrafiltration, on n'observe pas de variation de la rétention avec l'augmentation de la salinité. A contrario, comme évoqué

précédemment, en NF, l'abattement diminue lorsque la salinité augmente. Il passe de 74% à 62 % quand la salinité augmente de 0,1 à 0,3 mol.l⁻¹.

La figure 3-36 présente les rétentions en D4 et la concentration en D4 mesurée dans le perméat en ultra et nano filtration.

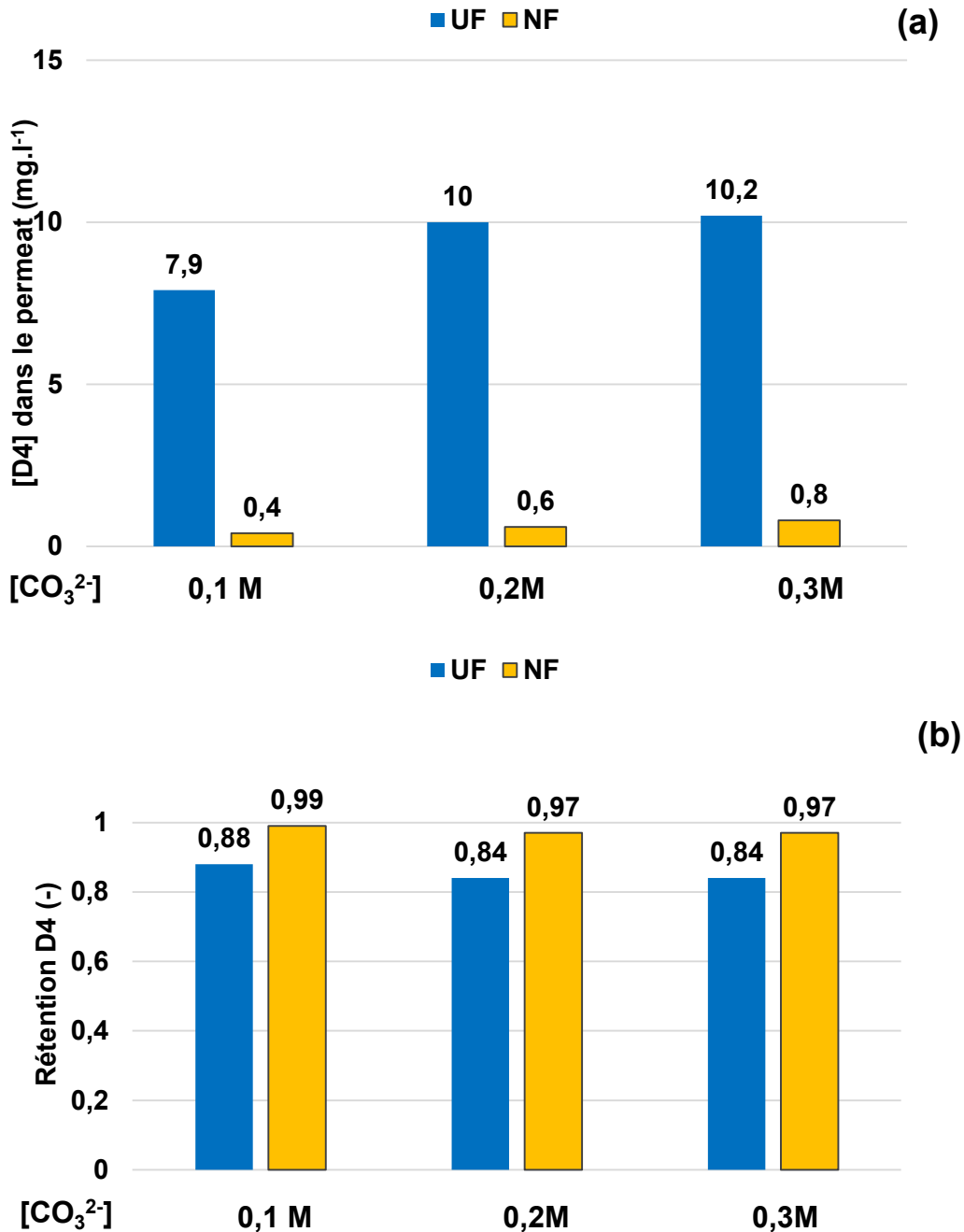


Figure 3-36: Ultra et nanofiltration effluent 1 - Concentration en D4 dans le perméat (a) et Rétention D4 (b) - Impact dilution et salinité - $J_v = 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

La rétention du D4 en UF est comprise entre 84 et 88%, valeur relativement élevée. Elle est de plus de 97% en NF. La concentration en D4 dans le perméat de NF, entre

0.4 et 0.8 mg/l, est plus de 10 fois inférieure à celle dans le perméat d'UF, entre 8 et 10 mg/l. Seule la NF permet donc d'atteindre des seuils de rejets très faibles (inférieurs au mg.l⁻¹). Les résultats semblent montrer une légère diminution de la rétention du D4 avec la salinité, aussi bien en UF qu'en NF.

La membrane d'ultrafiltration ne retient pas les siloxanes dissous. Mais comme en NF, des siloxanes contenus dans les gouttes peuvent transférer à travers la membrane puis reformer des gouttes dans le perméat. De plus, les pores d'UF étant plus large, il est possible que des gouttes transfèrent à travers la membrane. Ainsi, la rétention du D4 observé sur la figure 3-26, ne signifie pas que 88% des siloxanes sont contenus dans la phase dispersée.

La diminution de rétention du D4 (de 97-99 % en NF à 88% en UF) est plus faible que la réduction de l'abattement en COT (de 62-74% en NF à 30% en UF). Ainsi, pour ce qui concerne le perméat, le pourcentage de D4 dans le COT est plus important en UF qu'en NF (tableau 3-17). En UF, le pourcentage de D4 dans le perméat reste cependant nettement réduit par rapport à l'alimentation (de 1,7% à 0,4%), mais il est dix fois supérieur à la part de D4 dans le COT du perméat en NF. Dans les deux cas, UF et NF, la filtration est donc sélective par rapport au D4.

Tableau 3-17 : Effluent 1 dilué 2 - Pourcentage du COT apporté par le D4 dans le perméat en UF et en NF - %D4 dans le COT initial = 1,7%

[CO ₃ ²⁻]	% du COT apporté D4 dans le perméat	
	UF	NF
0,1	0,3	0,04
0,2	0,4	0,04
0,3	0,4	0,05

3.3.1.2. Résultats effluent 2

Pour compléter des résultats sur l'influence de la dilution et de la salinité, l'influence du pH sur la filtration a été évaluée à l'occasion des essais d'ultrafiltration de l'effluent 2. Les figures 3-37 et 3-38 présentent les résultats obtenus pour l'effluent 2 respectivement pour le COT et le D4. En ultrafiltration, deux solutions préparées à partir de l'effluent 2 ont été utilisées : pH 3 et pH 7. Tous les résultats sont présentés pour deux flux de perméat.

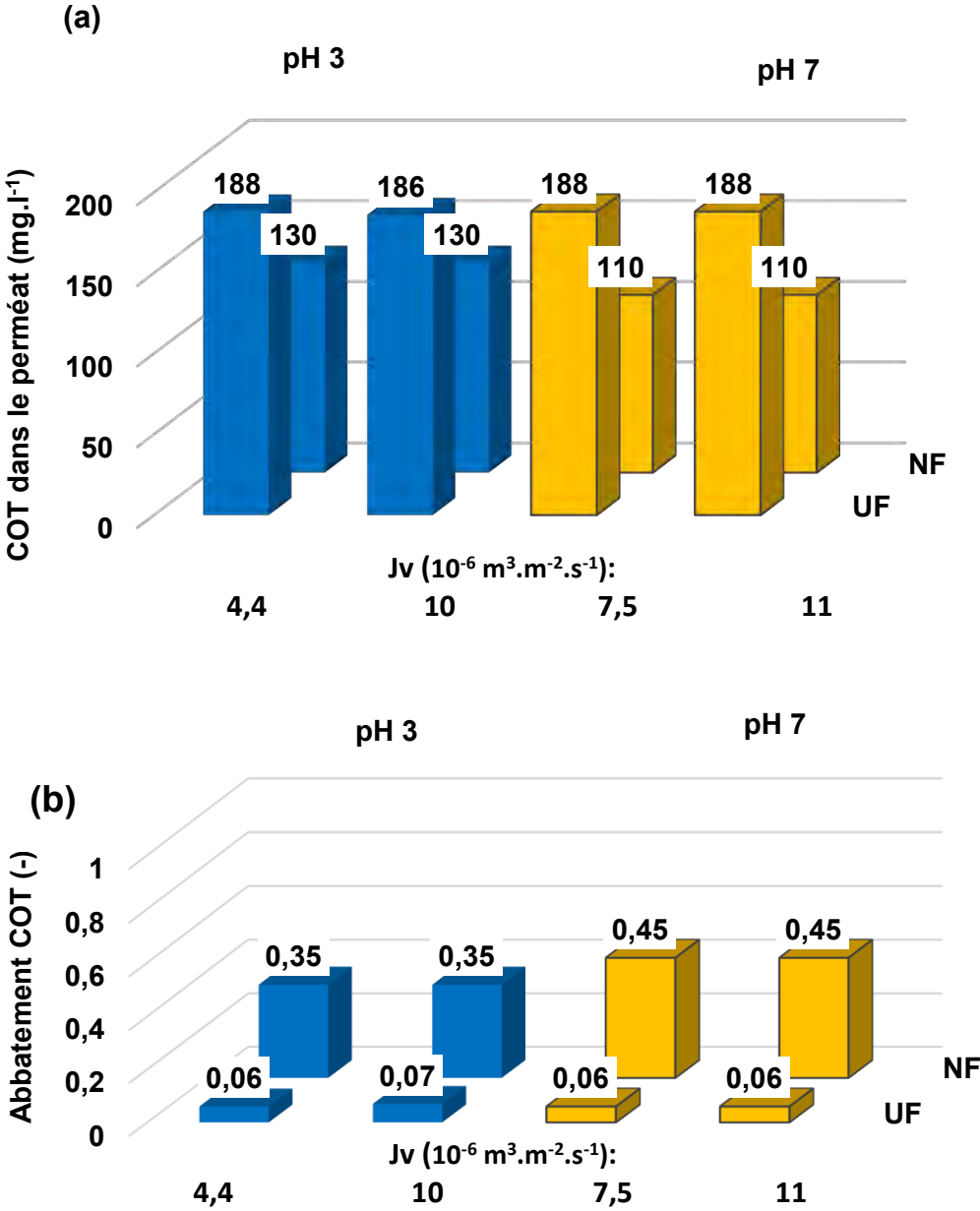


Figure 3-37: Ultra et nanofiltration effluent 2 - COT dans le perméat (a) et abatement COT (b)- influence du pH

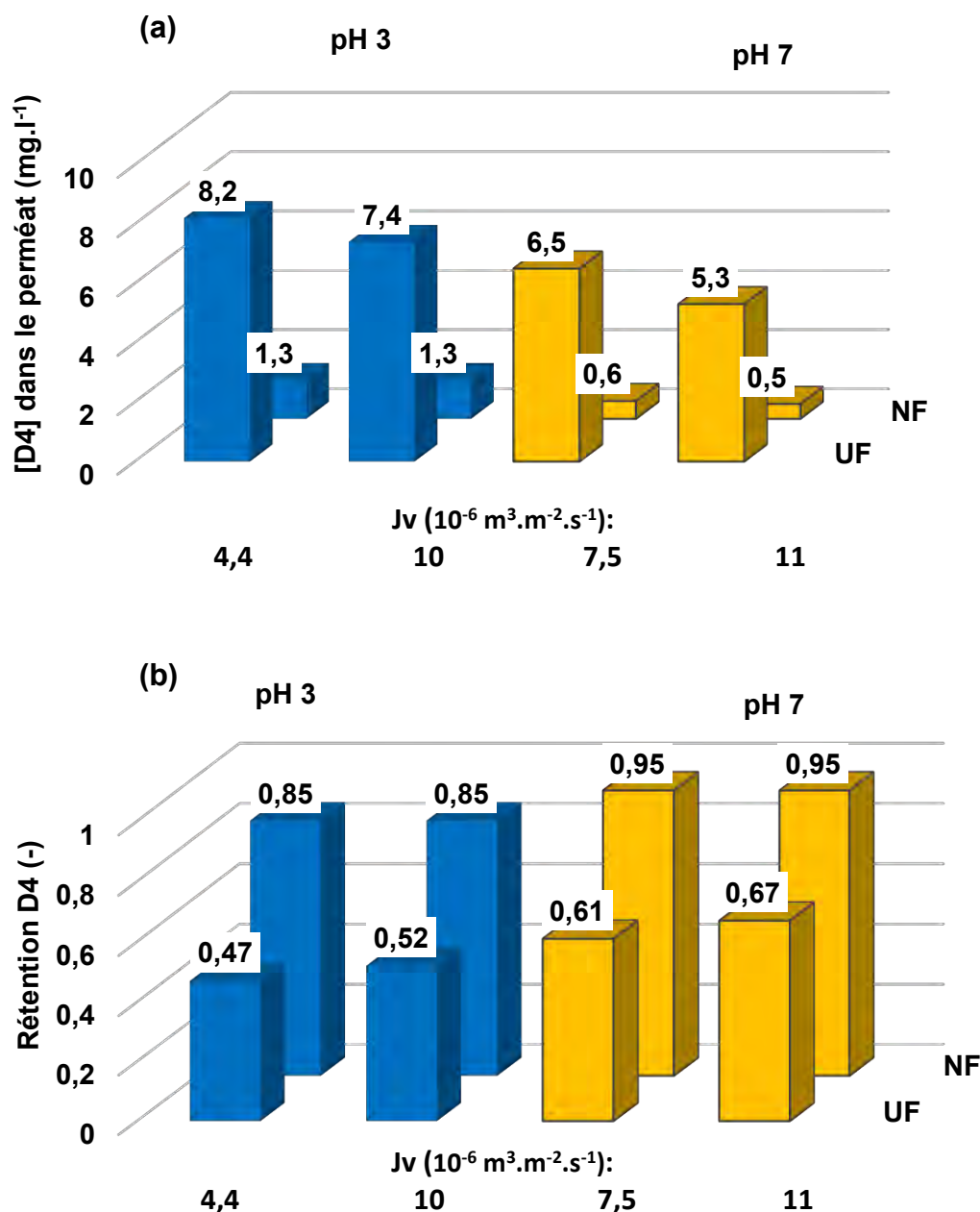


Figure 3-38 : Ultra et nanofiltration effluent 2 - Concentration en D4 dans le perméat (a) et Rétention D4 (b) - [D4]=15.5 mg.l⁻¹

En NF, on n'observe pas de variation de rétention du D4 selon le flux. En UF, il semble y avoir une augmentation de la rétention quand le flux augmente. Ce phénomène est classiquement observé en UF (voir graphique 1-9 dans le chapitre Etat de l'art). Les abattements en UF sont très nettement inférieurs à ceux de la NF. Pour le COT, l'abattement passe de 35 et 45 %, respectivement à pH 3 et 7, à moins de 7 % quel que soit le pH. La dépendance de l'abattement au pH, constatée en NF, n'est pas observée en UF.

A pH 3, la rétention du D4 en UF est de 51% alors qu'elle atteint 85% en NF. A pH 7, le constat est le même, la rétention est de 95 % en NF et de moins de 70% en UF. En UF comme en NF, la rétention du D4 à pH acide est inférieure à la rétention pour un pH neutre. La membrane d'UF à une couche active composée des mêmes matériaux que celle de NF. On peut donc supposer que la surface de la membrane a le même comportement en UF et en NF.

On calcule aussi le pourcentage de COT constitué par le D4 dans le perméat pour les deux modes de filtration (tableau 3-18). On constate que ce pourcentage est nettement plus faible en NF. Il est de 0,2-0,4 % en NF et compris entre 1 et 1,5% en UF. Le pourcentage de D4 dans le COT de l'alimentation est de 2,2 %. Ainsi, il semble que l'UF soit moins sélective que la NF vis-à-vis du D4.

Tableau 3-18 : Effluent 1 - Pourcentage du COT apporté par le D4 dans le perméat en UF et en NF selon le pH – pourcentage de D4 dans le COT initial = 2,2 %

pH	Flux ($10^{-6} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	% du COT apporté D4 dans l'alimentation	% du COT apporté D4 dans le perméat
3	4	1,5%	0,4%
	7	1,4%	0,4%
5	4	1,2%	0,2%
	7	1,0%	0,2%

3.3.1.3. Discussion

Les siloxanes ont une masse molaire très inférieure au seuil de coupure de la membrane UF utilisée (3000 g/mol). Par exemple le D4 à une masse molaire de 296 g/mol et le L3OH de 310 g/mol [74]. On peut donc considérer que les siloxanes solubilisés (sous forme dissoute dans la phase aqueuse) ne sont pas retenus par la membrane d'UF. Ainsi, seuls les siloxanes présents dans la phase dispersée sont susceptibles d'être éliminés par UF. A contrario, comme évoqué précédemment, étant donné le seuil de coupure de la membrane de NF, une fraction des siloxanes solubilisés est susceptible d'être éliminée.

La comparaison des résultats d'UF et de NF montre que seule la nanofiltration permet d'atteindre des niveaux résiduels très faibles en D4. La NF permet de descendre jusqu'à 0,5 mg.l⁻¹ de D4 dans le perméat, quand le perméat d'UF a une concentration de 7 mg.l⁻¹ dans le même cas, soit environ 15 fois plus.

Ces résultats, prévisibles, sont cohérents avec la littérature. Une étude récente portant sur la filtration d'émulsions d'huile (hexadecane, masse molaire 226,5 g/mol) stabilisées ou non par des surfactants a aussi mis en évidence des abattements en

COT par NF très supérieurs à ceux atteignables en UF. Dans cette étude, le COT mesuré dans le perméat d'UF est jusqu'à 10 fois supérieur à celui mesuré précédemment dans le perméat de NF.

Nos résultats montrent que la différence d'abattement du COT entre la NF et l'UF est plus importante que celle entre les retentions du D4 en UF et NF. On peut donc supposer que la membrane d'UF permet une rétention des siloxanes contenus dans la phase dispersée (gouttes). Le niveau élevé de rétention s'explique alors par le fait qu'une fraction importante des siloxanes sont présents dans la phase dispersée, étant donné leur très faible solubilité en phase aqueuse. La composition de la matière organique, et donc du COT, est très mal connue. La comparaison des résultats entre NF et UF montre cependant que l'abattement du COT est significativement plus faible en UF. Ceci pourrait indiquer qu'une fraction de la matière organique, en phase soluble, est constituée de molécules dont la masse molaire est comprise entre quelques centaines et quelques milliers de $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, retenues par NF et pas en UF.

En UF comme en NF, la rétention du D4 est sensible aux variations de salinité. La concentration en D4 dans le perméat d'UF augmente quand la salinité croît. Les travaux réalisés par (Zhu et al) ont aussi montré l'impact négatif de l'ajout de sel (NaCl) pour l'UF comme pour la NF [44]. On a vu dans la partie sur l'influence de la salinité, que la tension de surface qui assure la cohésion des gouttes diminue quand la salinité augmente [45]. En conséquence les gouttes, plus déformables, pourraient pénétrer dans la membrane et transférer vers le perméat. En NF, la structure plus dense de la membrane limite la pénétration des gouttes dans la membrane due à la déformation. Le transfert des gouttes est inévitable et potentiellement important en UF. [44]. Ainsi, la NF élimine plus efficacement le D4 de l'effluent et présente une moindre sensibilité à la salinité.

3.3.2. Microfiltration des effluents siloxaniques

L'ultrafiltration permet d'éliminer une faible part du COT : moins de 10 % pour l'effluent 1 et environ 30 % de l'effluent 2. Mais la rétention du D4 est encore importante : 50 % pour l'effluent 2 et plus de 85% pour l'effluent 1. La membrane choisie pour l'ultrafiltration est encore relativement « fermée » (3kDa). Ce qui explique qu'une part des gouttes de D4 soit efficacement retenues.

On va évaluer les retentions en D4 et abattements en COT atteignables avec une membrane de microfiltration (MF) à la porosité très supérieure (0.2 μm), pour chercher les limites du traitement membranaire. Le protocole modifié (mise sous pression par l'air du réseau plutôt que par un courant d'azote) et les caractéristiques de la membrane sont décrits dans le chapitre « matériel et méthodes ».

3 . Caractérisation de la filtration membranaire pour le traitement des effluents siloxaniques

Les tableaux 3-19 et 3-20 présentent respectivement les résultats des filtrations de l'effluent 1 à deux niveaux de dilution et de l'effluent 2 à pH 7. Les filtrations sont réalisées à deux pressions, 0,05 et 0,1 bar.

Tableau 3-19: Microfiltration de l'effluent 1 dilué 2 fois - Abattement en COT – influence de la salinité–
[COT]_{alimentation} = 1250 mg.l⁻¹

Effluent	ΔP (bar)	J_v (m ³ .m ⁻² .s ⁻¹)	[COT] dans le perméat (mg.l ⁻¹)	Abattement COT
Effluent 1 dilué 2 fois	0,05	4,3.10 ⁻⁵	1204	3,7%
	0,1	6,6.10 ⁻⁵	1220	2,4%
Effluent 1 dilué 2 - salinité doublée ([CO₃²⁻] = 0.2 mol.l⁻¹)	0,05	3,3.10 ⁻⁵	1238	< 1 %
	0,1	6,3.10 ⁻⁵	1238	< 1 %

Pour l'effluent 1, l'abattement en COT est très faible. Le COT dans le perméat est quasiment le même que dans l'alimentation. La différence entre les deux est inférieure à la limite de quantification. On peut considérer qu'il n'y a quasiment aucune rétention en MF.

Tableau 3-20 : Microfiltration de l'effluent 2 - Abattement en COT - [COT] = 250 mg.l⁻¹

Effluent	ΔP (bar)	J_v (m ³ .m ⁻² .s ⁻¹)	[COT] dans le perméat (mg.l ⁻¹)	Abattement COT
Effluent 1 dilué 2	0.05	3,9.10 ⁻⁵	122	2,3%
	0.1	7,2.10 ⁻⁵	120	4,2%

Pour l'effluent 2, l'abattement en COT est aussi très faible. Il n'est pas très différent de celui enregistré en UF. En UF, l'abattement est déjà très réduit par rapport à la NF (seulement 5-6%). L'utilisation d'une membrane aux pores plus larges n'a pas beaucoup d'impact sur un COT qui était déjà quasiment non retenu en UF. La concentration en D4 a été mesurée dans le perméat de microfiltration de l'effluent 2 (tableau 3-21). On constate que la rétention du D4 est très faible. La microfiltration est inadéquate pour le traitement des effluents siloxaniques que ce soit pour réduire la charge organique globale ou pour éliminer les siloxanes spécifiques.

Tableau 3-21 : Microfiltration de l'effluent 2 - Rétention du D4 - [D4] = 15,5 mg.l⁻¹

	Jv (m ³ .m ⁻² .s ⁻¹)	[D4] dans le perméat (mg.l ⁻¹)	Rétention D4
Effluent 2 - pH7	3,9.10 ⁻⁵	11	13 %
	7,2.10 ⁻⁵	13	26%

3.4. Nanofiltration tangentielle

Les résultats présentés dans les parties précédentes sont issus de filtrations batch (cellule agitée) en configuration frontale. Ce mode de filtration a permis d'étudier l'influence des principaux paramètres, composition de l'effluent (pH, salinité, dilution), conditions opératoires (pression) sur les performances de la filtration. Cependant, dans sa mise en œuvre industrielle, la nanofiltration est généralement effectuée en mode tangentiel. Les deux modes de filtration ont été décrits dans le chapitre 1 : Etat de l'art. La configuration tangentielle est privilégiée dans l'industrie car elle limite l'accumulation de matière en surface de la membrane. On obtient donc généralement des flux de filtration et des rétentions plus élevés.

Bien que les tendances observées en mode frontal (influence des paramètres du procédé sur ses performances) soient la plupart du temps transposables au mode tangentiel, des essais sont nécessaires à des fins de quantification. En effet, on ne dispose d'aucun modèle permettant de prédire les performances en filtration tangentielle à partir des performances en mode frontal.

Des expériences sont donc réalisées avec un pilote de laboratoire. Ces expériences consistent en une étude préliminaire des performances de la NF tangentielle pour le traitement des effluents siloxaniques L'objectif est d'identifier les travaux nécessaires pour le passage éventuel à l'échelle industrielle et de comparer les résultats avec ceux obtenus en configuration frontale.

Ce changement de configuration s'accompagne d'un paramètre opératoire supplémentaire à prendre en considération, la vitesse de circulation de l'effluent, tangentiellement au plan de filtration. Les conditions hydrodynamiques alors imposées peuvent avoir une influence sur les propriétés de l'émulsion. Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse de circulation limite l'accumulation de matière en surface de la membrane, et peut donc modifier le transfert des siloxanes dissous ou des gouttes.

Les filtrations sont réalisées avec un effluent d'hydrolyse acide, issu d'un autre lot de la même unité que l'effluent 2 étudié précédemment, et désigné par la suite comme « effluent 2B », moins chargé que l'effluent 2. Ses caractéristiques sont très proches de celles de l'effluent 2 dilué 2 fois. Le tableau 3-22 permet une comparaison des caractéristiques des deux effluents 2 et 2B.

Tableau 3-22 : Composition des effluents utilisés respectivement pour les essais en tangentielle et ceux en frontale – composition à pH 7 après dilution due à la neutralisation

Effluents	Effluent 2B - essais NF tangentielle	Effluent 2 - essais NF frontale
COT (mg.l ⁻¹)	120	250
D4 (mg.l ⁻¹)	6,1	15,5
% massique en équivalent NaCl	3,9	7,2

Les caractéristiques du pilote de filtration tangentielle sont décrites dans le chapitre matériels et méthodes.

3.4.1. NF tangentielle à concentration constante

L'objectif est d'étudier la robustesse du procédé, vis-à-vis de deux paramètres, le débit de circulation (vitesse tangentielle) et la salinité de l'effluent.

Les filtrations de cette partie sont effectuées à concentration constante, l'intégralité du perméat est recyclé vers le réservoir. Le volume cumulé des échantillons prélevés pour analyse est d'environ 32 ml soit moins de 0,7 % du volume de solution dans l'alimentation. Ce fonctionnement permet de travailler avec une composition d'alimentation constante.

3.4.1.1. Influence du débit de circulation

La figure 3-39 présente l'abattement en COT en fonction de la pression pour deux débits de circulation : 150 l.h⁻¹ et 400 l.h⁻¹ (débit maximum pour le module de NF utilisé).

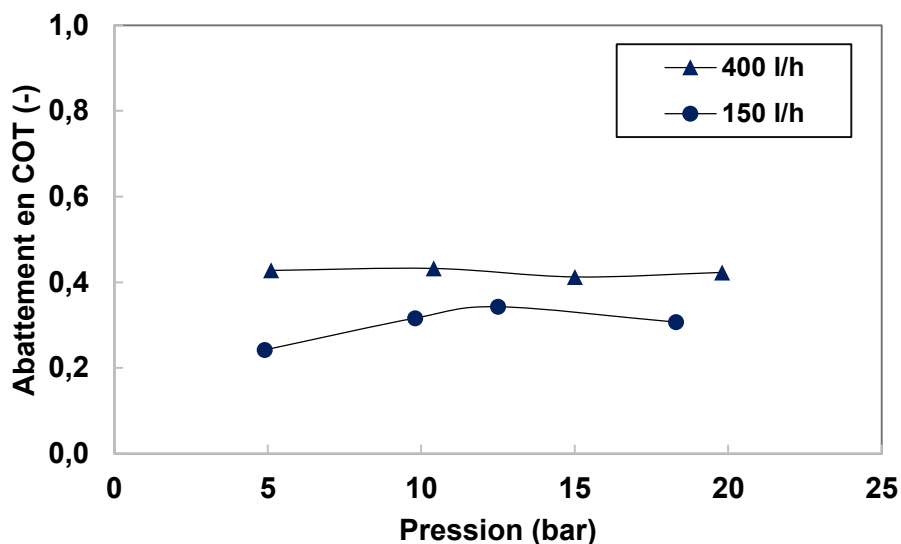


Figure 3-39 : Effluent 2B - Abattement en COT en fonction de la pression selon le débit de circulation

Les résultats montrent que l'abattement en COT varie peu avec la pression. Il diminue quand le débit de circulation diminue, ce qui est conforme à ce qui est généralement observé en nanofiltration tangentielle [20]. Le D4 n'est pas quantifiable dans les perméats. La concentration dans le perméat est donc inférieure au seuil de quantification de la CPG, soit 0,4 mg.l⁻¹, ce qui signifie que la rétention est supérieure à 93%.

Pour la suite de l'étude, on choisit de se placer alors dans les conditions les plus favorables au traitement. Le débit de circulation est donc fixé à 400 l.h⁻¹.

3.4.1.2. Influence de la salinité

Les filtrations en configuration frontale ont montré que la salinité est un paramètre clé vis-à-vis de l'efficacité du traitement. En effet, les variations de salinité ont une influence directe sur l'abattement du COT ou la rétention de siloxanes spécifiques.

L'influence de la salinité est donc évaluée en mode tangentiel avec l'effluent 2B dilué 2 fois dans lequel on ajoute différentes quantités de NaCl (tableau 3-23).

Tableau 3-23 : Caractéristiques des solutions filtrées pour évaluer l'influence de la salinité- effluent 2B dilué 2 fois et ajout de NaCl

Paramètres	Valeurs
COT (mg.l ⁻¹)	120
[D4] (mg.l ⁻¹)	3,1
[NaCl] (mol.l ⁻¹)	0,3 – 0,7 – 1 – 1,3

La figure 3-40 présente la variation du flux de filtration en fonction de la pression transmembranaire pour les différentes salinités.

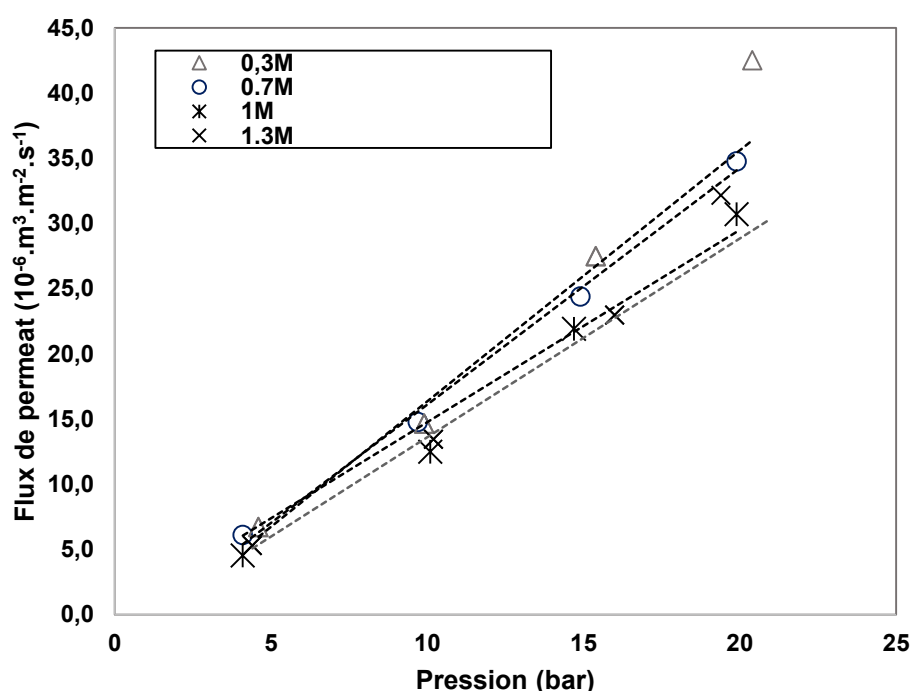


Figure 3-40 : Effluent 2B - Flux de perméat en fonction de la pression selon la salinité- débit de circulation dans le pilote = 400 l/h

On retrouve les tendances observées en filtration frontale. Pour une salinité donnée, le flux de perméat croît linéairement avec la pression.

Le tableau 3-24 présente les valeurs des pentes des droites de la figure 3-40 pour les différentes salinités considérées. On constate que la pente diminue progressivement quand la salinité augmente.

Comme indiqué précédemment en mode frontal, l'augmentation de la viscosité et de la pression osmotique lorsque la concentration en sel augmente contribuent à cette diminution du flux.

Tableau 3-24 : effluent 2B - Rapport flux de perméat sur pression transmembranaire selon la salinité

NaCl (mol.l ⁻¹)	0,3	0,7	1	1,3
Flux de perméat/Pression (m.bar ⁻¹ .s ⁻¹)	1,92	1,82	1,52	1,47

La figure 3-41 présente l'abattement en COT en fonction de la pression pour les différentes salinités.

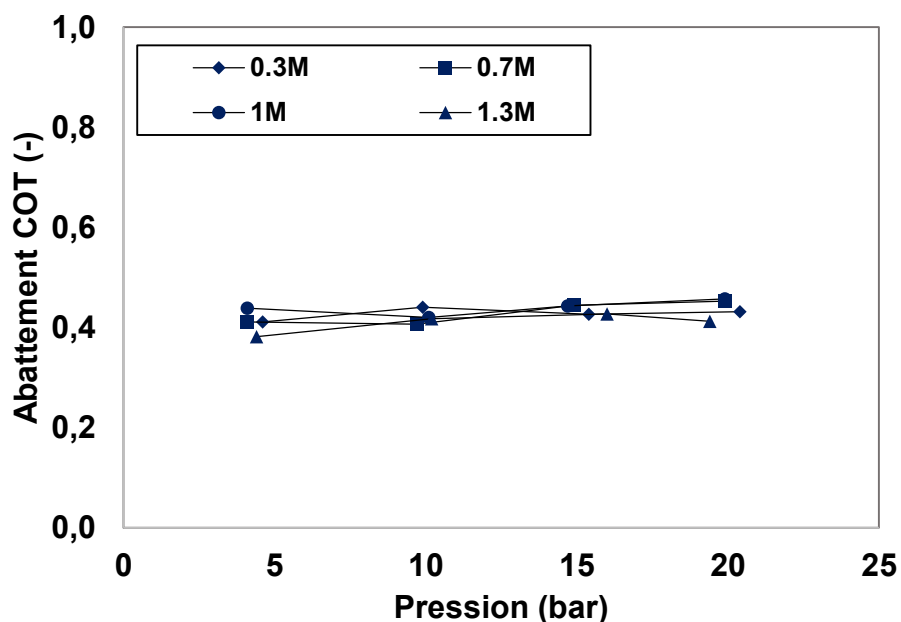


Figure 3-41 : Effluent 2B dilué 2 - Abattement en COT en fonction de la pression selon la salinité

Les résultats montrent que l'abattement est indépendant de la salinité. Il varie entre 42 et 44%, ce qui correspond à l'incertitude de l'analyse. De plus, l'abattement ne varie pas avec la pression.

La figure 3-42 présente la variation de la rétention du sel en fonction de la pression pour les différentes salinités.

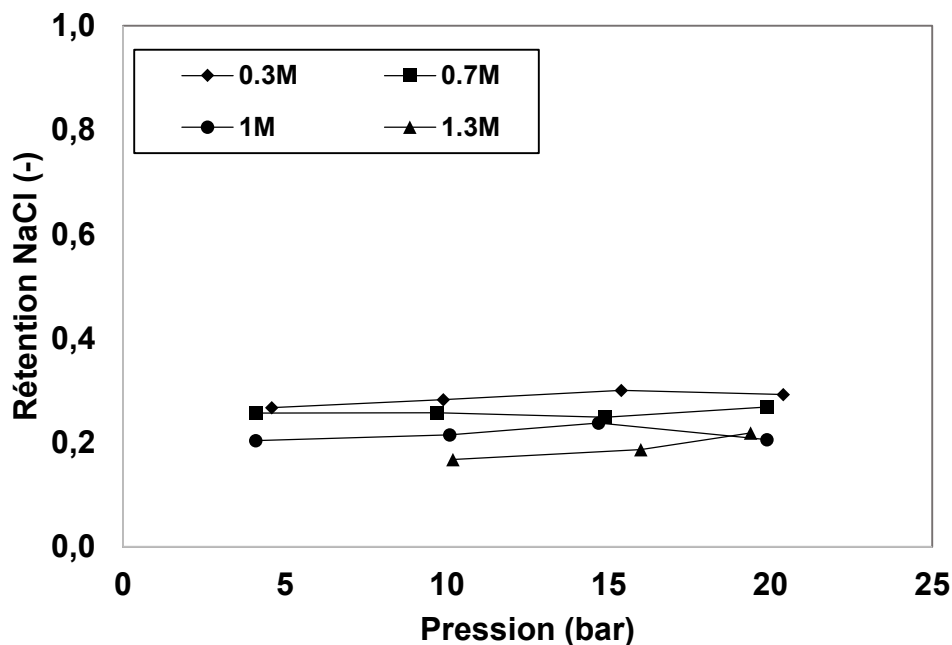


Figure 3-42 : Effluent 2B dilué 2– Rétention du NaCl en fonction de la pression selon la salinité

On constate que la rétention du NaCl diminue quand sa concentration augmente. Par exemple, à 10 bar, elle passe de 30 % à 0.3 mol.l⁻¹ à 17% à 1.3 mol.l⁻¹. Ces résultats sont conformes à ceux classiquement observés pour des sels monovalents comme NaCl [75].

Lors de ces filtrations, le D4 n'est pas quantifiable dans le perméat. Ceci paraît cohérent si on considère la concentration dans l'alimentation, qui est de 3,1 mg.l⁻¹. En effet, en supposant que la concentration en D4 dans le perméat est égale au seuil de quantification de la CPG, la rétention serait de 87 %, ce qui est inférieur à toutes les valeurs observées dans notre étude.

3.4.2. NF tangentielle en mode concentration

Les filtrations présentées jusqu'ici ont été effectuées en maintenant constante la concentration dans l'alimentation, l'intégralité du perméat étant recyclé vers le réservoir. Les résultats ont montré que la concentration en D4 dans le perméat est inférieure au seuil de quantification, ce qui signifie que sa rétention est supérieure à 87%.

Une filtration en mode « concentration » a été réalisée. Dans cette configuration, il n'y a plus de recyclage du perméat, ce qui signifie que le volume d'alimentation diminue. La rétention du D4 étant élevée, sa concentration dans l'alimentation augmente donc au fur et à mesure que le volume décroît. En conséquence, en supposant que la rétention du D4 est constante, sa concentration dans le perméat augmente et peut

éventuellement atteindre le seuil de détection. On cherche donc par cette nanofiltration en mode concentration à identifier la présence de D4 dans le perméat afin d'évaluer la valeur de sa rétention.

Le pilote est initialement rempli avec 5 litres d'effluent 2B. On définit le Facteur de Réduction Volumique (FRV) comme le rapport entre le volume initial et le volume restant dans le bac d'alimentation. La figure 3-43 présente l'évolution du FRV en fonction du temps de filtration.

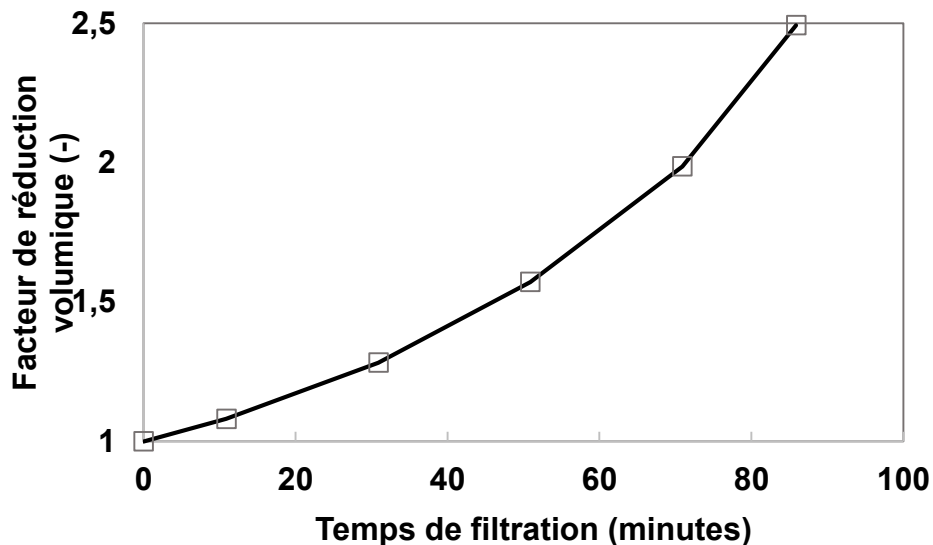


Figure 3-43 : Effluent 2B - Facteur volumique selon le temps de filtration - Volume initial = 5 litres – Pression : 20 bar

La concentration progressive de la solution d'alimentation a été arrêtée au facteur de concentration 2,5 car la concentration en D4 atteinte dans le retentât correspond à la concentration la plus élevée étudiée précédemment pour l'effluent 2. Le facteur de réduction volumique final est de 2,5. Il est obtenu pour un temps de 1h30 en appliquant une pression de 20 bar.

Malgré l'augmentation de la concentration dans le retentât, les résultats montrent que le flux de perméat reste constant au cours du temps, égal à $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (+/- 10%).

Le tableau 3-25 présente les résultats concernant le D4 en fonction du facteur de réduction volumique. La rétention minimale théorique est calculée pour une concentration dans le perméat qui serait égale au seuil de quantification ($0,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

3 . Caractérisation de la filtration membranaire pour le traitement des effluents siloxaniques

Tableau 3-25 : Concentration en D4 dans le perméat et le retentat selon le facteur de réduction volumique
 – Rétention théorique : Rétention si la concentration dans le perméat était égale au seuil de détection de la CPG- Débit de circulation dans le pilote = 400 l.h⁻¹ – Pression transmembranaire : 20 bar

Facteur de réduction volumique (-)	[D4] retentat (mg.l⁻¹)	[D4] perméat (mg.l⁻¹)	Rétention théorique
1	6,1	ND	93,4%
1,1	6,5	ND	93,9%
1,3	7,8	ND	94,9%
1,6	9,6	ND	95,8%
2	12,1	ND	96,7%
2,5	15,2	ND	97,4%

On observe que la concentration en D4 reste inférieure au seuil de détection, alors que la concentration dans le rétentat atteint 15,2 mg.l⁻¹.

Dans les conditions considérées, l'équation suivante permet, pour une espèce donnée, de relier le facteur de concentration (rapport des concentrations dans le rétentat) et le facteur de réduction volumique (rapport des volumes) [87]:

$$\frac{C_R}{C_A} = \left(\frac{V_A}{V_R}\right)^R = FRV^R$$

Équation 3-2

Avec : V_A et V_R : volume initial et volume de retentat, C_A et C_R : concentration initiale et finale dans le retentat, FRV : facteur de réduction volumique et R : Rétention de l'espèce considérée, supposée constante.

La relation s'écrit aussi :

$$\log\left(\frac{C_R}{C_0}\right) = R * \log(FRV)$$

Équation 3-3

Cette relation permet de calculer la valeur de la rétention du D4 à partir des résultats expérimentaux, en supposant que le bilan matière sur le D4 est juste. La valeur ainsi obtenue est de 99,6%. La concentration en D4 dans le perméat serait alors de 0.06 mg.l⁻¹. Cette valeur est très inférieure au seuil de détection, ce qui est cohérent avec le fait que le D4 ne soit pas quantifiable dans le perméat.

La figure 3-44 représente l'abattement en COT en fonction du facteur de réduction volumique. La figure 3-45 présente l'évolution du COT dans le perméat et dans le retentat avec le facteur de réduction volumique.

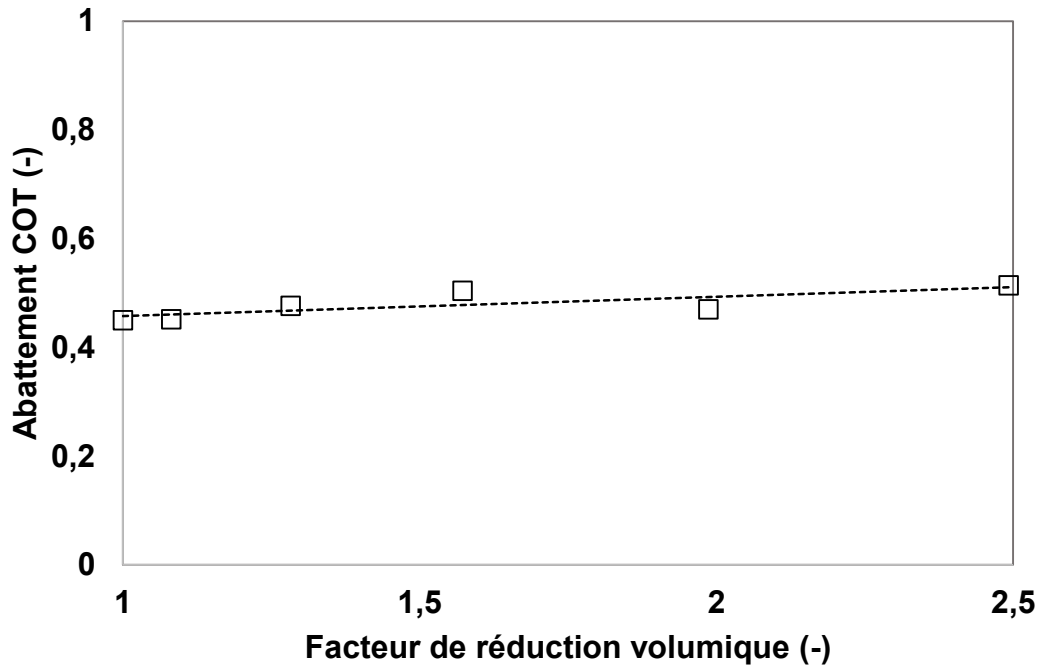


Figure 3-44 : Effluent 2B – Abattement du COT en fonction du facteur de réduction –COT initial= 120 mg.l⁻¹

On observe que l'abattement en COT augmente de façon continue avec le facteur de réduction volumique de 45% à 51%. Le bilan matière sur toute la durée de l'essai pour le COT est juste à 2,7%. Selon la relation précédente, le COT dans le retentat augmente quand le facteur de réduction volumique augmente (figure 3-45). La conjugaison de la stabilité de l'abattement avec l'augmentation de la concentration dans le retentat, entraîne une diminution de la qualité du perméat (figure 3-45). Le COT dans le perméat augmente de 21% entre le début (FRV = 1) et la fin de la filtration (FRV = 2,5).

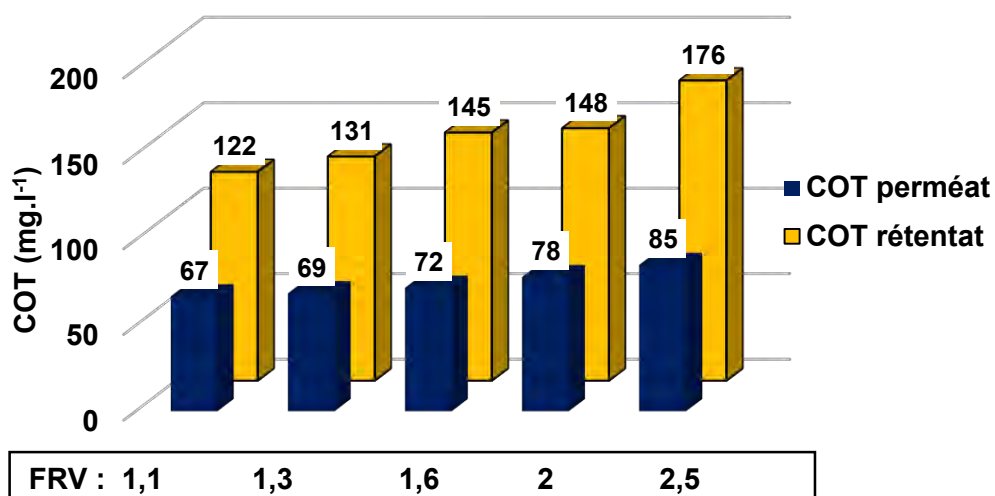


Figure 3-45 : Effluent 2B - Evolution du COT dans le retentat et dans le perméat selon le facteur de réduction volumique – $COT_{initial} = 120 \text{ mg.l}^{-1}$

La figure 3-46 présente la rétention du NaCl en fonction du facteur de réduction volumique. On constate que la rétention des sels est constante, de l'ordre de 25%. La concentration saline massique dans le retentat passe de 3,9 % dans l'effluent initial à 4,8 % en fin de filtration, pour le facteur de réduction volumique de 2,5, soit un facteur de concentration de 1,25.

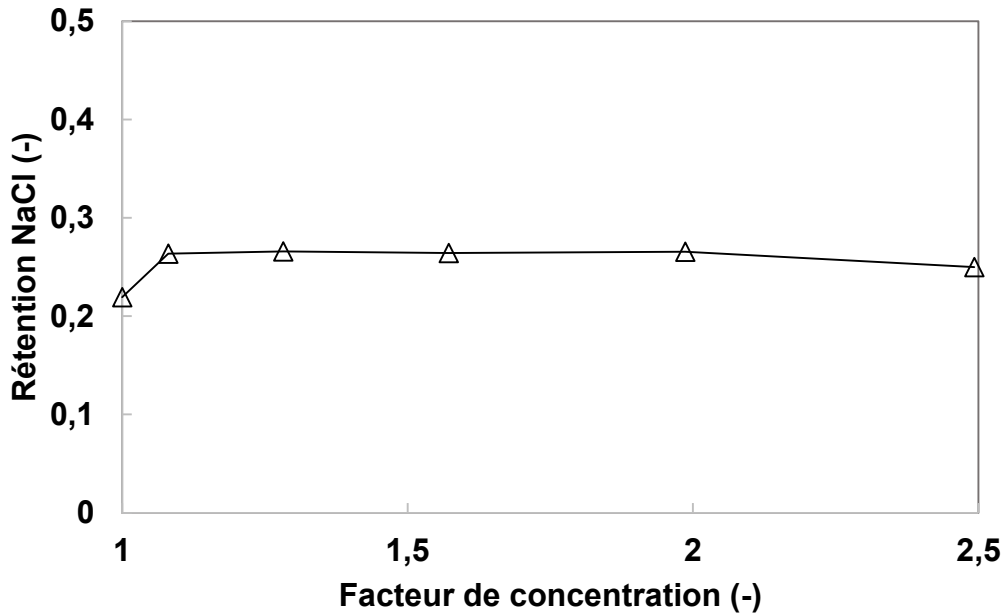


Figure 3-46 : Effluent 2B - Rétention du NaCl selon le facteur de réduction $_{[NaCl]_{initiale} = 3,9\%}$

La figure 3-47 représente la concentration en NaCl dans le perméat et le retentat selon le facteur de réduction volumique. Comme pour le COT, la concentration saline dans le perméat augmente avec le facteur de réduction volumique. Elle augmente de seulement 14% entre le début et la fin de la filtration, car les sels sont moins retenus que le COT. Le bilan matière sur NaCl est juste à 0,15%.

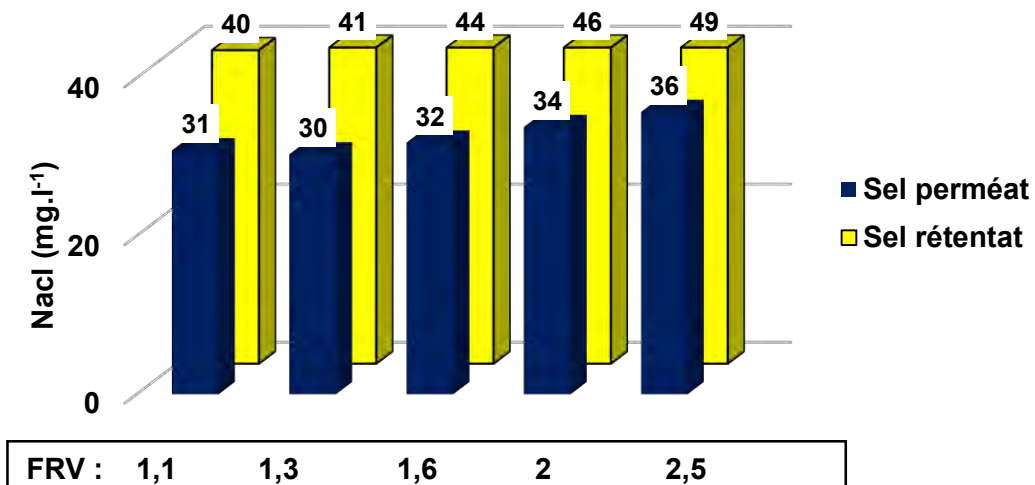


Figure 3-47 : Effluent 2B - Evolution de la concentration en NaCl dans le retentat et dans le perméat selon le facteur de réduction volumique – $NaCl_{initial} = 39\text{ mg.l}^{-1}$

Le tableau 3-26 compare la composition du perméat au démarrage et à la fin de l'essai.

Tableau 3-26 : composition du perméat sans réduction volumique et pour la réduction volumique maximale - ND : non détecté

	Démarrage de l'essai (FRV = 1)	Fin de l'essai (FRV = 2,5)
COT(mg.l ⁻¹)	67	85
[D4] (mg.l ⁻¹)	ND	ND
NaCl (% massique)	3,1	3,6

3.4.3. Comparaison NF frontale et tangentielle

Dans la partie précédente, les filtrations tangentielles à salinité variable ont été effectuées avec un effluent (2B) dilué 2 fois. Afin de comparer les résultats avec la filtration frontale, il est nécessaire d'avoir des effluents de compositions voisines. C'est le cas de l'effluent 2 dilué 5 fois dont les compositions organiques et salines sont proches de celles de l'effluent 2B dilué 2 fois (tableau 3-27).

Tableau 3-27 : Caractéristiques des effluents considérés pour comparer filtration tangentielle et filtration frontale

	Effluent 2B dilué 2 fois	Effluent 2 dilué 5 fois
Filtration	Tangentielle	Frontale
COT (mg.l ⁻¹)	60	50
[D4] (mg.l ⁻¹)	3,05	3,1
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	30	22
[NaCl] (mol.l ⁻¹)	0,3 – 0,7 – 1 – 1,3	0,25 – 1 – 1,3

La figure 3-48 représente les flux de perméat en fonction de la pression enregistrée lors des filtrations des deux effluents.

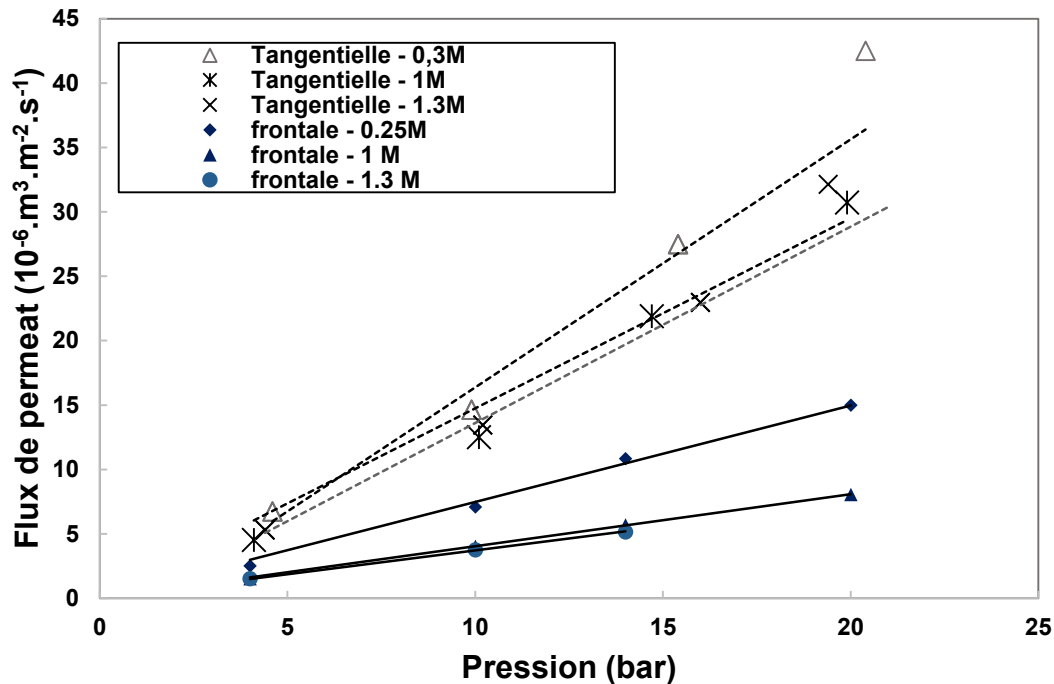


Figure 3-48: flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire selon la salinité et le mode de filtration – Effluent 2 : Filtration frontale & filtration tangentielle : effluent 2B

Comme attendu, on observe que les flux sont plus élevés en filtration tangentielle qu'en filtration frontale. Le tableau 3-28 présente les pentes calculées pour les configurations tangentielles et frontales pour une même salinité. Les pentes flux/pression sont de 2,5 à près de 4 fois supérieures en filtration tangentielle.

Tableau 3-28 : Comparaison du rapport flux de perméat/pression transmembranaire pour les configurations frontale et tangentielle selon la salinité

NaCl (mol.l ⁻¹)	(Jv/ΔP)tangentielle (m.bar ⁻¹ .s ⁻¹)	(Jv/ΔP)frontale (m.bar ⁻¹ .s ⁻¹)
0,25 (frontale) – 0,3 (tangentielle)	1,93	0,75
1	1,52	0,4
1,3	1,47	0,37

La figure 3-49 compare les abattements en COT obtenus en filtration frontale ou tangentielle en fonction de la salinité pour les différentes pressions considérées.

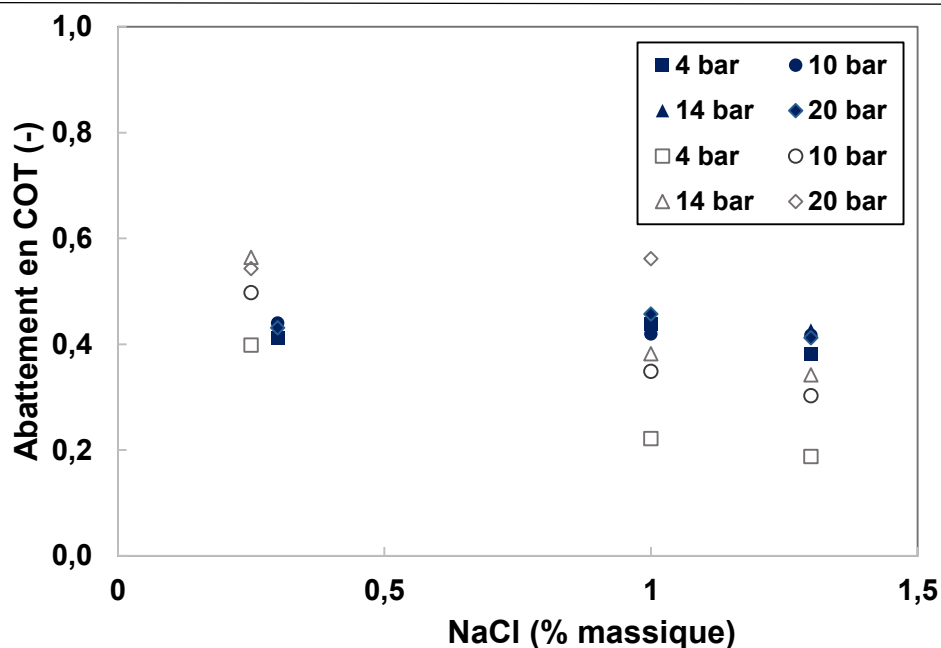


Figure 3-49 : comparaison filtration frontale et tangentielle - Abattement du COT en fonction de la salinité
 – Effluent 2 : Filtration frontale & filtration tangentielle : effluent 2B - symboles pleins : filtration tangentielle & symboles vides : filtration frontale

On constate que les valeurs d'abattement obtenues en tangentiel se situent dans la gamme de celles obtenues en frontal.

Contrairement à la configuration frontale, les abattements obtenus en tangentiel ne dépendent ni de la pression ni de la salinité, dans les conditions étudiées.

Pour les salinités les plus élevées (1 mol.l⁻¹ et 1,3 mol.l⁻¹), l'abattement obtenu en tangentiel est supérieur à ceux obtenus en frontal. Pour la salinité la plus faible, l'abattement obtenu en tangentiel est proche de celui obtenu en frontal pour la pression la plus faible.

L'indépendance de l'abattement par rapport aux paramètres opératoires (pression et salinité) montre que la filtration tangentielle est plus robuste que la filtration frontale pour l'abattement du COT.

La figure 3-50 compare les variations de la rétention en NaCl en fonction de la concentration (salinité) obtenues en filtration frontale et tangentielle.

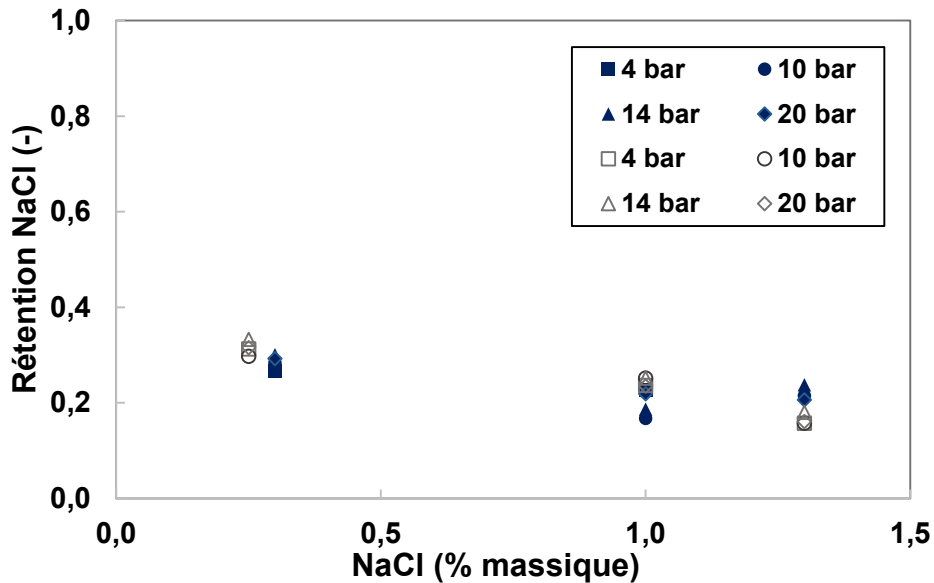


Figure 3-50 : effluents 2 et 2B – Rétention NaCl selon la salinité et le mode de filtration – Effluent 2 : Filtration frontale & filtration tangentielle : effluent 2B - symboles pleins : filtration tangentielle & symboles vides : filtration frontale

Aucune différence significative n'est observée. Dans les deux configurations, la rétention diminue quand la salinité augmente. Elle décroît d'environ 30 % à 0,25 mol.l⁻¹ à 16% à 1,3 mol.l⁻¹.

Dans tous les cas, comme attendu, on ne détecte pas de D4 dans le perméat. En effet, étant données les concentrations dans l'alimentation (environ 3 mg.l⁻¹ pour les effluents 2 et 2B dilués utilisés pour les expériences comparées dans cette partie) et les valeurs de rétention élevées observées par ailleurs, la concentration en D4 dans le perméat est inférieure au seuil de détection.

3.4.4. Discussion

Les filtrations en mode tangentiel ont permis d'atteindre des taux de rejets en D4 supérieurs à ceux obtenus en frontal. De plus la robustesse du procédé est améliorée. En effet, dans les conditions étudiées, l'abattement en COT est indépendant de la salinité et de la pression contrairement aux observations faites pour le mode frontal.

Plusieurs études montrent un lien important entre la circulation tangentielle, le comportement des gouttes à la surface d'une membrane et leur transfert à travers celle-ci (déformation, démixtion). Ces travaux concernent la microfiltration des émulsions, mais leurs conclusions peuvent aussi apporter des éléments pour comprendre les résultats observés en nanofiltration tangentielle des effluents siloxaniques.

Ainsi, la circulation tangentielle exerce sur les gouttes au voisinage de la membrane une force d'entraînement dans le sens de l'écoulement [43]. La force agissante (pression) qui génère le transfert des gouttes à travers la membrane est quant à elle perpendiculaire à ce plan. C'est la résultante de ces deux forces qui détermine le dépôt des gouttes à la surface de la membrane [88]. On peut supposer qu'en la limitation du dépôt en surface de la membrane des gouttes réduit le transfert des siloxanes contenus dans celles-ci à travers la membrane.

Ainsi, le transfert des siloxanes de la phase dispersée en mode tangential est réduit par rapport à celui obtenu en frontal, ce qui peut expliquer les rétentions supérieures obtenues en tangential comparées à celles obtenues en frontal.

Les pressions utilisées dans notre étude sont comprises entre 4 et 20 bar. Comme discuté précédemment, les résultats obtenus en frontal montrent que l'augmentation de la salinité diminue la cohésion des gouttes. En conséquence, la pression nécessaire au transfert des gouttes à travers la membrane diminue [44]. Néanmoins, en tangential, on n'observe pas d'influence de la salinité sur l'abattement. Il semble donc que, dans les conditions étudiées, les modifications des propriétés des gouttes liées à la salinité ne soient pas suffisantes pour provoquer une variation mesurable de leur transfert à travers la membrane.

3.5. Bilan & Conclusions

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la filtration membranaire de solutions siloxaniques. Les essais, réalisés en mode de filtration frontale, ont permis de quantifier les rétentions atteignables selon les variations des paramètres caractérisant les solutions (composition saline ou organique ...). Les travaux se scindent en quatre parties : nanofiltration frontale de solutions synthétiques, nanofiltration frontale d'effluents « procédés internes », ultrafiltration et microfiltration d'effluents « procédés internes », nanofiltration tangentielle d'effluents « procédés internes ».

Des effluents synthétiques ont été préparés avec les siloxanes L2, L4, L5, L6, D4 et D5. La nanofiltration de ces effluents a montré une rétention très élevée (quasi-totale) des siloxanes dans tous les cas évalués.

Les expériences de nanofiltration réalisées avec des effluents « procédés internes » ont permis d'établir plusieurs conclusions. Les rétentions observées pour le D4 sont très élevées, généralement supérieures à 90%. La concentration du perméat en D4 n'excède jamais 1 mg.l^{-1} . Dans certaines conditions, la NF permet d'obtenir des perméats dont la teneur en D4 est inférieure au seuil de détection des méthodes analytiques utilisées ($0,4 \text{ mg.l}^{-1}$).

Dans le cas de l'effluent 2, le passage d'un pH acide (3-5) à un pH neutre de 7, améliore nettement le traitement, notamment pour la rétention du D4. A pH 7, la membrane est plus hydrophile, ce qui peut augmenter la rétention des composés hydrophobes comme D4.

La robustesse du procédé a été évaluée. Pour les effluents 1 et 2, la dilution entraîne une diminution de la rétention du D4 et du L3OH. L'effet est similaire pour l'abattement en COT. Dans les deux cas, la dilution de l'effluent améliore la qualité du perméat malgré la diminution de la rétention. Au niveau de l'émulsion, la dilution diminue la taille des gouttes ce qui peut favoriser le transfert des siloxanes qu'elle contient. De plus, la dilution peut réduire la viscosité de la solution et augmenter la solubilité, deux phénomènes qui peuvent participer à l'augmentation du transfert de solutés organiques à travers la membrane.

Pour les deux effluents, l'accroissement de la salinité diminue l'abattement du COT et des composés ciblés. Les hypothèses avancées pour expliquer ces phénomènes sont les suivantes :

- L'augmentation de la salinité rend les gouttes moins cohésives ce qui favorise le transfert des siloxanes de la phase dispersée à travers la membrane.
- L'ajout de sel modifie les interactions triples solutés/eau/ions. Les solutés organiques se déshydratent, leur rétention diminue.

Cette baisse de rétention observée lorsque la salinité croît est habituelle pour les composés hydrophiles (comme le L3OH) mais est plus originale pour un composé hydrophobe (D4).

L'observation des rétentions/abattements atteints en fonction du rapport sels sur matière organique a montré que ce paramètre peut être pertinent pour tenter d'anticiper les résultats de filtration. En se plaçant dans une gamme de COT délimitée, il y a une diminution de la rétention du D4 et de l'abattement du COT quand le rapport salinité sur matière organique augmente et ce pour diverses compositions de l'effluent.

Les expériences réalisées dans des conditions similaires avec une membrane d'ultrafiltration ont donné des rétentions/abattements en D4/COT nettement inférieurs à la nanofiltration. Les essais réalisés avec une membrane de microfiltration ont montré des abattements quasi-nuls du COT et des rétentions très réduites du D4 par rapport aux autres types de filtration. Ces résultats confirment la nécessité d'utiliser des membranes de nanofiltration pour atteindre un niveau de rétention important des siloxanes.

Les nanofiltrations tangentielles ont donné des rétentions du D4 supérieures à celles observées en mode frontal. Le D4 est systématiquement non détecté dans le perméat (concentration en D4 inférieure à $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$), ce qui signifie que la rétention est au moins égale à 97,3%. Dans les conditions utilisées, l'abattement du COT est indépendant de la salinité. La circulation tangentielle a un double impact sur l'émulsion : elle augmente la pression minimum nécessaire à la démixtion des gouttes et limite leur accumulation à la surface de la membrane. Ces deux phénomènes réduisent le transfert des siloxanes contenus dans la phase dispersée à travers la membrane et peuvent être associés aux différences observées avec la configuration frontale.

**4 . Biodégradation
aérobie des siloxanes :
Etude de la capacité de
boues activées
acclimatées ou non à
dégrader les siloxanes**

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :
étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes : étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

Ce chapitre est consacré à l'étude de la biodégradation aérobie des siloxanes. L'objectif est d'évaluer la capacité d'une culture biologique libre à dégrader du D4. Pour ce faire, la méthode Oxitop a été choisie. Deux types de boues seront étudiées : des boues non acclimatées aux siloxanes issues d'une STEP urbaine et des boues ayant subi un protocole d'acclimatation dans un bioréacteur à membrane pilote alimenté par une solution contenant des siloxanes.

Au cours de cette étude, on utilise un co-substrat facilement biodégradable (acétate et autres nutriments, dont sels minéraux) dans le but de stimuler l'activité bactérienne et de créer une synergie avec le D4 conduisant à la dégradation de celui-ci. On cherchera à évaluer l'impact de la présence du D4 ainsi que l'influence de la part de DCO apportée par le D4 sur l'activité biologique.

La première partie du chapitre est dédiée au suivi d'un pilote BAM alimenté partiellement en siloxanes pendant 6 mois. Les performances seront présentées au travers des divers paramètres de fonctionnement : production de boues, élimination de la DCO et D4, nitrification/dénitrification. La seconde partie est dédiée aux investigations sur l'acclimatation des boues par les tests Oxitop. Ils sont réalisés avec des boues de STEP et avec des boues issues du pilote. Cette dernière partie permettra de conclure sur la biodégradabilité des siloxanes et sur l'aptitude des boues à s'acclimater aux siloxanes.

4.1. Exploitation d'un bioréacteur à membrane alimenté par du D4

Un pilote BAM est alimenté pendant 6 mois par un mélange de substrat contenant du D4. Le pilote estensemencé avec des boues de STEP. Celles-ci n'ont jamais été en contact volontaire avec du D4 et n'ont pas à priori la capacité à le dégrader. Le but est d'acclimater ces boues au D4 en leur apportant une alimentation contenant du D4. La proportion de D4 sera aussi étudiée.

Dans cette partie, on présente le suivi des paramètres opératoires du pilote pendant les six mois d'essai. Régulièrement, des tests Oxitop réalisés selon le protocole décrit précédemment avec les boues prélevées dans le pilote pour évaluer l'acclimatation. Ils seront présentés dans la seconde partie du chapitre.

Le pilote, son alimentation et les méthodes analytiques sont décrits en détails dans le chapitre matériels et méthodes.

4.1.1. Déroulement de la campagne

Le suivi exhaustif du comportement du procédé ne constitue pas le point central du projet. Il s'agit ici d'évaluer la capacité de boues activées issues d'une STEP urbaine à s'acclimater aux siloxanes. Le suivi des paramètres opératoires (MES, production de boues, colmatage de la membrane, élimination DCO et D4, nitrification/dénitrification) peut néanmoins contribuer à apprécier l'adaptation ou non du consortium biologique aux siloxanes.

La campagne s'est déroulée sur 157 jours. Le réacteur estensemencé avec 15 litres de boues activées prélevées dans une STEP urbaine. L'âge de boues (AB) est fixé à 5 semaines. On rappelle qu'un âge de boues long favorise l'acclimatation des boues à des composés réfractaires. On distinguera trois périodes au cours de la campagne expérimentale :

- Dans un premier temps, il n'y a pas d'apport de D4. L'alimentation est exclusivement constituée de solution nutritive. Dans cette période, on adapte les boues au réacteur et au substrat sans D4 (cette adaptation est nécessaire pour un passage de l'eau usée, à la station d'épuration, à un substrat synthétique, en BaM au laboratoire). Le volume de purge est progressivement amené à sa valeur visée dans la suite de l'essai (l'âge de boue n'est pas fixe). Le volume de purge est fixé à 400 millilitres par jour soit un AB de 5 semaines. Cette période dure au total 7 semaines, dont 5 à l'AB visé.

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes : étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

- Dans la seconde période, 20 % de l'apport nutritif en DCO est apporté par du D4. On commence ainsi l'acclimatation et ceci pendant 85 jours soit 2 AB.
- Dans la troisième et dernière période, de 35 jours soit 1 AB la contribution du D4 à la DCO dans l'alimentation est augmentée à 40%.

Le tableau 4-1 présente pour les trois périodes la concentration en D4 correspondant à la part de DCO quotidiennement apportée par le D4.

Tableau 4-1 : Concentration quotidienne apportée en D4 selon part de D4 dans la DCO globale apportée quotidiennement

Période	Durée de la période (jours)	Part de DCO en D4 (%)	[D4] correspondant (mgD4.l ⁻¹ .jour ⁻¹)
1	35	0	0
2	85	20	83
3	35	40	166

4.1.2. MES et production de boues

Les matières en suspension (MES) sont mesurées selon le protocole décrit dans le chapitre Matériels et Méthodes. La figure 4-1 présente l'évolution des MES dans le réacteur au cours de l'ensemble de la campagne.

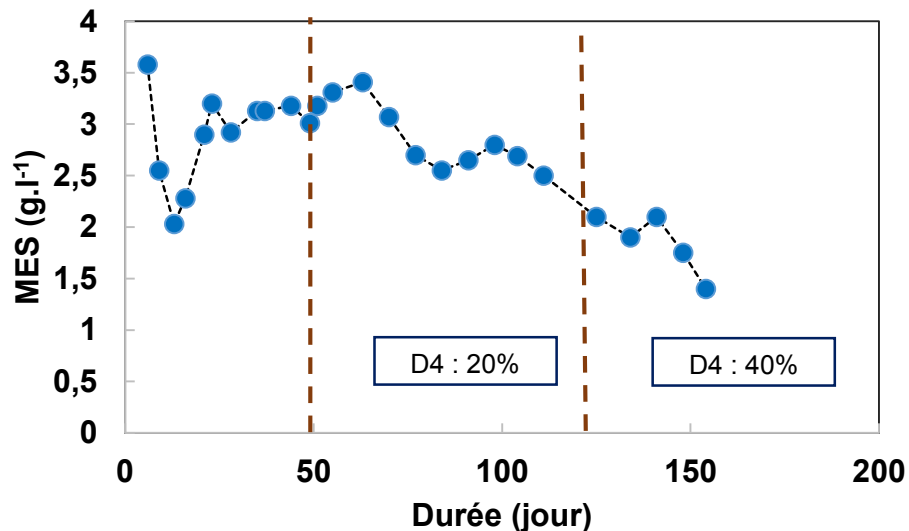


Figure 4-1: Evolution avec le temps de la concentration en MES dans le réacteur– Les pointillé verticaux marquent les deux modifications d'alimentation.

Au démarrage du pilote, la concentration en MES diminue fortement. Les boues proviennent d'un bassin aéré conventionnel et non d'un bioréacteur à membrane. Leur alimentation est modifiée (passage d'un effluent urbain à un substrat synthétique). Elles doivent donc s'adapter à ce nouvel environnement. Cette période de transition provoque naturellement une baisse d'activité se traduisant par une perte de biomasse, l'énergie des micro-organismes étant redirigée vers l'adaptation. Une fois les boues adaptées, la concentration en MES augmente et retrouve son niveau d'origine au bout de 20 jours environ pour rester ensuite stable jusqu'au 50ème jour.

A cette date, 20 % de la DCO apportée quotidiennement est remplacée par du D4. La concentration en MES diminue, Cette observation est une indication de la non assimilation du D4. En effet, si le D4 n'est pas assimilé à charge massique constante, la quantité de substrat disponible par unité de biomasse est réduite. La croissance des micro-organismes s'en trouve alors réduite. Cela explique cette diminution de la concentration en MES. Lorsque la part de D4 est doublée, il y a de nouveau diminution de la concentration MES après un temps de latence. Ce type de comportement lors d'un changement d'alimentation ont été observées dans des études antérieures [49].

A partir des valeurs de MES entre deux dates, on calcule la production de boues. Cette valeur correspond au bilan matière sur la quantité de boues dans le réacteur en tenant compte de la purge. Noté $B(\Delta t)$, elle se définit comme suit :

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :
étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

$$B(\Delta t) = (MES(t_2) - MES(t_1)) * V_0 - V_p * moyenne(MES(t_1, t_2))$$

Équation 4-1

On trace la production cumulée de boues ΣB en fonction de la durée d'exploitation (figure 4-2).

$$\Sigma B(t) = \sum_0^{t_2} B(\Delta t)$$

Équation 4-2

Une production de boues cumulée linéaire dans le temps indique une stabilisation de la croissance et l'atteinte du régime stationnaire.

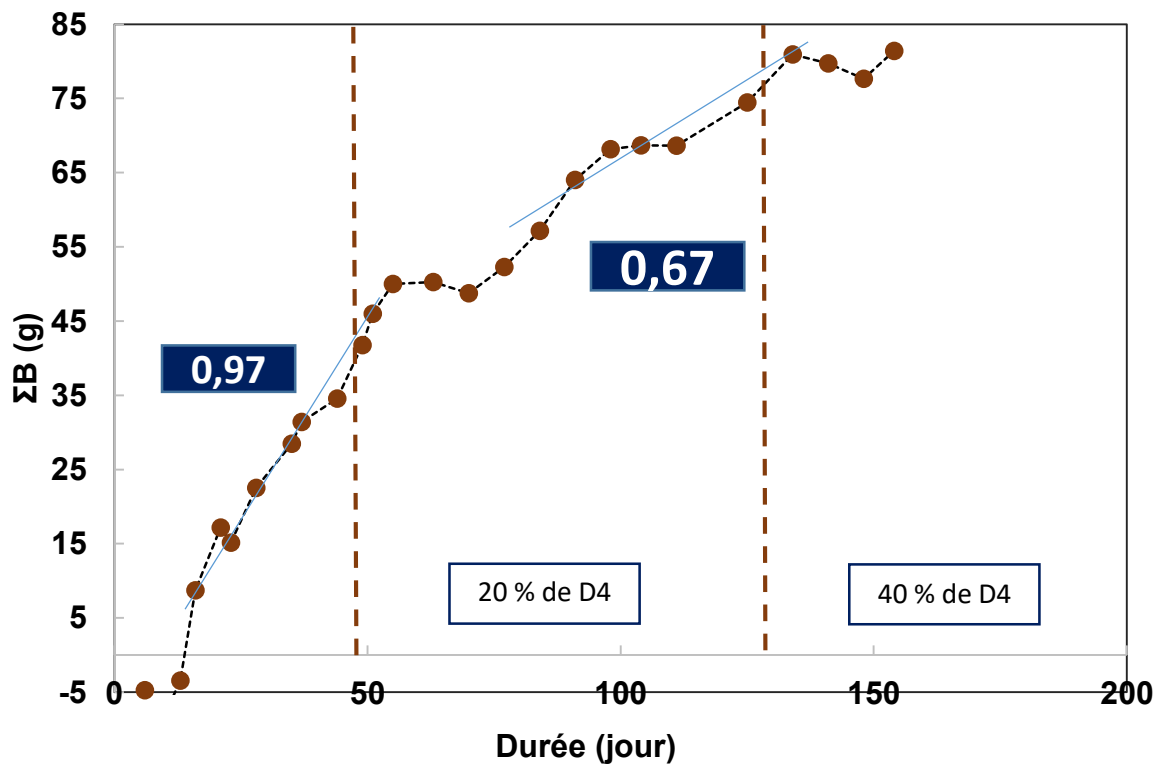


Figure 4-2: Production de boues cumulée en fonction de la durée d'exploitation – Les pointillés verticaux indiquent les changements d'alimentation

Au démarrage du pilote, les MES diminuent fortement (figure 4-2) la production de boues est négative. Il y a perte de boues sur les dix premiers jours d'exploitation. Une fois cette période d'adaptation passée, la production cumulée croît linéairement. Une fois la croissance régulière, on peut estimer que le système est stabilisé et la boue obtenue caractéristique du fonctionnement du pilote [49]. L'alimentation est alors modifiée, une partie de la solution nutritive est remplacée par du D4

Après le premier apport de D4 (49eme jour), la production cumulée de boues marque un palier. Cette perturbation est la conséquence du changement d'alimentation. Ce

palier est suivi d'une reprise de croissance. Néanmoins la croissance ralentit, la pente de la courbe de production cumulée de boues est de $0.67 \text{ gboues.jour}^{-1}$ alors qu'elle atteignait $0.97 \text{ gboues.jour}^{-1}$ avant le changement d'alimentation. Cette moindre production de boues est la conséquence de la non assimilation du D4 et de la diminution de la concentration des solutés assimilables. La stagnation puis la reprise de croissance de boues à vitesse de production réduite lors d'une modification d'alimentation a déjà été observée dans la littérature [50].

Après le doublement de la part de D4 dans l'alimentation, il y a une nouvelle période de stagnation semblable à celle de la phase précédente.

4.1.3. Elimination de la DCO et du D4

4.1.3.1. DCO et D4 dans le perméat du bioréacteur

Des échantillons de perméat sont analysés suivant les protocoles décrits dans le chapitre matériels et méthodes pour déterminer la DCO et le D4 résiduels après traitement.

Les figures 4-3 et 4-4 présentent les rendements d'épuration en DCO et en D4 au cours de l'essai. Les rendements sont calculés à partir des valeurs mesurées dans le perméat et des niveaux de DCO et D4 dans l'alimentation.

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :
étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

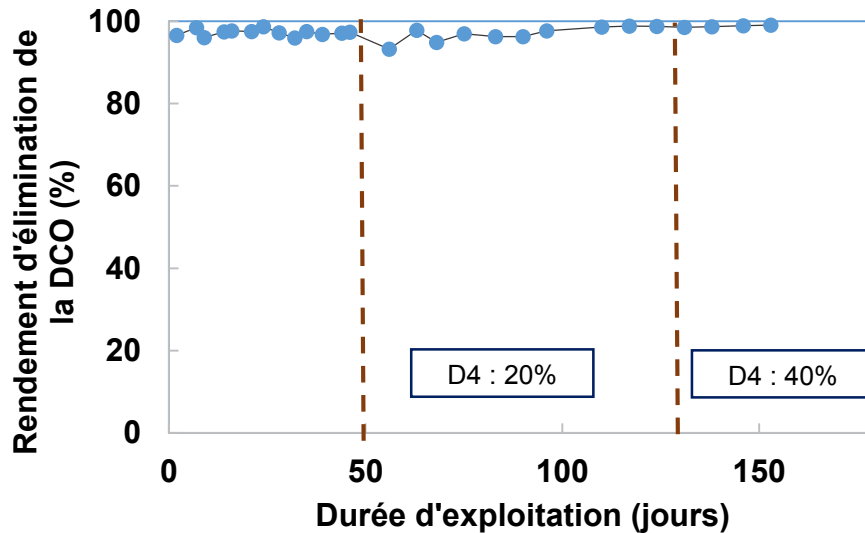


Figure 4-3 : Elimination globale de la DCO dans le pilote BAM - DCO quotidienne apportée=750 mgO₂.l⁻¹.jour⁻¹

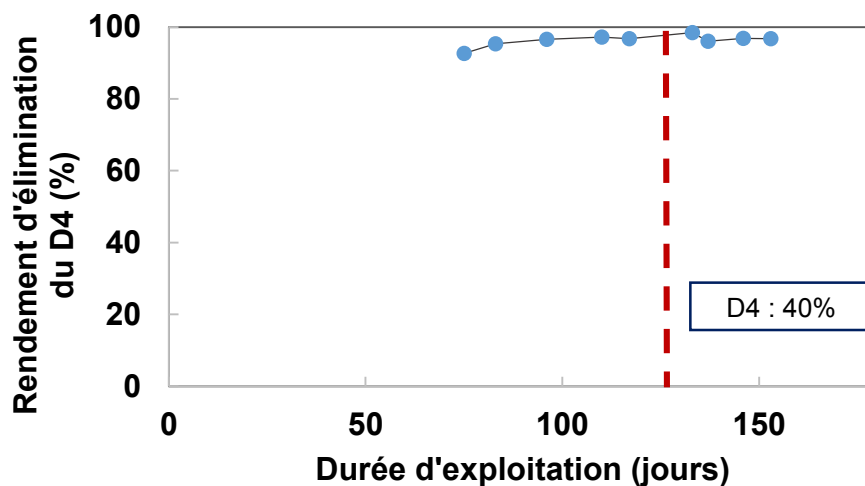


Figure 4-4 : Elimination globale du D4 dans le pilote BAM

L'élimination moyenne de la DCO en l'absence de D4 est de 97,3 %. Ces niveaux d'élimination sont classiquement observés pour le traitement des eaux usées en BAM, en présence de micropolluants [49]. Les composants de la solution d'alimentation sans D4 étant très biodégradables et non volatils, l'élimination de la DCO peut être attribuée intégralement à l'oxydation biologique. Après introduction du D4 dans la solution d'alimentation, l'élimination de la DCO reste au même niveau et ne semble pas affectée par la présence de D4, quelles que soient les proportions. Le D4 ne semble pas avoir d'effet toxique à court terme sur la biomasse.

L'élimination du D4 est élevée. Le rendement d'épuration est supérieur à 96%. Ce résultat signifie que le pilote est performant pour éliminer les siloxanes, mais n'indique

pas si cette élimination est due à de la dégradation biologique ou à d'autres phénomènes (adsorption, volatilisation...). L'élimination vers le compartiment aérien a été estimée à 50%. Le bilan matière indique donc qu'il reste 46% du D4 qui n'est ni évacué vers l'air, ni présent dans le perméat.

(Wang et al) ont mesuré, sur une STEP, les concentrations en D4 dans les différents compartiments (phase aqueuse, ciel gazeux ou boues solides) dans des bassins à boues activées. Ils ont retrouvé 4 % du D4 en sortie, 78% évacué vers le l'air par stripping et volatilisation et seulement 18% adsorbé sur les boues [69]. Cette étude montre la part important du D4 qui transfère vers l'air, ce qui est cohérent avec notre étude. Les différences de répartition entre les trois compartiments peuvent venir de différences d'aération ou d'une élimination par biodégradation absente dans l'étude (Wang et al). A ce stade nous ne pouvons conclure si les 46% de D4 restant sont, soit adsorbés sur les boues, soit dégradés.

4.1.3.2. Adsorption du D4 sur les boues du pilote

Faisant suite à la partie précédente, le D4 qui n'est ni dans le perméat, ni « strippé » vers la phase gazeuse peut être soit dégradé par les micro-organismes soit adsorbé sur les boues.

L'observation, dans les parties précédentes, des paramètres de fonctionnement du pilote vont dans le sens d'une absence d'activité biologique induite par le D4 et donc d'une non biodégradation de celui-ci. Dans cette partie, on tente d'estimer par le calcul la masse de D4 adsorbée sur les boues en faisant l'hypothèse que tout la diminution de D4 dans le perméat est dû à l'adsorption sur les boues (pas de biodégradation).

Dans l'hypothèse d'une dégradation nulle du D4, la répartition du D4 apporté quotidiennement entre les différents compartiments est la suivante :

- 50 % du D4 introduit quotidiennement est perdu par stripping (voir chapitre 2)
- On a mesuré une valeur moyenne de 4 % de D4 en sortie perméat
- Ainsi, 46 % du D4 s'accumule entièrement sur les boues

On établit le bilan massique sur le D4. En plus du D4 déjà absorbé, il faut tenir compte du D4 transféré de la solution vers les boues et du D4 absorbé qui est éliminé par la purge quotidienne.

On fait alors plusieurs hypothèses :

- On estime que le D4 s'adsorbe aussi facilement sur des boues « anciennes » que sur des boues « jeunes ».
- Le D4 adsorbé perdu par purge ne dépend que de la quantité adsorbée à l'instant précédent.

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :
étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

- Tout le D4 non dégradé ou non « strippé » est adsorbé sur les boues.
- Il n'y a ni désorption, ni limite d'adsorption.

Le bilan s'écrit sur l'intervalle $[t_1, t_2]$:

$$A(t_2) = A(t_1) + \frac{(-V_p * MES(t_1) * A(t_1) + Q_A(\Delta t))}{MES(t_2) * V_0}$$

Équation 4-3

Avec $A(t)$: Quantité accumulée de D4 adsorbé par gramme de boue à l'instant t (gD4.gboues^{-1}), $Q_A(\Delta t)$: quantité adsorbée dans l'intervalle (g de D4) = 46% de la masse de D4 apportée sur l'intervalle Δt , V_p : volume de purge (l), et V_0 : volume du réacteur(l).

La courbe de la figure 4-5 présente la masse cumulée de boues adsorbée sur les boues au cours de l'essai.

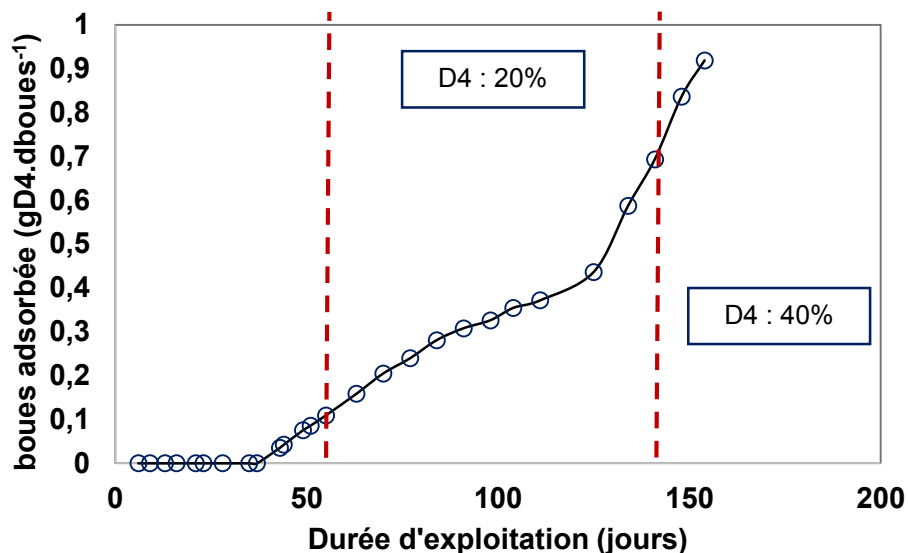


Figure 4-5: Estimation de l'adsorption cumulée du D4 sur les boues au cours de l'essai selon les hypothèses et bilan exposés dans le paragraphe précédent

Dès le 1er ajout de D4, l'adsorption sur les boues commence. Elle s'intensifie quand la quantité de D4 quotidiennement apportée est multipliée par deux et ce d'autant plus que la quantité de MES diminue. La quantité de D4 adsorbée sur les boues atteindrait alors 0.92 gD4/gboues à la fin de l'essai.

Il n'existe pas de référence spécifique à l'adsorption du D4 sur des boues. Mais des travaux ont été consacrés à l'adsorption du D4 sur des matériaux poreux. Une étude récente de l'adsorption du D4 contenu dans un effluent gazeux sur des nanoparticules d'aluminosilicates mesoporeux, a atteint une adsorption maximale de 0.11

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :
étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes
gD4.gadsorbant⁻¹ [89]. Cette valeur est très inférieure à celle estimée par notre calcul.
Il est probable que, dans notre bioréacteur, l'adsorption ne soit pas continue et la perte
par stripping variable avec le temps.

4.1.4. Nitrification/dénitrification & cycles d'aération

4.1.4.1. Dosage des composés azotés (ammonium, nitrite, nitrate) - Nitrification/dénitrification

Les résultats du dosage des trois formes d'azote (NH₄⁺, NO₂⁻ et NO₃⁻) sont présentés sur les figures 4-6 à 4-8. Ces mesures ont commencé au bout de 70 jours d'essais afin de contrôler le déroulement des réactions de nitrification/dénitrification et de s'assurer de la non accumulation des espèces azotés dans le réacteur.

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :
étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

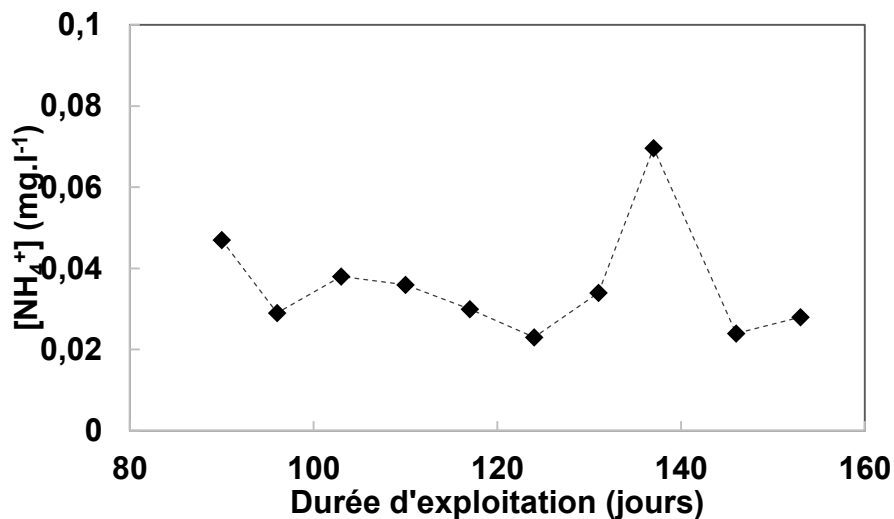


Figure 4-6: Evolution de la concentration en NH_4^+ dans le pilote

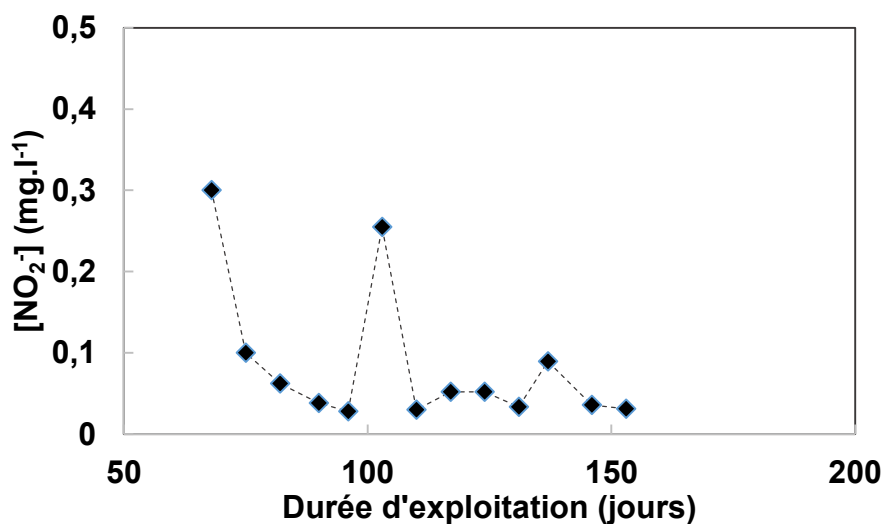


Figure 4-7: Evolution de la concentration en NO_2^- dans le pilote

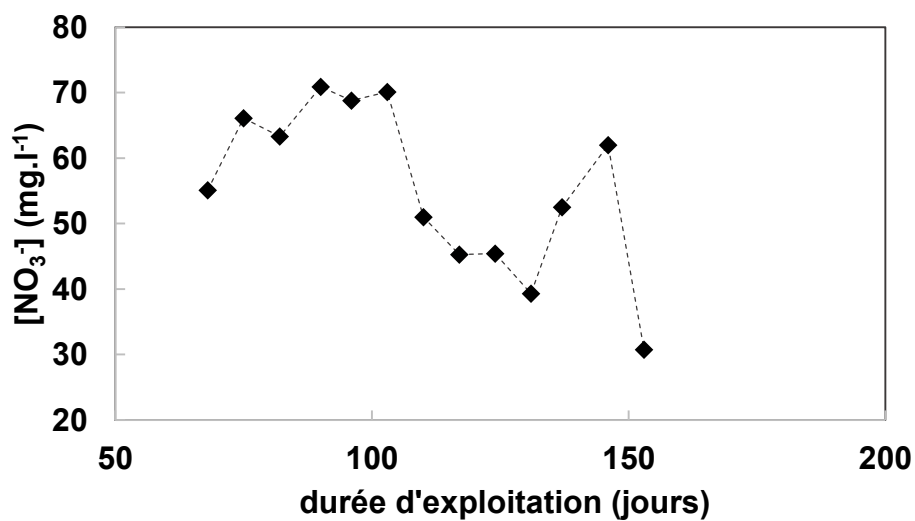
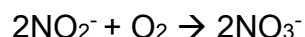


Figure 4-8: Evolution de la concentration en NO_3^- dans le pilote

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes : étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

Le processus de nitrification est le processus biologique par lequel les ions ammoniums sont transformés en nitrates. La transformation se fait en deux étapes, chacune sous l'action de micro-organismes différents. Les ions ammoniums sont oxydés en nitrites, puis les nitrites sont oxydés en nitrates. C'est un processus aérobie. Au niveau chimique le processus se déroule comme suit :



La dénitrification est le processus biologique qui transforme les nitrates en azote gazeux. Cette réaction se déroule généralement en l'absence d'oxygène avec des bactéries utilisant les nitrates comme accepteurs d'électrons. La dénitrification comprend généralement la production de plusieurs intermédiaires issus de réaction successives conduisant à l'azote gazeux par l'enchaînement suivant :



Les concentrations mesurées en NH_4^+ (figure 4-6) et en NO_2^- (figure 4-7) sont faibles par rapport aux concentrations apportées quotidiennement en NH_4^+ (21 et 16 mg.l^{-1}). Le processus de nitrification est complet. Les concentrations en NO_3^- restent élevées pendant toute la durée de l'exploitation. Mais il n'y a pas d'accumulation de NO_3^- dans le réacteur, la concentration demeure dans l'intervalle 55-75 mg.l^{-1} malgré un apport quotidien compris entre 90 et 67 mg.l^{-1} (figure 4-8). La dénitrification est incomplète.

Les courbes d'aération présentées dans la partie suivante, montrent un fonctionnement du pilote essentiellement en condition aérobie, ce qui est cohérent avec les analyses qui viennent d'être décrites et pour lesquelles on a : $[\text{NH}_4^+] < \text{NO}_2^- < [\text{NO}_3^-]$. L'absence de périodes anaérobies suffisamment longues défavorise la dénitrification. La circulation continue ne permet pas de période aérobie stricte. Le réglage du cycle d'aération doit permettre d'alterner des périodes de fonctionnement aérobies et anoxiques.

4.1.4.2. Cycle d'aération

Le réacteur est aéré de manière discontinue. Les courtes périodes d'aération par bullage d'air à la base du réacteur alternent avec des périodes sans aération plus longues pendant lesquelles l'oxygène dissous est consommé. A l'origine le premier cycle d'aération alternait en 15 minutes de bullage de l'air entrecoupées de 50 minutes sans aération (cycle 15/50). La figure 4-9 présente un enregistrement sur 8 heures de l'oxygène dissous dans ces conditions.

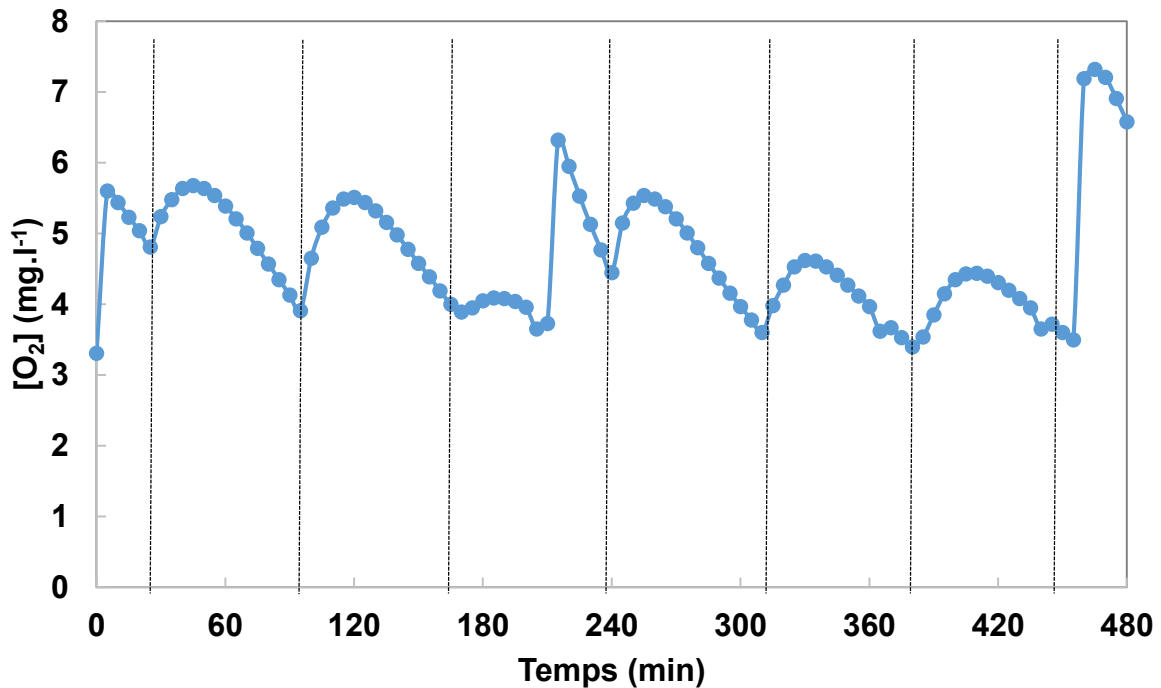


Figure 4-9 : Variation de la concentration d'oxygène dissous pour le cycle d'aération 15/50 – En pointille : déclenchement de l'aération (durée : 15 minutes)

Lors des phases d'aération, d'une durée de 15 minutes, on constate que la concentration en oxygène dissous augmente rapidement, puis commence à diminuer dès que l'aération s'interrompt. Cette diminution, due à la respiration des microorganismes, est lente. Le réacteur est ouvert. Le contact entre la surface du réacteur et l'atmosphère permet de transférer de l'oxygène vers le réacteur, contrebalançant la consommation par les micro-organismes. De plus, la circulation permanente des boues favorise le transfert d'oxygène de l'air vers la phase aqueuse. Tous ces effets empêchent d'atteindre une période de fonctionnement anaérobie (sans oxygène dans le réacteur) ou au moins anoxique (concentration en oxygène inférieure à 1 mg.l^{-1}). Cette constatation explique la dénitrification limitée mise en avant dans la partie précédente. Il faut modifier le cycle d'aération pour atteindre un fonctionnement du réacteur alternant phases aérobies et phases anoxiques.

Pour atteindre cet objectif, on peut réduire la durée d'aération et allonger la période sans aération. Une aération brève suffit à apporter une grande quantité d'oxygène dissous. A l'opposé la diminution de l'oxygène dissous est lente. L'aération va donc être réduite à 10 minutes et la non-aération portée à 180 minutes (cycle 10/180). La figure 4-10 présente en enregistrement du nouveau cycle.

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :
étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

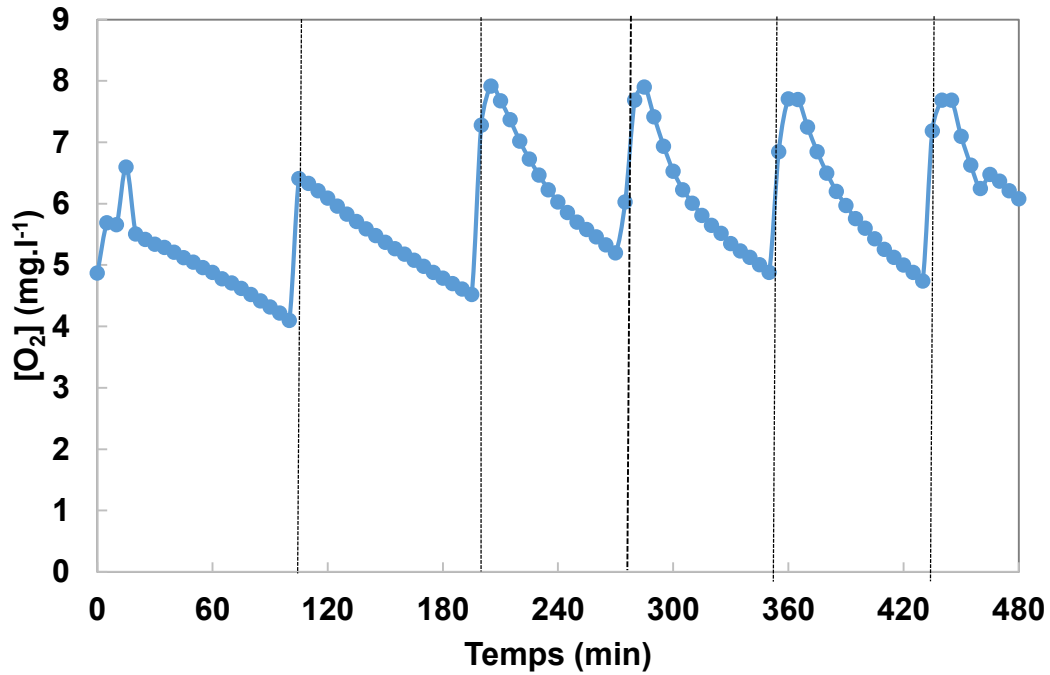


Figure 4-10: Variation de la concentration d'oxygène dissous pour le cycle d'aération 10/180 - En pointille : démarrage de l'aération

Avec ce nouveau cycle, la réduction de la concentration en oxygène dissous entre deux pulses d'aération est plus forte. Après une courte période de transition, l'amplitude de la variation de concentration est de 2,7 mg.l⁻¹ contre 1,5 mg.l⁻¹ avec le cycle d'aération précédent. La diminution reste cependant trop faible pour atteindre le fonctionnement anoxique (concentration en oxygène dissous inférieure à 1 mg.l⁻¹). La figure 4-11 présente le profil d'oxygène pour le cycle finalement adopté pour obtenir un fonctionnement du réacteur alternant phases aérobies et anoxiques. Ce cycle correspond à 10 minutes d'aération toutes les 5 heures (cycle 10/300). Il semble que 3 heures suffisent pour atteindre le fonctionnement aérobie mais à cause de la circulation des boues, nous avons opté pour une marge de sécurité. En effet, comme vu plus haut, la circulation des boues participe à l'aération du réacteur et ralentit l'établissement de la phase anoxique.

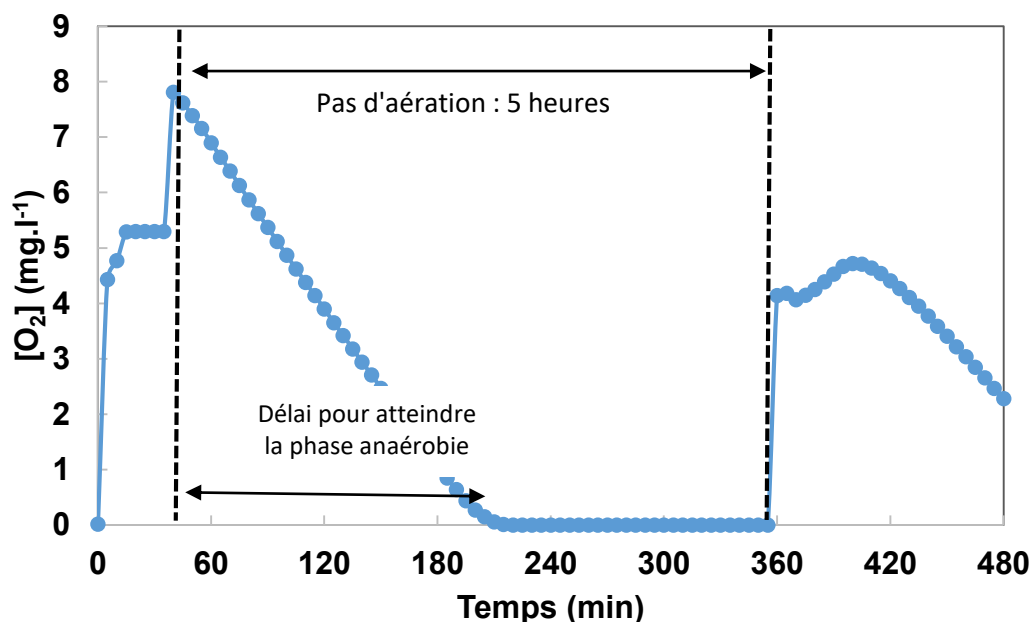


Figure 4-11 : Variation de la concentration d'oxygène dissous pour le cycle d'aération 10/300

La régulation de l'aération du réacteur a pris plusieurs semaines. Le cycle présenté ci-dessus a été mis en place au 80^{ème} jour de l'essai. Malgré la mise en place d'un cycle d'aération permettant l'alternance de phases aérobies et anoxiques, la dénitrification reste incomplète. Pendant la première partie de l'essai, les populations de bactéries dénitrifiantes anaérobies se sont peu développées, puisqu'en conditions défavorables. Par la suite, en dépit de la mise en place de conditions plus favorables, elles ont un développement lent et ne peuvent pas croître immédiatement après la mise en place du nouveau cycle. Par l'utilisation d'une base substrat synthétique, bien que ses constituants le rende relatives « complexe », nous avons peut-être ici limité la variété du consortium microbien développé, et donc sa capacité à dégrader un substrat récalcitrant.

4.1.5. Flux de perméat et colmatage

A partir de la mesure du flux de perméat, on calcule le rapport instantané flux sur pression transmembranaire. Cette donnée permet de suivre le colmatage de la membrane.

La filtration est continue. La figure 4-12 décrit l'évolution du rapport flux/pression le long de l'essai.

En dépit de ces lavages réguliers, le rapport flux/pression décroît progressivement. La membrane se colmate irréversiblement avec le temps. Lorsque ce rapport a été divisé par deux par rapport à sa valeur initiale, la membrane est nettoyée chimiquement.

La membrane nettoyée présente une perméabilité initiale supérieure à l'ancienne. On obtient des flux de perméat équivalents pour une pression appliquée plus faible. Un comportement à la filtration identique est observé pour les premières semaines d'exploitation. Puis le rapport flux/pression chute à l'apport de D4 et de manière continue. Les nettoyages mécaniques (circulation) ne permettent plus de recouvrer la perméabilité initiale de la membrane. Ce colmatage soudain intervient à la suite du passage de la part de D4 dans l'alimentation de 20 à 40 %. Le métabolisme des micro-organismes se trouve perturbé par la diminution de la matière organique assimilable et la floculation affectée par cette période de famine. Il peut en résulter un relargage d'exopolymères responsable du colmatage de la membrane. Ces éléments sont des hypothèses que nous n'avons pas vérifiées.

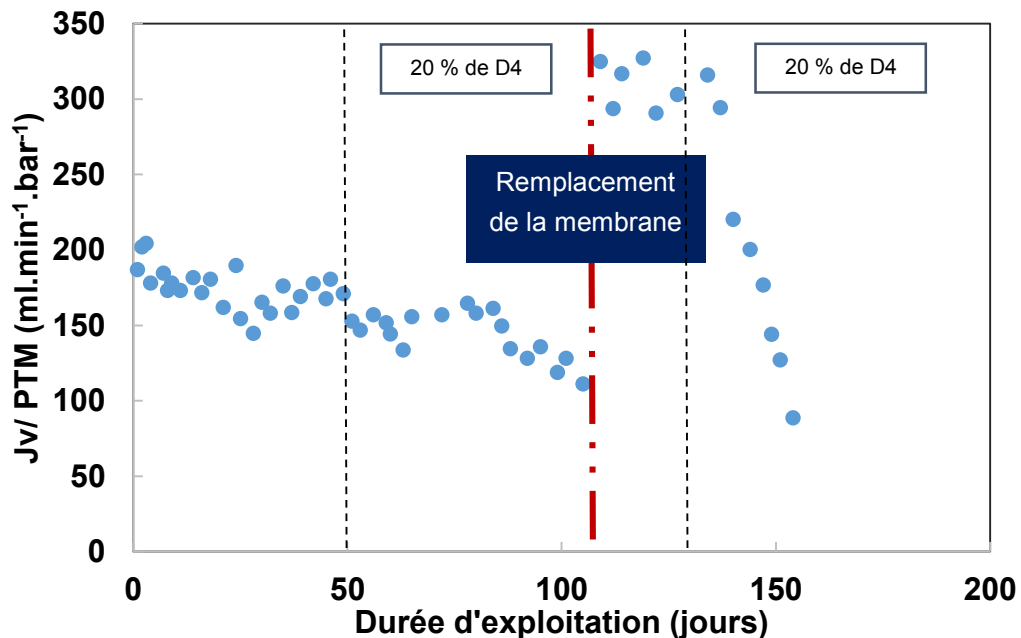


Figure 4-12 : Evolution du rapport instantané flux de perméat sur pression transmembranaire en fonction de la durée d'exploitation du pilote

4.1.6. Synthèse

La diminution des MES après chaque augmentation de la proportion de D4 dans l'alimentation laisse penser que celui-ci n'est pas assimilé. La proportion de substrats assimilable diminue à contrario du D4. Il y a ainsi moins de matières organiques biodégradables par unité de biomasse. Les populations bactériennes déclinent pour s'adapter à la situation. Au niveau de la production de boues, la diminution de l'apport de solution nutritive dans l'alimentation entraîne une stagnation puis une réduction de la croissance des boues.

Par contre, l'élimination du D4 est importante (>96%). Mais ces rendements d'épuration élevés sur le D4 ne sont pas synonymes de biodégradation. Des tests d'activité biologique (Oxitop) sur les boues du pilote ont été réalisés régulièrement tout au long de l'essai. Les résultats de ces tests, présentés dans la partie suivante, doivent permettre de conclure sur l'acclimatation ou non des boues aux siloxanes.

4.2. Evaluation de la biodégradabilité du D4- par des boues acclimatées et non acclimatées

4.2.1. Cadre de l'étude

Dans cette partie des boues prélevées en station d'épuration ou dans le pilote BAM sont mises en contact directement avec des siloxanes dans les flacons tests. L'objectif est de comparer la capacité de ces deux types de boues à dégrader des siloxanes.

Le protocole complet des tests Oxitop est décrit en détail dans le chapitre 2 : matériels et méthodes. Les substrats utilisés sont constitués de mélanges à base d'octaméthylcyclotetrasiloxane (D4), dont on cherche à évaluer la biodégradabilité, et d'acétate, aisément biodégradable, dans des proportions variables.

Le principe de cette étude est de comparer deux à deux les flacons contenant la même quantité d'acétate avec ou sans D4. On pourra alors évaluer les variations de consommation d'oxygène ou les perturbations engendrées par la présence de D4 sur l'activité des boues. L'évaluation de différents taux de D4 permet de voir si cette synergie existe et si le ratio entre les deux substrats impacte l'activité biologique. Cette configuration, avec plusieurs flacons en parallèles, permet d'évaluer simultanément l'effet des divers taux de D4. On évalue ainsi l'impact du D4 sur l'activité biologique des boues qualitativement et quantitativement.

Des mélanges acétate/D4 représentant une Demande Chimique en Oxygène (DCO) constante ($200 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$) avec des taux en D4 variant de 20 à 100% sont préparés. Pour chaque flacon contenant un mélange acétate/D4, un flacon avec la même quantité d'acétate sans D4 est aussi préparé.

Deux témoins sont aussi mis en place. Un flacon contenant des boues seules (témoin d'activité endogène) et un flacon contenant $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de DCO apportée exclusivement par de l'acétate facilement assimilable (témoin d'activité). L'activité endogène désigne la respiration du consortium biologique sans substrat complémentaire. Elle résulte de la consommation de résidus cellulaires autochtones pour la formation de biomasse et

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :

étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

de la consommation d'énergie de maintenance [50]. L'activité endogène doit être la plus faible possible pour ne pas masquer les effets des substrats évalués. C'est pour cette raison que les boues sont mises à jeuner avant inoculation. Le second témoin permet de valider le bon fonctionnement du consortium. Ce témoin permet de vérifier que le consortium a bien jeuné mais qu'il est resté actif. Dans ce cas, la respiration endogène est très faible et l'apport d'un substrat facilement assimilable doit induire une respiration importante. On le qualifiera de témoin de dégradation optimale. Le tableau 4-2 résume le contenu des flacons. Le contenu est identique pour tous les tests présentés par la suite. La concentration massique correspondant à la DCO apporté par le D4 est calculé théoriquement en considérant que tout el D4 est oxydé en SiO₂.

Tableau 4-2: Contenu des flacons utilisés pour les tests – DCO totale = 200 mgO₂.l⁻¹ – Volume de la phase aqueuse = 80 ml

Part de DCO apportée par le D4 (%)	DCO apportée par l'acétate (mgO ₂ .l ⁻¹)	DCO apportée par le D4 (mgO ₂ .l ⁻¹)	[D4] (mg.l ⁻¹)	remarque
0	0	0	0	Flacon « eau UP » - témoin endogène
0	200	0	0	Témoin dégradation optimale
100	0	200	111	D4 sans co-substrat
0	160	0	0	
20	160	40	22.2	
0	120	0	0	
40	120	80	44.4	
0	80	0	0	
60	80	120	66.6	
0	40	2	0	
80	40	160	88.8	
0	120	0	66.6	

4.2.2. Consommation d'oxygène et assimilation du D4 par des boues non acclimatées

Les flacons sontensemencés avec des boues prélevées dans une station d'épuration (STEP) à la périphérie de Toulouse. Les boues utilisées au démarrage du pilote décrit

dans la partie 4.1 proviennent de la même station. Après prélèvement, les boues sont placées à jeuner sous agitation et aération pendant 12 heures minimum.

4.2.2.1. Consommation d'oxygène

Les courbes suivantes (figure 4-13) présentent la consommation d'oxygène en fonction du temps directement fournies par l'appareil Oxitop. Le faisceau de courbes ainsi généré permet de comparer l'assimilation du substrat dans les diverses proportions. Détaillons les courbes pour mieux en cerner le sens.

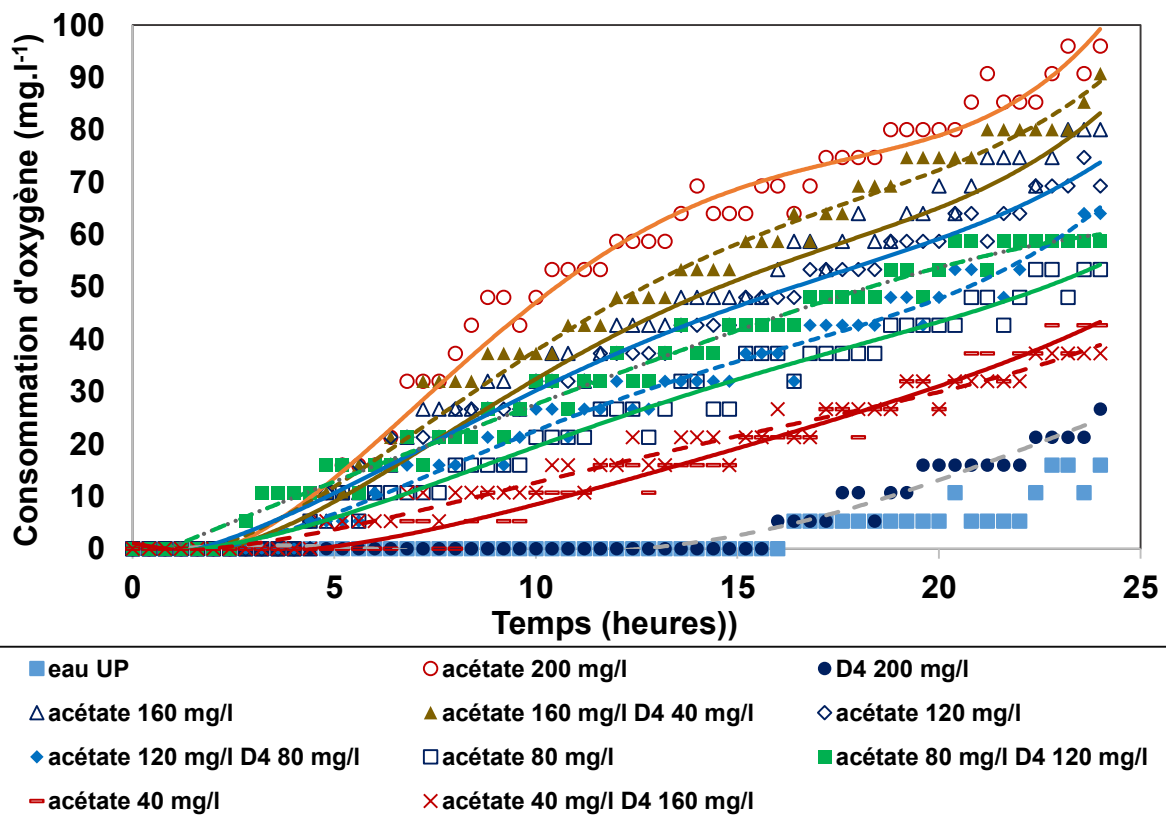


Figure 4-13: Consommation d'oxygène par les boues de STEP en fonction du taux de D4 – Boues non acclimatées

La courbe de respiration endogène (eau UP) ne montre aucune consommation d'oxygène pour les premières seize heures. Les boues n'ont aucun substrat à consommer. A partir de la seizième heure, les boues encore actives commencent à dégrader les produits de lyse des autres micro-organismes, ce qui induit une faible consommation d'oxygène. La courbe de référence, acétate à 200 mg.l⁻¹ présente les valeurs les plus élevées, avec une phase de latence inférieure à 1 heure. Elle montre le bon fonctionnement du consortium bactérien et quantifie une respiration maximale pour ce niveau de substrat. Aucune des courbes des mélanges acétate/D4 ne présente des valeurs aussi élevées malgré une DCO totale égale. Les mélanges

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :
étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

acétate/D4 entraînent donc une activité biologique moindre. Le paragraphe suivant approfondira la comparaison des consommations d'oxygène avec ou sans D4.

On observe qu'il n'y pas de différence entre la consommation d'oxygène endogène (eau UP) et la consommation d'oxygène en présence du « D4 pur ». La présence de D4 ne semble avoir aucun impact sur les boues.

4.2.2.2. Comparaison de la consommation d'oxygène pour une même quantité d'acétate avec ou sans D4

Afin de mieux distinguer les différents cas évalués, les courbes de la partie suivante comparent la respiration induite par un mélange D4/acétate et la respiration induite par la même quantité d'acétate sans D4.

Les figures 4-14 à 4-17 présentent chacune la consommation d'oxygène en fonction du temps provoquée par la dégradation d'un mélange D4/acétate et la courbe obtenue pour la même quantité d'acétate sans D4, respectivement pour une DCO apportée en D4 de 20, 40, 60 ou 80%. Les deux témoins (respiration endogène et dégradation optimale) sont aussi reportés systématiquement.

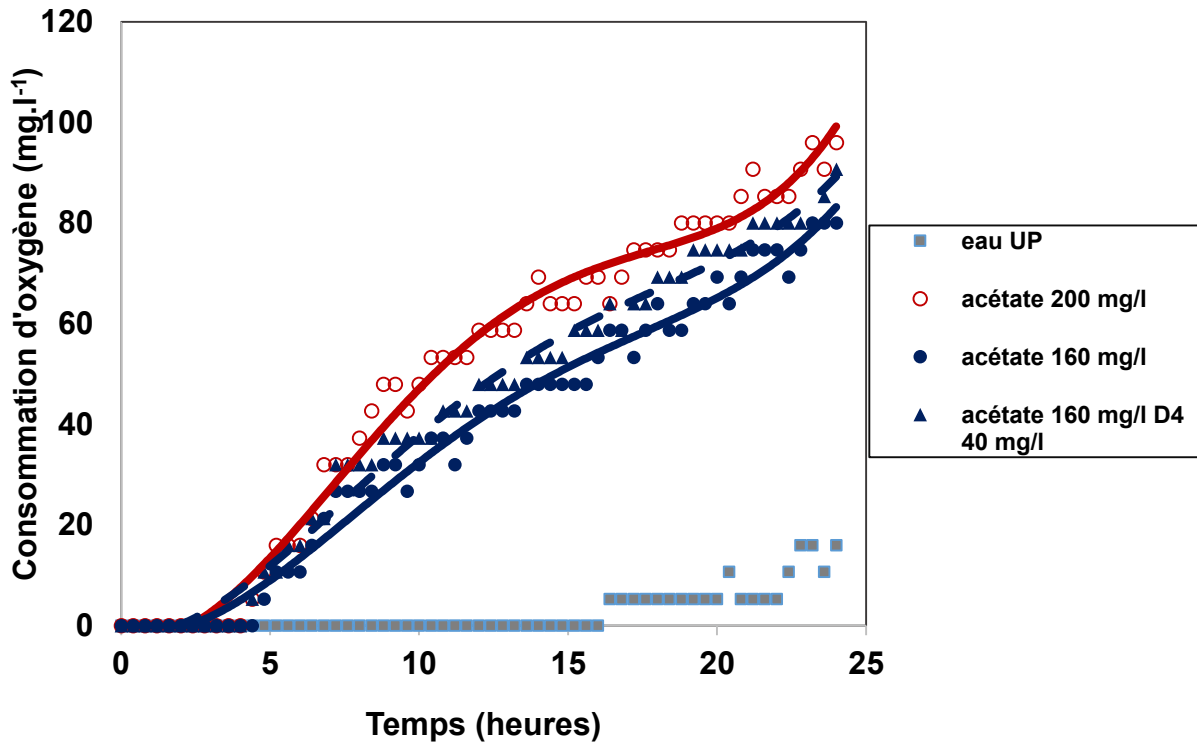


Figure 4-14: Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 20 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues non acclimatées

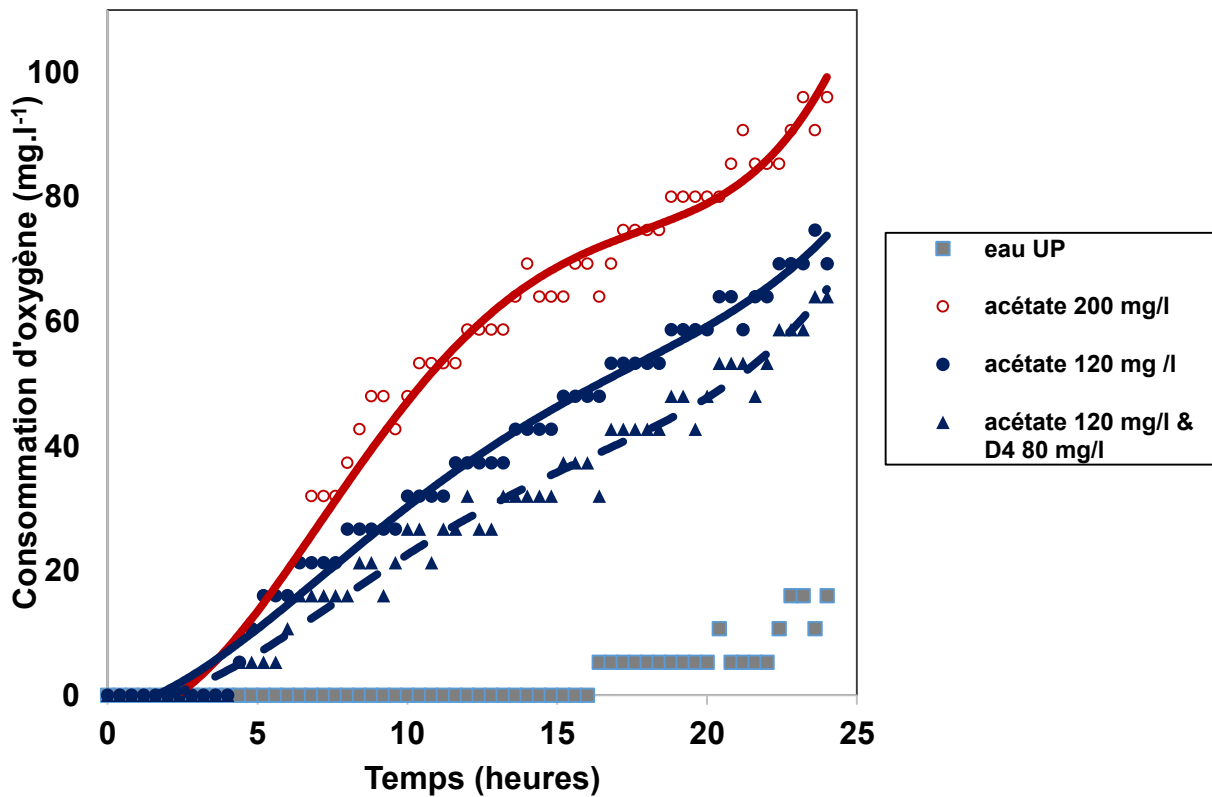


Figure 4-15: Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 40 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues non acclimatées

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :

étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

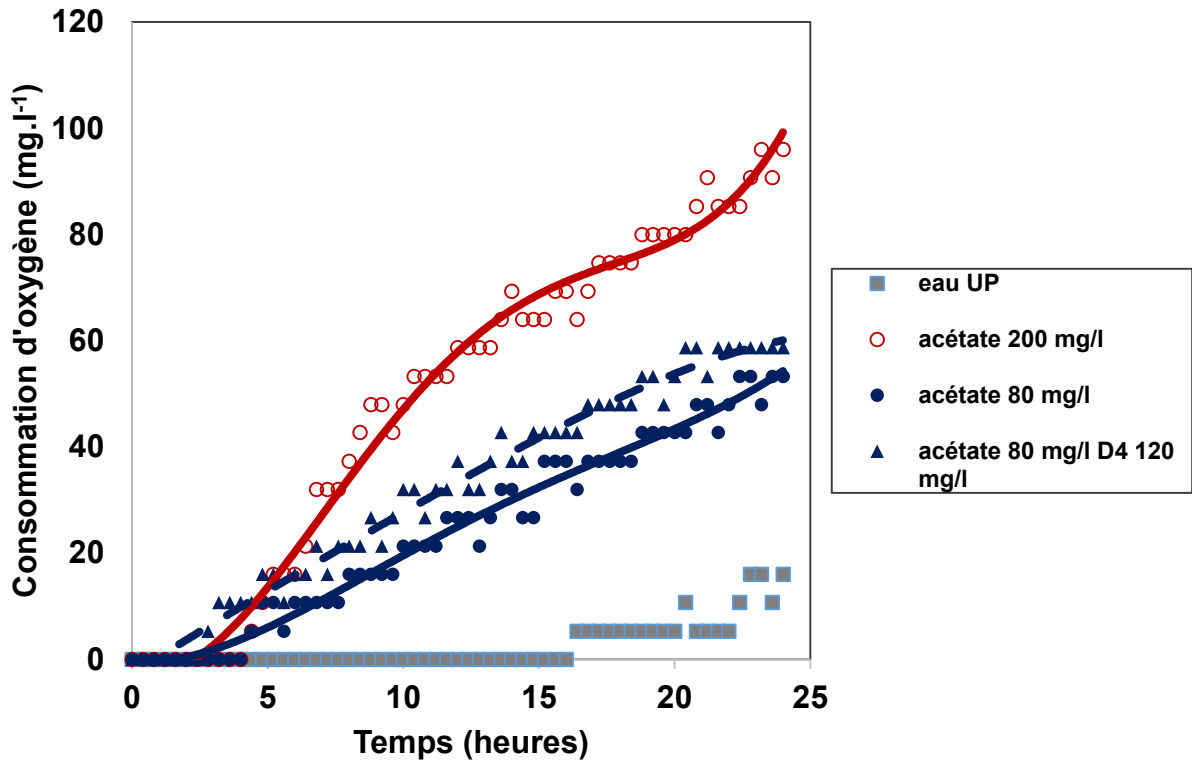


Figure 4-16 : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 60 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues non acclimatées

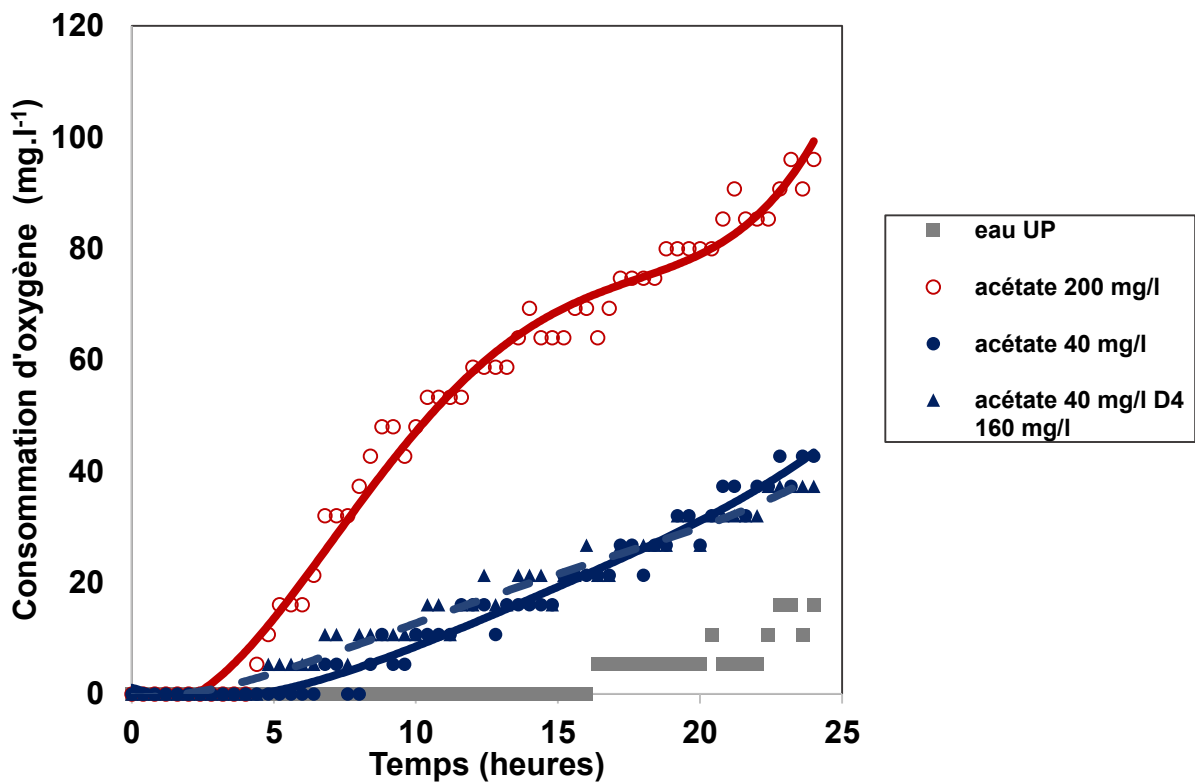


Figure 4-17: Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 80 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues non acclimatées

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes : étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

Pour les quatre graphiques (figures 4-14 à 4-17), on observe que les courbes acétate/D4 et acétate seul entraînent, à quantité d'acétate identique, des consommations d'oxygène très proches, au vu des écarts déterminés dans le chapitre 2. La consommation d'oxygène peut donc être entièrement attribuée à la dégradation de l'acétate. La présence de D4 dans le flacon, quel que soit le taux de D4 dans le mélange, n'a aucun impact sur le résultat, une forte dose de D4 n'est pas plus toxique ou plus assimilable. Seule la vitesse de consommation change selon la quantité d'acétate, suivant très logiquement les lois cinétiques biologiques.

4.2.2.3. Vitesse de dégradation

Les courbes reportées sur la figure 4-18 permettent de distinguer trois zones. Une période de latence, où il n'y a pas de consommation d'oxygène (1) : la dégradation des substrats n'a pas encore débuté. Ensuite une période de consommation importante d'oxygène, qui caractérise la consommation des substrats assimilables (2). C'est dans cette période que l'activité biologique est la plus intense, c'est-à-dire la consommation d'oxygène est la plus rapide. Enfin dans une troisième phase, une inflexion de la courbe marque une réduction de l'activité biologique (3), l'activité se poursuit, avec moins d'intensité, sur les substrats assimilables restants mais aussi sur les produits de lyse et les sous-produits de dégradation. Cette troisième période commence au même moment que la consommation d'oxygène dans le flacon témoin endogène. Cette allure de courbe a déjà été observée pour des études réalisées avec la même méthode [3] [90].

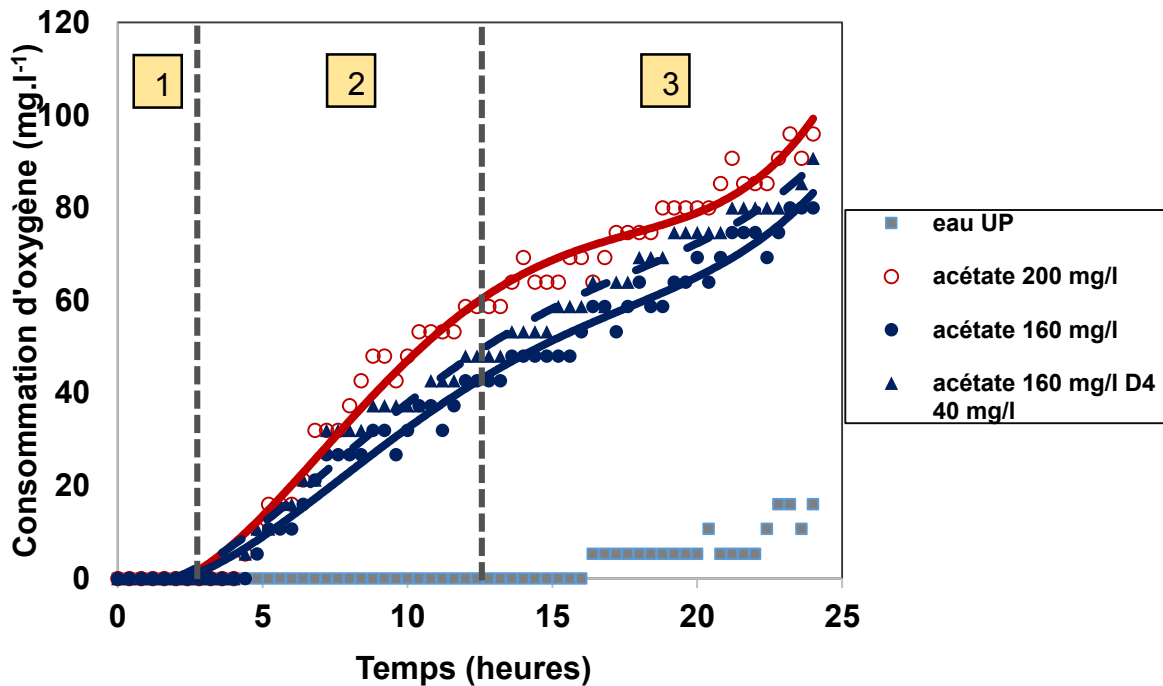


Figure 4-18 : Consommation d'oxygène par un mélange contenant 20 % de D4 et pour son flacon complémentaire sans D4 – Identification des différents régimes de consommation d'oxygène

Sur la seconde période de la figure 4-18, que l'on qualifiera ultérieurement de période de « consommation rapide », la consommation d'oxygène avec le temps est linéaire. Pour chaque courbe on détermine la pente de la courbe consommation d'oxygène en fonction du temps Cette pente correspond à la vitesse de consommation.

La figure 4-19 représente les variations de la vitesse de consommation d'oxygène dans période de « consommation rapide » en fonction du taux d'acétate. On constate que pour un même taux d'acétate, la vitesse est identique ou proche avec ou sans D4. La présence de D4 n'entraîne pas d'accélération ou de ralentissement de la vitesse de consommation d'oxygène. Cette observation est cohérente avec les résultats précédents : D4 est inerte par rapport aux boues activées.

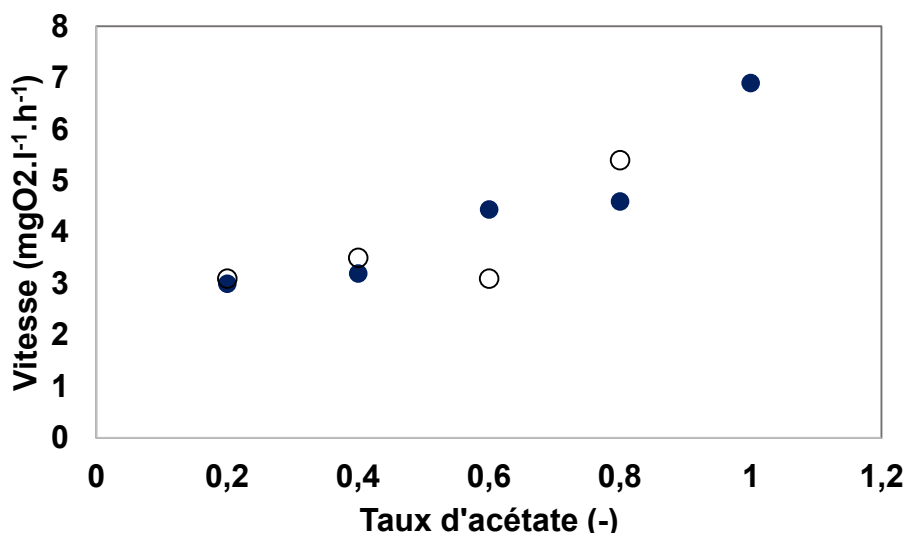


Figure 4-19 : Boues non acclimatées - Vitesse de consommation d'oxygène en fonction de la part initial d'acétate dans la DCO – rond plein : Acétate seul & rond vide : D4 + acétate

4.2.2.4. Synthèse

La consommation d'oxygène est directement reliée à l'activité biologique. L'activité biologique est fixée par la quantité d'acétate. La présence de D4 n'induit pas d'activité supplémentaire. En outre, la présence de D4 ne réduit pas l'activité biologique induite par l'acétate. Le D4 n'a donc pas d'effet toxique et/ou inhibiteur immédiat sur les populations biologiques.

Cette partie montre que des boues non acclimatées aux siloxanes sont incapables de dégrader le D4. Pour dégrader cette molécule, les boues doivent donc développer des systèmes métaboliques adaptés. Cette évolution n'étant pas spontanée. Dans la suite du chapitre, nous présentons des tests Oxitop avec des boues activées issus du BAM pilote.

4.2.3. Consommation d'oxygène et assimilation du D4 par des boues acclimatées

Malgré l'élimination importante du D4 et de la DCO décrite dans la partie 4.1, l'évolution des MES et de la production de boues ne va pas dans le sens d'une acclimatation des boues au D4. La réalisation de tests Oxitop doit permettre de conclure sur l'acclimatation ou non des boues du BAM aux siloxanes.

4.2.3.1. Description de la campagne

Les tests Oxitop sont réalisés au cours de l'essai avec des boues prélevées dans le pilote BAM aux divers stades de l'acclimatation. Un premier test est réalisé avec des boues « fraîches » juste prélevées en STEP etensemencées dans le pilote. Un second prélèvement est fait avant de commencer l'alimentation en D4. Ensuite un prélèvement est réalisé toutes les trois à quatre semaines pour une analyse Oxitop. Le but est d'évaluer l'acclimatation des boues au D4 en comparant les consommations d'oxygène attribuables au D4 d'un échantillon à l'autre.

Si les boues issues du pilote sont acclimatées au D4, elles seront capables de dégrader la part de D4 introduite dans les flacons. La consommation d'oxygène dans les flacons ne sera plus fixée par le seul acétate. Les courbes acétate/D4 devront présenter des valeurs plus élevées que celles de la courbe complémentaire acétate seul. Le tableau 4-3 reprend la chronologie des tests.

Certains des 12 flacons composant un test Oxitop (tableau 4-3) présentent des conditions similaires aux conditions opératoires dans le BAM. Ainsi chaque campagne Oxitop inclue des flacons avec des rapports DCO en D4 sur DCO totale identiques à ceux fixés dans l'alimentation du pilote (20 et 40%). De plus la concentration en D4 dans le flacon Oxitop à 80 % de DCO en D4 (88.8 mg.l⁻¹) est similaire à l'alimentation du pilote avec 20 % de DCO en D4 (83 mg.l⁻¹). Néanmoins, l'objectif des tests Oxitop n'est pas d'évaluer l'activité de la boue selon les conditions opératoires du BAM mais de suivre l'évolution de la boue au cours des six mois d'exploitation du pilote. Pour cela on effectue systématiquement la même série, sans l'adapter aux évolutions des paramètres de fonctionnement dans le pilote, pour comparer les tests successifs.

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :
étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

Tableau 4-3 : Chronologie des tests Oxitop réalisés – Age de boues lors des prélèvements -

Durée d'exploitation	AB depuis le passage à une alimentation contenant du D4 (semaines)	Durée du test Oxitop (heures)
0	-	24
42	0 (1ère injection D4 dans le pilote)	35
65	0.7	48
94	1.5	48
135	2.7 (doublement de la part de D4 dans l'alimentation du pilote)	48
149	3.1	48

Les conditions sont identiques à celles du 1.2.2. Le premier test de cette partie (jour 0) dure 24 heures. Au terme des 24 heures d'enregistrement, on se situe dans la zone de ralentissement de la consommation d'oxygène (identifiée figure 4-18). La durée de l'essai est alors portée à 48 heures pour observer si le ralentissement s'amplifie ou se stabilise. De plus, la consommation d'oxygène pourrait redémarrer (consommation éventuel des siloxanes après épuisement de l'acétate).

4.2.3.2. Consommation d'oxygène par des boues du BAM non exposées au D4

Les courbes de la figure 4-20 présentent les résultats du test Oxitop avec des boues prélevées en STEP et justeensemencées dans le pilote BAM.

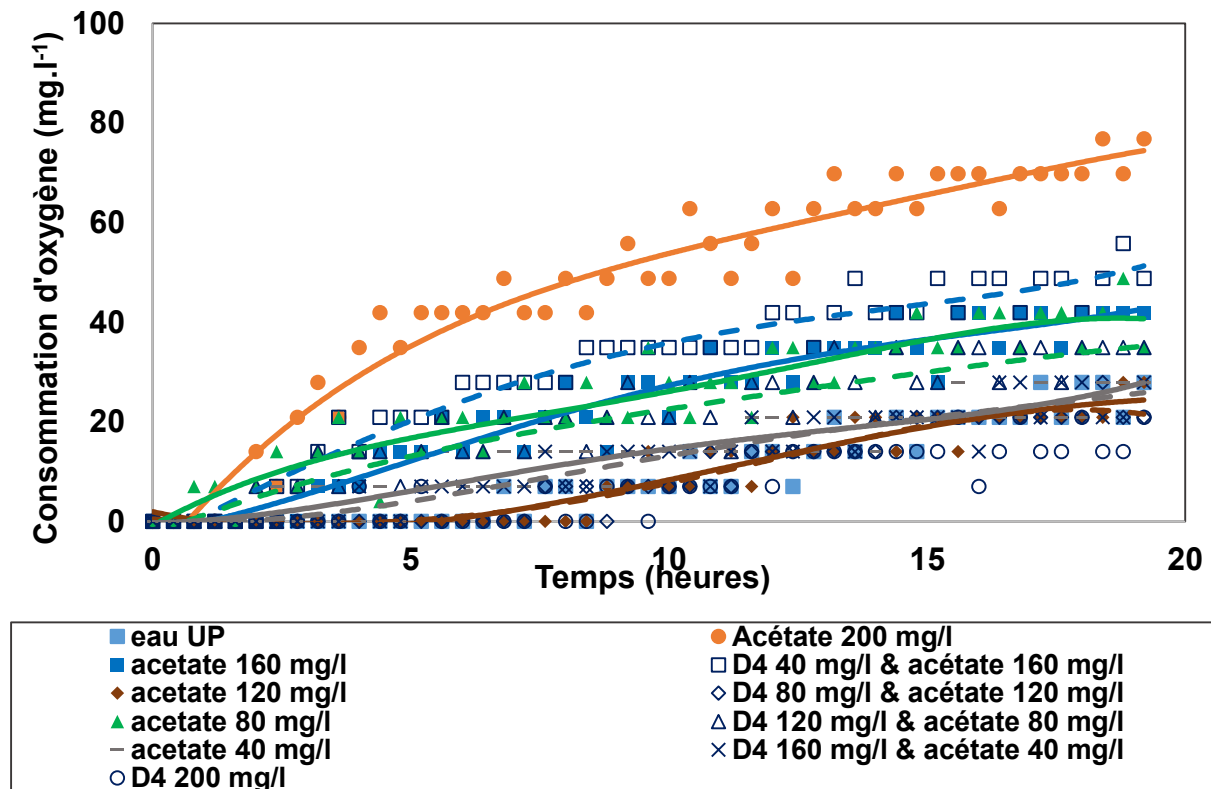


Figure 4-20 : Consommation d'oxygène par les boues justeensemencées dans le pilote - Durée d'exploitation : 0 jour

Dans tous les cas, les courbes de consommation d'oxygène pour une même quantité d'acétate avec ou sans D4 sont similaires. La consommation d'oxygène est donc ici encore fixée par la quantité d'acétate. Cela signifie que les boues utilisées pour ensemencer le BAM ne sont pas capables d'assimiler le D4, mais le D4 n'a pas d'effet toxique sur ces boues. Les observations sont identiques à celles du test décrit dans la partie 4.1. Au départ de l'essai d'acclimatation, le consortium ne contient pas de micro-organismes capables *a priori* de dégrader le D4.

4.2.3.3. Consommation d'oxygène par des boues du BAM exposées au D4

Cette partie présente les courbes de consommation d'oxygène en présence de D4. Trois tests sont présentés : avant le début de l'alimentation en D4 (42^{ème} jour), après une durée d'exploitation avec 20 % de DCO apportée en D4 égale à 1,5 AB d'alimentation en D4 (94^{ème} jour) et au terme de l'essai (149^{ème} jour). Les résultats

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :

étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

présentés correspondent aux deux cas suivants : DCO apportée par D4 élevé (80%) et DCO apportée par D4 faible (20%). Les résultats pour les deux autres mélanges sont regroupés en annexe et classés chronologiquement. Les graphiques incluent les courbes de respiration endogène (eau UP) et de dégradation optimale (acétate 200 mg.l⁻¹).

Les figures 4-21 et 4-22 présentent les courbes pour le test de référence, avant d'exposer les boues au D4. A cause de difficultés expérimentales, la courbe pour 200 mg.l⁻¹ d'acétate n'est pas présentée ici.

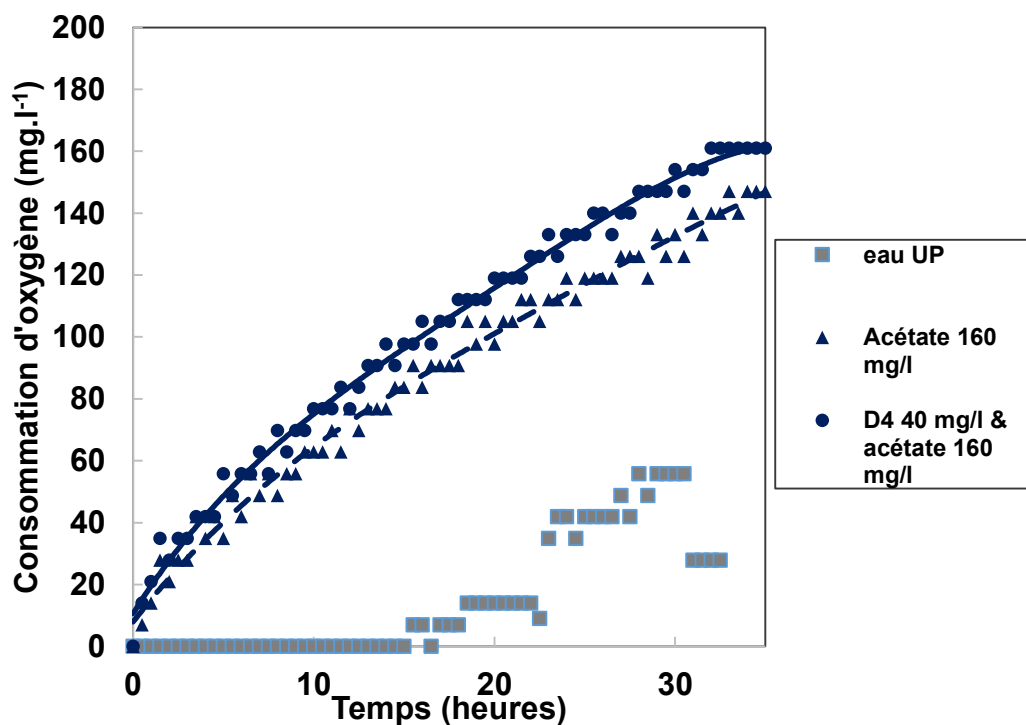


Figure 4-21 : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 80 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées - 42ème jour d'exploitation du BAM

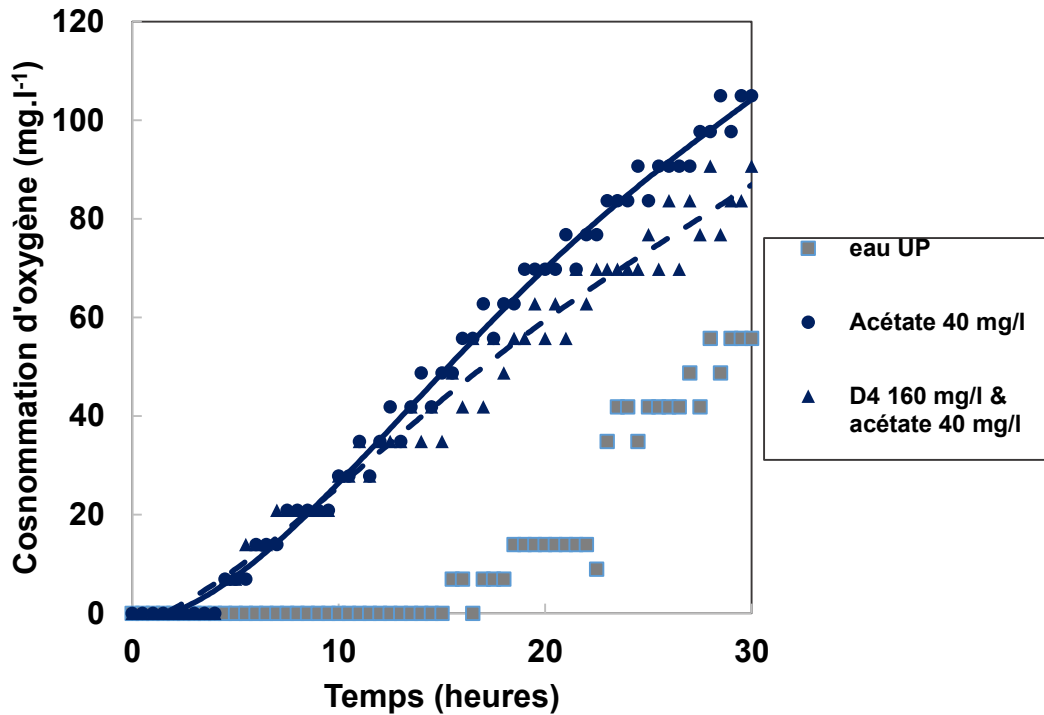


Figure 4-22 : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 20 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées - 42ème jour d'exploitation du BAM

La période du 1er au 42ème jour d'exploitation du pilote est une période d'acclimatation des boues de la STEP au substrat synthétique dans le pilote au laboratoire. Elle s'étend sur 7 semaines.

Les courbes issues du test Oxitop réalisé pendant cette période n'est pas présenté dans ce chapitre mais reporté en annexe. Pour les tests à cette date (42me jour), la présence de D4 n'augmente ni ne réduit la consommation d'oxygène induite par l'acétate. Ces observations sont similaires à celles de la partie 4.1. Ce résultat est attendu. Les boues du pilote n'ont pas encore reçu de D4. Les boues prélevées dans un bassin de STEP se sont développées pendant 7 semaines dans le BAM pilote du laboratoire. Le test Oxitop montre qu'à la fin de la période d'acclimatation au pilote, le D4 n'est ni assimilable, ni toxique pour les boues.

Le test au 65ème jour, reportée en annexe montre des résultats similaires à celui du 42ème jour. Il n'y a aucun signe d'acclimatation. Les figures 4-23 et 4-24 présentent les résultats du test au 94ème jour. A cette date, le pilote ayant fonctionné sur une durée de 1.5 AB avec une alimentation continue de D4 de 12.8 mg.l⁻¹.jour⁻¹, les premiers signes d'une acclimatation pourraient apparaître.

On constate que dans la zone dite « de consommation d'oxygène ralentie » (période 3 identifiée à la figure 4-18), la vitesse de consommation reste constante. L'allongement de la durée des tests de 24 à 48 heures n'a pas fait apparaître de

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :

étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

nouvelle conclusion. Il n'y a pas sur cette période de rupture de pente ou de palier.

L'activité biologique continue avec la même intensité.

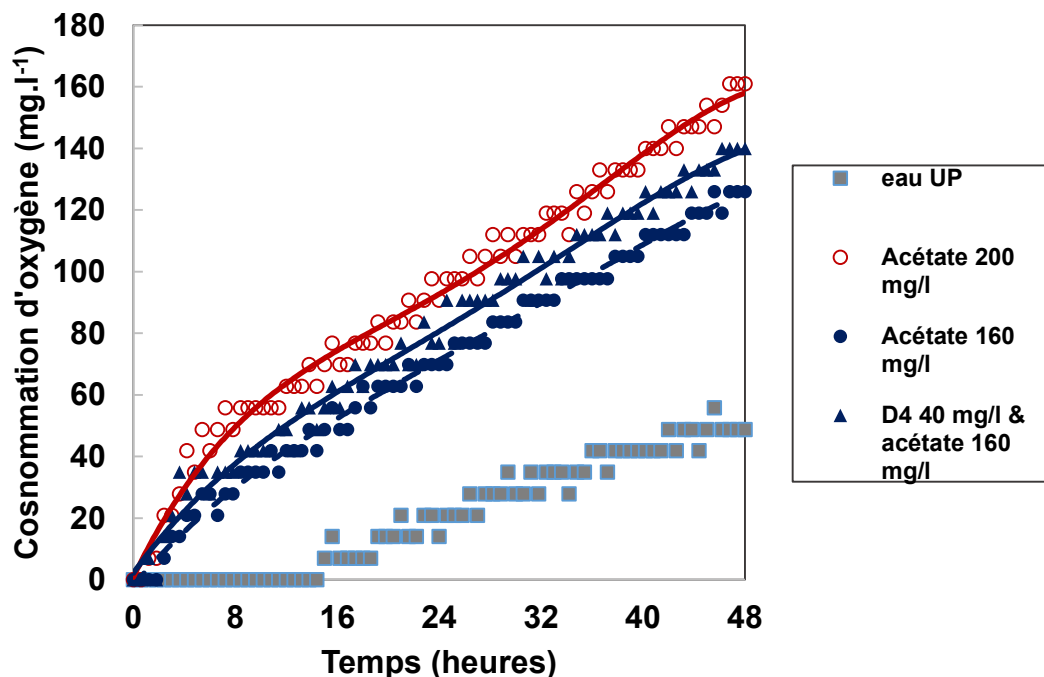


Figure 4-23 : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 80 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées - 94ème jour d'exploitation du BAM

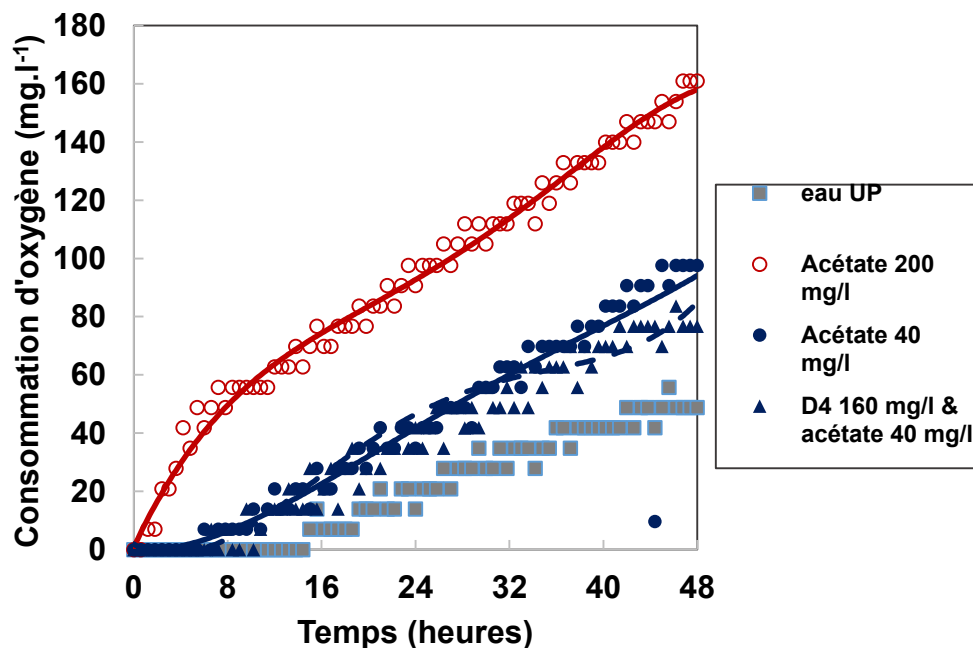


Figure 4-24 : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 20 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées - 94ème jour d'exploitation du BAM

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes : étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

Quelle que soit la proportion de D4, les courbes de consommation obtenues avec les mélanges acétate/D4 et acétate seul à concentration égale demeurent similaires. Le D4 n'entraîne donc aucune consommation supplémentaire. L'activité biologique reste fixée par l'acétate. Les observations sont similaires à celles faites avant d'injecter du D4, ainsi qu'à celles du test réalisé avec des boues de STEP. Après 1.5 AB d'alimentation en D4, les boues ne montrent aucune acclimatation au D4. Il n'y a à ce moment-là aucun développement mesurable d'une biomasse spécifique dégradant le D4.

Un autre prélèvement dans le BAM pour un test Oxitop a été réalisé le 22 juin, soit 40 jours plus tard (1.5 AB supplémentaire). A cette date, la dose de D4 dans l'alimentation du pilote a été multipliée par deux la veille. Les tendances restent les mêmes. La présence de D4 n'entraîne aucune consommation d'oxygène. Il n'y a donc toujours pas acclimatation des boues au D4, pas plus que d'effet immédiat du doublement de la dose de D4.

Les figures 4-25 et 4-26 présentent les résultats au 149ème jour d'exploitation du BAM pilote. Cet essai est réalisé juste avant l'arrêt du pilote BAM. Il s'est alors écoulé 3 AB depuis la première injection de D4 et 0.6 AB depuis le doublement de la part de D4 dans l'alimentation.

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes :

étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

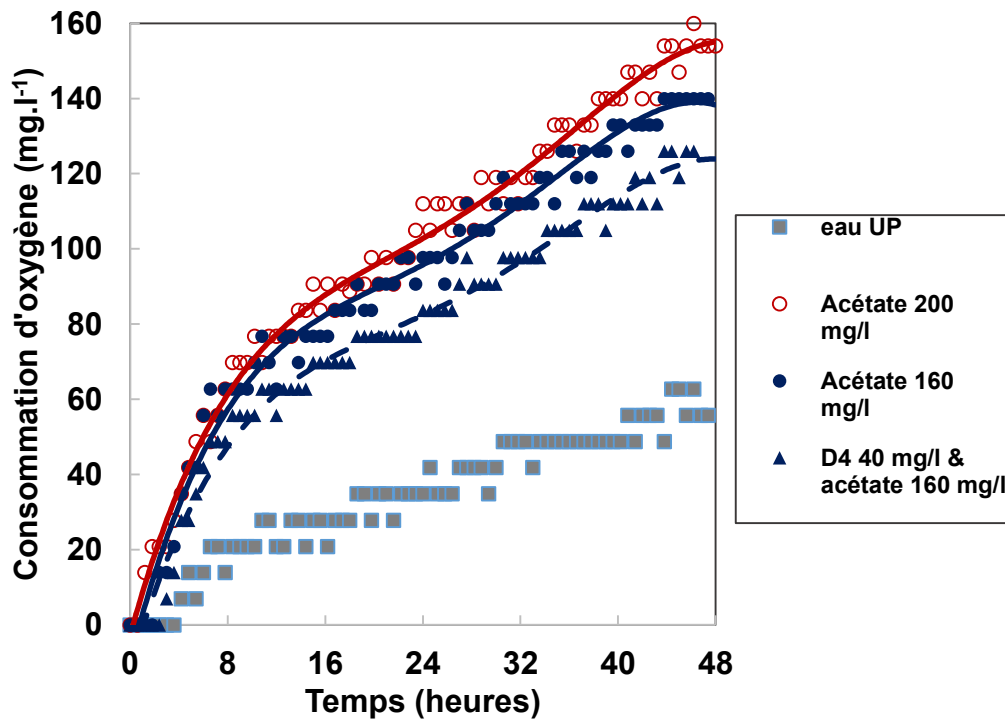


Figure 4-25 Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 80 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées - 149ème jour d'exploitation du BAM

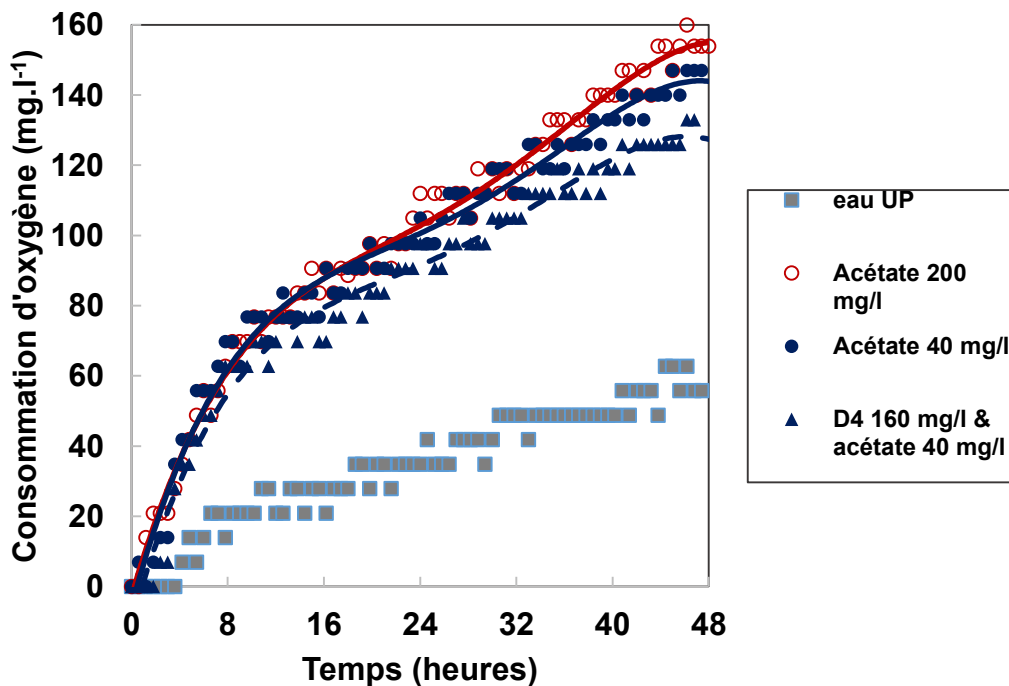


Figure 4-26 : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 20 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées - 149ème jour d'exploitation du BAM

Au 149^{ème} jour, après 3 âges de boues d'exposition au D4, les résultats restent inchangés. Les analyses Oxitop ne révèlent aucune modification observable du comportement des boues alimentées par du D4.

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes : étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

Pour les six test Oxitop réalisés régulièrement au cours des six mois de fonctionnement du pilote, aucune consommation visible d'oxygène n'est générée par le D4. Les résultats à différents taux de D4, présentés dans cette partie et en annexe, confirment que la présence de D4, quel que soit le taux, n'a aucune influence sur l'activité biologique. Les boues n'utilisent donc pas le D4 comme source de carbone pour leur métabolisme. Il n'y a pas d'activité microbiologique capable de dégrader le D4 dans les boues du BAM.

La consommation d'acétate reste importante le long des six mois d'essais. Le BAM a été alimenté avec du D4 pendant 110 jours (3.1 AB) soit 70% de la durée de l'essai. La consommation d'oxygène importante des boues confirme qu'une exposition prolongée des micro-organismes au D4 ne perturbe pas leur activité. A la différence des boues de STEP, les boues du BAM ont reçu des doses importantes de D4. La non assimilation du D4 n'a visiblement pas perturbé la métabolisation des autres substrats. Le D4 ne provoque aucun effet identifiable.

Au terme des six mois d'essai, on aboutit aux mêmes conclusions que pour les tests Oxitop réalisés avec des boues directement prélevées en STEP. Il n'y a pas d'acclimatation visible des boues au D4. Le D4 n'est pas dégradé par les micro-organismes, mais il n'est pas toxique pour les populations biologiques.

Des travaux antérieurs, avec la méthode Oxitop, ont montré une dégradation de 10% du D4. On ne retrouve pas ce niveau de dégradation dans cette étude. Les tests réalisés dans notre étude sont relativement courts (48 heures). L'étude antérieure avait proposé des tests sur 60 jours, sans co-substrat et avec un apport de D4 très élevé (6.2 g.l^{-1}) [3]. Dans ce cadre, les micro-organismes sans autre substrat que des siloxanes finissent, pour survivre, par assimiler en partie le D4 présent. Dans notre étude, les tests durent seulement 48 heures. Mais si les micro-organismes se sont acclimatés au D4 dans le pilote BAM, les boues prélevées dans le BAM seraient déjà capables de produire les enzymes dégradant le D4. La dégradation du D4 commencerait immédiatement au lancement du test et on devrait voir des consommations d'oxygène plus importantes en présence de D4 dès les premières 48 heures. Ce résultat et ceux de notre étude montrent que la biodégradation du D4 est complexe et limitée.

4.2.3.4. Vitesse de consommation d'oxygène

Il a été établi dans la partie 4.2.2 que les courbes Oxitop se découpent en trois périodes selon l'intensité de la consommation d'oxygène (voir figure 4-18). On compare les vitesses de consommation d'oxygène dans la seconde zone, correspondant à une activité biologique maximale.

On calcule, pour chaque condition opératoire et chaque test Oxitop, le rapport entre la vitesse de consommation de l'oxygène et la vitesse de consommation de l'oxygène dans le flacon contenant 200 mg.l⁻¹ d'acétate sans D4 (témoin de dégradation optimale). Les valeurs des vitesses normées ainsi calculées sont rapportées sur la figure 4-27. Ce rapport traduit quantitativement l'évolution de l'activité des boues d'un prélèvement à l'autre pour un substrat identique. On présente les résultats pour le test initial et pour les quatre tests après le 1^{er} apport de D4 dans l'alimentation du pilote.

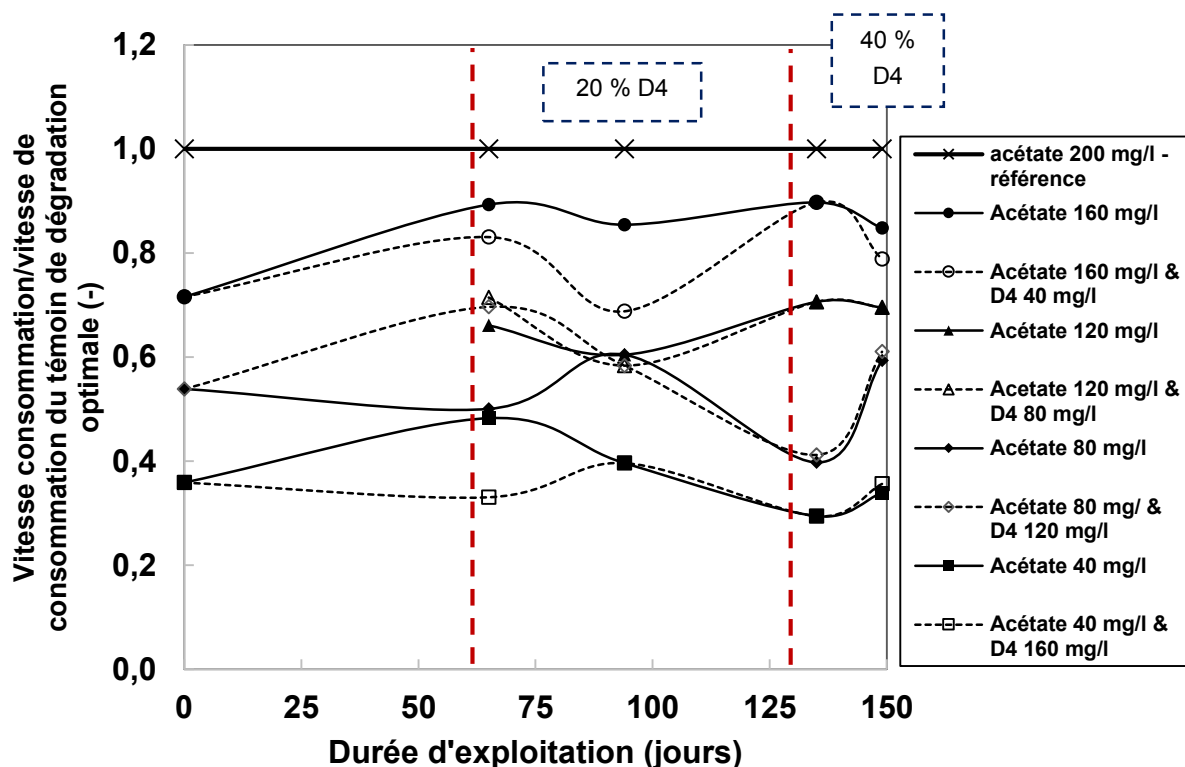


Figure 4-27 : Vitesse de consommation d'oxygène normées par la vitesse de consommation de l'acétate à 200 mg.l⁻¹ dans la zone de dégradation rapide ; influence du substrat

On observe que les vitesses de consommation sont identiques pour les flacons contenant la même quantité initiale d'acétate, avec ou sans D4. En l'absence de dégradation du D4 c'est la concentration initiale en acétate qui fixe la vitesse de dégradation. Les boues ne sont pas capables d'assimiler le D4 même après plusieurs semaines d'exposition à celui-ci.

4 . Biodégradation aérobie des siloxanes : étude de la capacité de boues activées acclimatées ou non à dégrader les siloxanes

Pour chaque quantité d'acétate, la vitesse reste stable lors des tests successifs. Il n'y a pas de chute ou variation importante de la vitesse. Cela montre, que malgré l'exposition prolongée au D4, les boues conservent une capacité élevée à dégrader l'acétate. Les conclusions de cette partie sont cohérentes avec les observations des paragraphes précédents.

On constate que plus la quantité d'acétate initialement introduite dans le flacon est faible, plus la vitesse de consommation d'oxygène est faible. L'activité des microorganismes est stimulée par une augmentation de la quantité de substrat assimilable ce qui est en accord avec les lois cinétiques classiques.

4.2.3.5. Comparaison des flacons D4 seuls

Dans chaque série Oxitop, il y a deux flacons avec comme seul substrat du D4. Les figures 4-28 et 4-29 présentent les courbes de consommation d'oxygène obtenues avant les premiers apports de D4 dans le pilote et à la fin de l'exploitation du pilote. Pour l'essai du 7 février, un seul niveau de D4 est évalué (200mg.l⁻¹ de DCO en D4). Pour le test Oxitop final (6 juillet), un second flacon est présenté (DCO apportée 120 mg.l⁻¹)

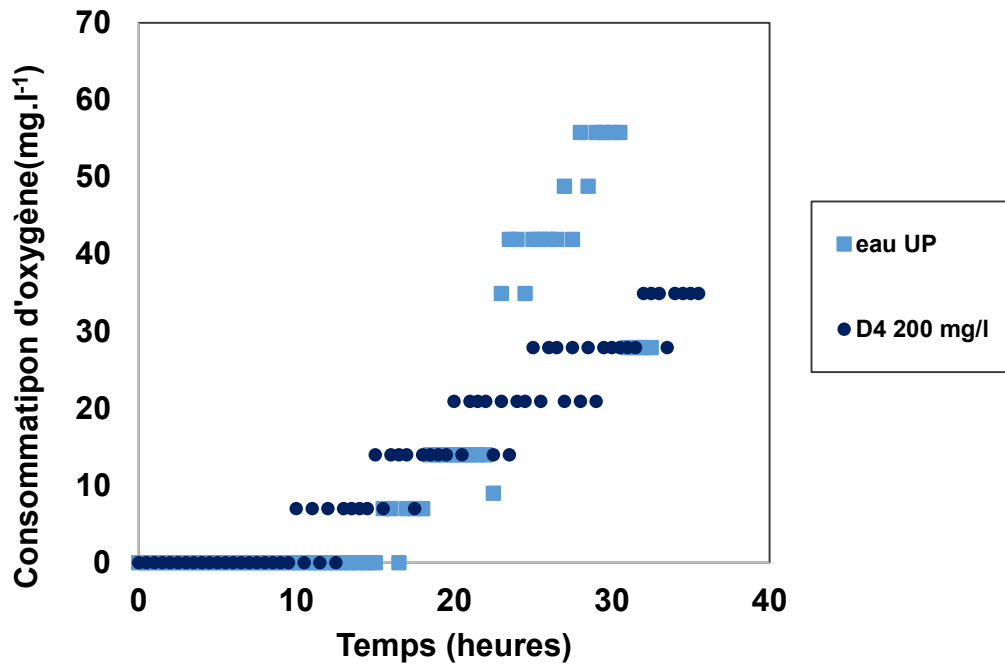


Figure 4-28 : Consommation d'oxygène avec du D4 comme substrat exclusif – Avant le 1er apport de D4 dans le pilote – 42ème jour

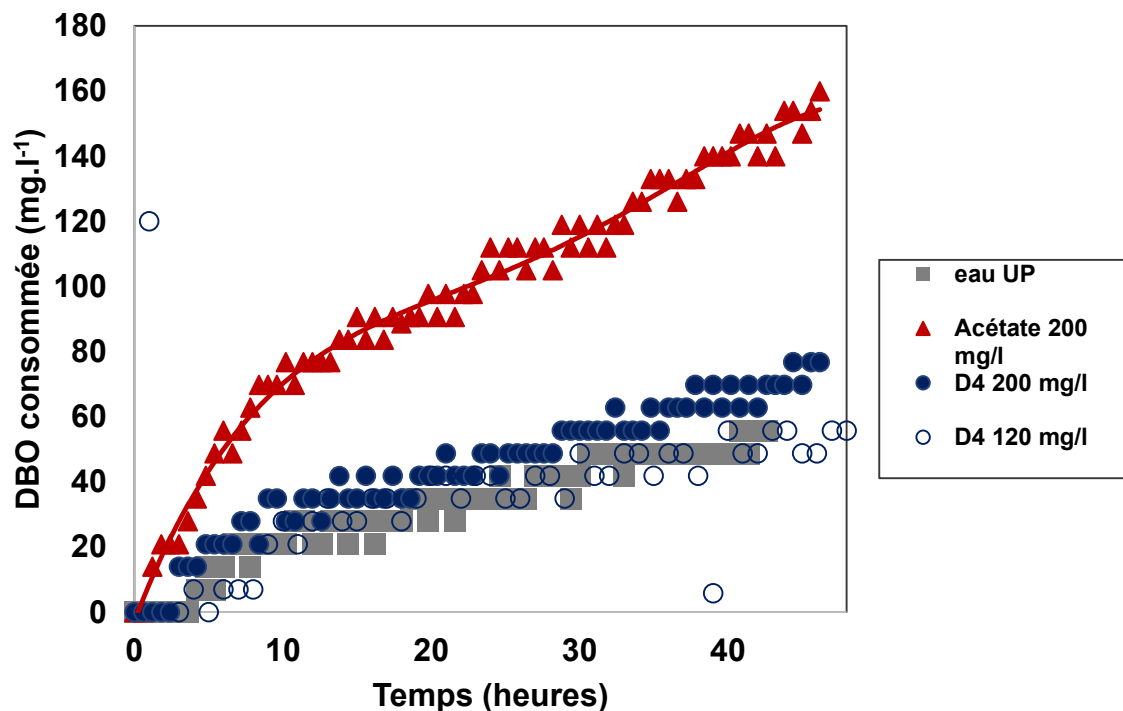


Figure 4-29 : Consommation d'oxygène avec du D4 comme substrat exclusif — 149ème jour

Les courbes du D4 et du témoin de respiration endogène sont similaires. On a déjà montré que les micro-organismes ne dégradent pas le D4. Ces résultats montrent que le D4 ne perturbe pas l'activité endogène des micro-organismes. Ces courbes confirment l'absence d'effet du D4 sur les consortiums microbiologiques mis en évidence dans le cas des mélanges acétate/D4.

4.2.3.6. D4 résiduel dans la phase aqueuse

La mesure du D4 en phase aqueuse à la fin de chaque test Oxitop est réalisée. Le tableau 4-4 présente les résultats.

Tableau 4-4 : Concentration en D4 dans la phase aqueuse au début et à la fin des tests Oxitop

Part de D4 dans la DCO totale apportée (%)		20	40	60	80	100
Etat initial	[D4] initiale (mg.l ⁻¹)	22,3	44,7	67,0	89,4	111,7
Test 42^{ème} jour (48 heures)	[D4] finale (mg.l ⁻¹)	2,9	2,4	2,4	2,2	3,5
Test 94^{ème} jour (48 heures)	[D4] finale (mg.l ⁻¹)	1,1	-	1,9	0,9	0,9
Test 149^{ème} jour (48 heures)	[D4] finale (mg.l ⁻¹)	1	2,2	1,8	0,93	0,9

En dépit de l'absence de dégradation, les concentrations finales en D4 sont faibles. Le D4 non dégradé peut être éliminé par adsorption sur les boues, adsorption sur le verre des flacons ou volatilisation vers le ciel gazeux. La partition du D4 entre les compartiments a été évaluée dans le chapitre matériels et méthodes (2.2.3). On a montré qu'environ 30 à 40 % du D4 se volatilise vers la phase gazeuse et que 13% en moyenne du D4 s'adsorbe sur le verre des flacons. En l'absence de dégradation, ces deux phénomènes ne suffisent pas à expliquer la diminution de la concentration en D4 dans la phase aqueuse à la fin du test. On peut supposer que le D4 qui n'est plus en phase aqueuse et qui est ni adsorbé sur le verre, ni volatilisé, est adsorbé sur les boues.

4.3. Bilan

Un BAM a été utilisé afin d'étudier l'influence de l'acclimatation des boues sur leur aptitude à dégrader le D4.

Le pilote BAM a été exploité pendant 22 semaines, dont 16 avec une alimentation partielle en D4 (3 AB). L'aptitude des boues ainsi produites à dégrader le D4 présent dans des mélanges en diverses proportions a été évaluée par des tests Oxitop.

Aucune modification de l'activité des boues n'a été mise en évidence. Les courbes de consommation d'oxygène conservent la même allure. Il n'y a aucune modification dans les consommations d'oxygène induites par les différents substrats considérés. La dégradation du D4 n'a pas non plus pu être démontrée. Il n'y a donc pas acclimatation des boues au D4.

La mesure du D4 dans le perméat du BAM a montré que l'élimination en phase aqueuse du D4 est supérieure à 96%. Le transfert par stripping a été estimée à 50%. L'étude de la biodégradabilité (tests Oxitop) a montré que dans les conditions étudiées, les micro-organismes, qu'ils aient été acclimatés ou non, ne sont pas capables de dégrader le D4. On peut supposer que l'élimination provient d'une adsorption sur les boues, ce qui correspond aussi à des éléments de la littérature. Par exemple, une étude antérieure consacrée au bassin à boues activées dans les STEP a montré une adsorption d'environ 40 % sur les boues [69].

Les tests de biodégradation avec le dispositif Oxitop ont apporté des éléments convergents. Le D4 seul ou mélangé avec un substrat fortement biodégradable ne provoque aucune activité biologique. Cette absence d'activité démontre que les micro-organismes n'ont pas développé un système enzymatique capable d'assimiler le D4. Ces tests permettent de conclure que les boues activées du BAM ne se sont pas acclimatées au D4 au bout de 16 semaines d'alimentation partielle en D4.

Les test Oxitop avec les boues du BAM laissent supposer une non toxicité pour les boues d'une exposition de plusieurs semaines aux siloxanes. Ce résultat est cohérent avec l'élimination importante de la DCO. Les boues conservent, en présence de D4, la même activité et éliminent la DCO assimilable, laissant possible l'exploitation de la dégradation biologique pour le traitement d'effluents contenant des siloxanes, dans des conditions de salinités admissibles.

Conclusions & perspectives

L'objectif des travaux menés pendant cette thèse était d'évaluer la nanofiltration membranaire et l'oxydation biologique pour le traitement des effluents aqueux siloxaniques, en particulier dans des matrices salines.

Afin de situer ces travaux dans leur contexte, nous avons dans un premier temps présenté les caractéristiques des siloxanes et leur chaîne de production. Cette partie a permis d'identifier les rejets aqueux générés par la production de siloxanes. Deux effluents « procédés internes » ont été choisis pour les travaux expérimentaux de filtration : un effluent d'hydrolyse acide et un effluent d'hydrolyse basique des chlorosilanes. De par la faible solubilité des siloxanes, ces deux effluents sont des émulsions. De plus, les deux effluents sont très salins.

Les travaux expérimentaux avaient pour but d'évaluer les performances de la nanofiltration et de l'oxydation biologique pour l'épuration des effluents siloxaniques synthétiques ou « procédés internes ». Une méthode d'analyse par CPG des siloxanes a été développée. Cette méthode inclue une étape préliminaire d'extraction liquide-liquide des siloxanes par l'hexane, et conduit à une LoD de 0,4 mg.l⁻¹.

Pour l'étude de la filtration membranaire, des expériences de nanofiltration frontale ont successivement été réalisées avec des effluents synthétiques puis avec des effluents procédés internes. Les performances de filtration ont été suivies selon deux paramètres : l'épuration globale (caractérisée par le COT) et la concentration dans le perméat de composés spécifiques (principalement le D4). Pour l'effluent d'hydrolyse acide, la hausse du pH augmente l'abattement en COT et la rétention du D4. Les essais avec des effluents procédés internes ont montré que l'abattement du COT ou la rétention des siloxanes cibles diminuent quand la dilution augmente. Néanmoins, la résultante des effets de la dilution contribue à l'améliorer la qualité du perméat pour les différents paramètres étudiés (COT, D4).

Les expériences ont montré que la qualité du perméat diminue quand la salinité augmente. La diminution de la rétention avec la croissance de la salinité a déjà été observée pour des solutés hydrophiles. Pour des composés hydrophobes, comme les siloxanes, c'est un résultat plus original. La diminution des rétentions, observée avec la hausse de la salinité, peut être reliée à la déshydratation des composés organiques ou à la diminution de la tension de surface des gouttes. La diminution de la tension de surface réduit la cohésion des gouttes et augmente leur mouillabilité à la surface de la membrane, ces deux phénomènes pourraient favoriser le transfert des siloxanes à travers les membranes par démiction des gouttes. L'influence des paramètres opératoires est la même pour les deux effluents en dépit de leurs caractéristiques différentes (pH, nature des sels, composition organique).

Selon les paramètres considérés (salinité, dilution), l'abattement en COT s'établit entre 20 et 50 % pour l'effluent d'hydrolyse acide. Pour l'effluent d'hydrolyse basique, l'abattement en COT est compris entre 60 et 75%. Pour tous les paramètres évalués et les deux effluents, les rétentions observées pour le D4 sont très élevées (supérieures à 95 %). La concentration du perméat en D4 est généralement inférieure à 1 mg.l⁻¹. Dans certaines conditions, la NF permet d'obtenir des perméats dont la teneur en D4 est inférieure au seuil de quantification des méthodes analytiques utilisées.

Le rapport sel/MO peut être un paramètre intéressant pour anticiper les rétentions/abattelements obtenus en NF. En se plaçant dans une gamme de COT délimitée, il y a diminution de la rétention quand le rapport salinité sur matière organique augmente et ce pour diverses compositions de l'effluent.

Les essais réalisés avec des membranes d'UF puis de MF ont montré que seule la NF permet d'atteindre un niveau de rétention élevé des siloxanes.

Des essais de filtration tangentielle ont été réalisés. Dans cette configuration, l'abattement en COT est du même ordre de grandeur que celui observé en filtration frontale mais il est indépendant de la salinité. Le D4 est systématiquement non détecté dans le perméat, ce qui implique une concentration inférieure au seuil de détection de l'analyse par CPG (0,4 mg.l⁻¹). Ainsi la rétention est supérieure à 97,3%. La circulation tangentielle limite l'accumulation des gouttes à la surface de la membrane, ce qui peut réduire le transfert des gouttes à travers la membrane et expliquer les différences observées avec le mode frontal.

Un bioréacteur à membrane pilote alimenté avec une solution contenant du D4 a été exploité pendant 6 mois au laboratoire dans le but d'acclimater des boues de STEP aux siloxanes. La diminution de la DCO et du D4 est importante pendant tout l'essai (plus de 95% d'élimination pour ces deux paramètres) mais l'observation des paramètres opératoires du pilote (diminution de la concentration en MES et de la production de boues ...) et les tests de biodégradabilité réalisés pendant les six mois ont montré que cette élimination n'est pas attribuable à de la biodégradation du D4. L'élimination par stripping a été estimée à 50%. On suppose que le D4 qui n'est pas strippé vers l'atmosphère ou présent dans le perméat est fortement adsorbé sur les boues.

Des tests de biodégradabilité du D4 ont été effectués avec des boues activées issues de station d'épuration urbaine (non acclimatée aux siloxanes) et des boues activées prélevées dans le pilote (potentiellement acclimatées aux siloxanes). Dans tous les cas, le D4 seul ou mélangé avec un substrat fortement biodégradable n'a provoqué aucune activité biologique, ce qui montre l'absence de biodégradabilité du D4 dans

nos conditions expérimentales. Les tests ont montré aussi que le D4 n'a aucun effet toxique sur la population biologique au terme des six mois d'exploitation du pilote. En présence de D4, les boues conservent la même activité biologique.

Les travaux de thèse ont montré que la nanofiltration est une technologie efficace pour traiter les effluents siloxaniques. Le traitement biologique ne permet pas de dégrader les siloxanes mais peut éliminer de la matière organique assimilable en présence de siloxanes.

Perspectives

Les premiers essais de filtration tangentielle d'effluents procédés internes montrent que les résultats obtenus en mode frontal (niveau de rétention, influence de la salinité) se confirment en mode tangentiel. Ces essais préfigurent l'étude complète à entreprendre en filtration tangentielle pour progresser vers un développement industriel.

Une seule membrane a été utilisée pendant l'ensemble de la thèse (Filmtech NF45). D'autres pourront être évaluées pour chercher, si besoin, des taux de rejets encore meilleurs.

Le rapport sel/MO semble pouvoir être un indicateur de la qualité du traitement. Il serait nécessaire de compléter les résultats obtenus afin de déterminer si cette donnée est un paramètre permettant d'anticiper les résultats de filtration ou un paramètre supplémentaire. Des expériences dans des conditions spécifiques de composition devront être entrepris pour mieux comprendre le lien entre le rapport sel/MO et les performances de filtration.

Dans certains cas, principalement en filtration tangentielle, les concentrations en D4 dans le perméat sont inférieures au seuil de détection de la CPG. Actuellement l'extraction liquide-liquide des siloxanes par l'hexane permet de concentrer les échantillons par deux. Dans ces conditions, le seuil de détection est de 0,4 mg.l⁻¹. A l'avenir le développement d'une méthode analytique avec un seuil de détection plus faible sera nécessaire pour quantifier avec précision la concentration en D4 dans l'échantillon : concentration plus importante de l'échantillon (utilisation d'autre solvant, optimisation de la méthode d'extraction...), changement de détecteur ...

Les expériences de biodégradation du D4 n'ont pas mis en évidence de dégradation du D4 et d'acclimatation des boues au D4. L'oxydation par voie chimique peut être envisagée. Mais la salinité des effluents posera aussi des difficultés en oxydation chimique avancée.

Par contre, on a montré que si les siloxanes ne sont pas dégradés biologiquement, ils ne perturbent pas l'activité biologique. On peut donc envisager la voie biologique pour réduire la charge organique globale d'un effluent contenant des siloxanes et une part de composés organiques dégradables. Dans cette perspective, il faudrait évaluer la biodégradabilité des effluents procédés internes (en tenant compte des limites imposées par la salinité).

Approche du couplage

Au vu des conclusions exposées dans les paragraphes précédents, on peut réfléchir sur le positionnement de l'oxydation biologique par rapport à la NF.

Pour l'effluent 1, le retentat est très salin et présente une charge organique élevée. C'est un effluent ultime à concentrer. Dans le perméat le COT est réduit de 60 à 70%, il reste des traces de D4 et la salinité est très réduite. Pour cet effluent, on pourrait donc envisager un traitement biologique pour éliminer le COT résiduel présent dans le perméat de filtration.

Pour l'effluent 2 (ou 2B), le retentat est peu salin, la teneur en siloxanes est élevée et environ la moitié du COT est retenue. On peut envisager l'oxydation biologique du retentat pour réduire le COT. Le perméat contient des traces de D4 et une haute teneur en sel. Le traitement pourra être complété si les concentrations salines ou organiques sont supérieures aux normes de rejets.

Références

-
- [1] M. Biron, «silicones ou siloxanes : Applications,» Les techniques de l'ingénieur, 2007.
- [2] M. Biron, Silicones ou siloxanes : Structure et propriétés, Les techniques de l'ingénieur, 2007.
- [3] B. Laubie, Dégradation bio-physico-chimique des élastomères silicones, Thèse de l'INSA de Lyon, 2012.
- [4] INRS, «Fiche toxicologique - Octaméthylcyclotérasiloxane,» 2008.
- [5] INRS, «Fiche toxicologique - Décaméthylcyclopentasiloxane,» 2008.
- [6] ADEME, «Les composés organiques volatils (COV),» 2017. [En ligne]. Available: <http://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/composes-organiques-volatils-cov/definition-sources-demission-impacts>. [Accès le 8 Septembre 2017].
- [7] C. Lassen, S. Mikkelsen et J. Maag, «Siloxanes : Consumption, toxicity and alternative,» Danish ministry of environment, 2005.
- [8] OSPAR, «liste des produits chimiques chimiques pour les actions prioritaires,» 2002. [En ligne]. Available: www.ospar.org. [Accès le juillet 2016].
- [9] A. Ohannessian, «Composés organiques volatils du silicium : un frein à la valorisation énergétique des biogaz,» Thèse de l'INSA de Lyon, 2008.
- [10] Commission Européenne, «Scientific Committee on Consumer Safety Cyclomethicone Octaméthylcyclotérasiloxane (Cyclotérasiloxane , D4) -,» 2010.
- [11] INRS, «Réglementation des substances CMR,» 2015. [En ligne]. Available: <http://www.inrs.fr/accueil/risques/chimiques/cancerogenes-mutagenes/reglementation-cmr.html>.
- [12] INERIS, «Identification des listes existantes de substances prioritaires,» 2009.
- [13] Gouvernement du Canada, «Avis obligeant l'élaboration et l'exécution de plans de prévention de la pollution à l'égard de l'Octaméthylcyclotérasiloxane (siloxane D4) dans les effluents industriels,» 2012. [En ligne].

-
- [14] Commission Européenne, «Chimie organique de spécialité - Document de référence sur les meilleurs techniques disponibles,» 2007.
- [15] M. Arnold et T. Kajolina, «Development of on-line measurement technique for siloxanes and other trace compounds in biogas,» *Waste management*, vol. 30, pp. 1011-1017, 2010.
- [16] J. Remigy, *Filtrations membranaires - Présentation des membranes et des modules*, Les techniques de l'ingénieur, 2007.
- [17] P. Aimar et P. Bacchin, *Filtration membranaire (OI, NF, UF, MF) - Aspects théoriques : mécanismes de transfert*, Les techniques de l'ingénieurs, 2007.
- [18] A. Bouchoux, «Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques,» Thèse de l'université Paul Sabatier, 2004.
- [19] Degremont, *Mememto de l'eau*, Degremont-Suez, 2005.
- [20] V. Boy, «Role de la composition ionique sur le transfert des sucres à travers les membranes de nanofiltration,» Thèse de l'université Paul Sabatier, 2012.
- [21] J. Teychene, H. Roux-de Balman et S. Galier, «Role of the triple solute/ion/water interactions on the saccharide hydration : A volumetric approach,» *Carbohydrate research*, vol. 448, pp. 118-127, 2017.
- [22] X. Wang, C. Zhang et P. Ouyang, «The possibility of separating saccharides from NaCl solution by using NF in diafiltration mode,» *Journal of membrane science*, vol. 204, pp. 271-281, 2002.
- [23] A. Bouchoux, H. Roux-de Balman et F. Lutin, «Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions. Variations of retention between single and mixed solute solutions,» *Journal of Membrane science*, pp. 123-132, 2005.
- [24] G. Bargeman, J. Vollenbroek, J. Straatsma, C. Schroen et R. Boom, «Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effects on retention.,» *Journal of membrane science*, vol. 247, pp. 11-20, 2005.
- [25] C. Umpuch, S. Galier, S. Kanchanatawee et H. Roux-de Balman, «Nanofiltration as a purification step in production process of organic acids : selectivity improvement by addition of an inorganic salt.,» *Process Biochemistry*, vol. 45, pp. 1763-1768, 2010.

-
- [26] A. Escoda, P. Fievet, S. Lakard, A. Szymczyk et S. Deon, «Influence of salts on the rejection of polyethyleneglycol by an NF organic membrane: Pore swelling and salting-out effects,» *Journal of Membrane Science*, vol. 347, pp. 174-182, 2010.
- [27] S. Bouranene, A. Szymczick, P. Fievet et A. Vidonne, «Influence of inorganic electrolytes on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane,» *Journal of Membrane science*, vol. 290, pp. 216-221, 2007.
- [28] V. Boy, H. Roux-de Balman et S. Galier, «Relationship between volumetric properties and mass transfer through NF membrane for saccharide/electrolyte systems,» *Journal of membrane science*, vol. 390, pp. 254-262, 2012.
- [29] C. Umpuch , «Séparation et purification d'un acide organique par nanofiltration,» Thèse de l'université Paul Sabatier, 2010.
- [30] S. Bouranene, A. Szymczyk, P. Fievet et A. Vidonne, «Effect of the salt on the retention of polyethyleneglycol by NF ceramic membrane,» *Desalination*, vol. 240, pp. 94-98, 2009.
- [31] S. Mandale et M. Jones, «Interractions of electrolytes and non-electrolytes in NF,» *Desalination*, vol. 219, pp. 262-271, 2008.
- [32] G. Bargeman, J. Westerink, O. Guerra-Miguez et M. Wessling , «The effect of NaCl and glucose concentration on retention for nanofiltration membranes processing concentrated solutions,» *Separation and purification*, vol. 134, pp. 46-57, 2014.
- [33] V. Boy, H. Roux-de Balmann et S. Gallier, «How do ions enhance the transfer during nanofiltration of saccharides ?,» *The canadian journal of chemical engineering* , pp. 1-11, 2016.
- [34] G. Yang , Y. Ma et W. Xing, «the effect of cation-solute interactions in electrolyte/organic nanofiltration systems,» *Chinese journal of chemical engineering*, vol. 24, pp. 345-352, 2016.
- [35] Y. Lin, J. Chiou et C. Lee, «Effect of silica fouling on the removal of pharmaceuticals and personal care products by NF and RO,» *J. Hazardous Mater*, vol. 277, pp. 102-109, 2014.

-
- [36] L. Andrade, F. Mendes, J. Espindola et M. Amaral, «Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor,» *Sep Purif tech*, vol. 126, pp. 21-29, 2014.
- [37] M. Liu, Z. Lu, Z. Chen, S. Yu et C. Gao, «Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse,» *Desalination*, vol. 281, pp. 372-378, 2011.
- [38] A. Mohammad, Y. Teow, W. Ang, Y. Chung, D. Oatley-Radcliffe et N. Hilal, «Nanofiltration membranes review : Recent advances and future prospects,» *Desalination*, vol. 356, pp. 226-254, 2015.
- [39] H. Saitua, F. Giannini et A. Padilla, «Drinking water obtaining by nanofiltration from water contaminated with glyphosate formulations : process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameter,» *J. Hazards*, vol. 204, pp. 227-228, 2012.
- [40] G. Gesan-Guiziu, «Filtration membranaire (OI,NF,UF, MFT) - Applications en agroalimentaire,» Les techniques de l'ingénieur, 2007.
- [41] S. Bourdon et A. Baudot, «Filtration membranaire (OI,NF,UF) - Applications diverses,» Les techniques de l'ingénieur, 2006.
- [42] Suez Water, «Suez Water Handbook,» [En ligne]. Available: <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/traitement-et-conditionnement-des-eaux-industrielles/production-d-eaux-d-injection-en-recuperation-assistee-du-petrole>. [Accès le 18 Décembre 2017].
- [43] E. Trummons, V. Tarabara, J. Chew et A. Fane, «Behavior of oil droplets at the membrane surface during crossflow microfiltration of oil-water emulsion,» *Journal of membrane science*, vol. 500, pp. 211-224, 2106.
- [44] X. Zhu, A. Dudchenko, G. Xiaotian et D. Jassby, «Surfactant stabilized oil separation from water using ultrafiltration and nanofiltration,» *Journal of membrane science*, vol. 529, pp. 159-169, 2017.
- [45] A. Senfeld et A. Steinchen, «Emulsion stability, from dilute to dense emulsions - Role of drop deformation,» *Advanced in colloid and interface science*, vol. 140, pp. 1-65, 2008.

-
- [46] H. Benbouzid, S. Le Floch, L. Stephan, R. Olier et M. Privat, «Combined effect of salinity and temperature on the solubility of organic compounds,» *The journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 48, pp. 54-64, 2012.
- [47] J. Boeglin, *Traitements biologiques des eaux résiduaires, Les techniques de l'ingénieur*, 1998.
- [48] G. Delporte, *Traitements biologiques aérobies des effluents industriels, Les techniques de l'ingénieur*, 2007.
- [49] J. Seira, «Role de la sorption et de la biodégradation dans l'élimination de micropolluants par des procédés d'épuration biologique,» Thèse de l'Université de Toulouse, 2013.
- [50] L. Delgado, «Bioréacteur à membrane externe pour le traitement d'effluents contenant des médicaments anticancéreux : élimination et influence du cyclophosphamide et de ses principaux métabolites sur le procédé,» Thèse de l'INP de Toulouse, 2009.
- [51] M. Gros, M. Petrovic, A. Ginebreda et D. Barcelo, «Removal of pharmaceuticals during wastewatertreatment and environmental risk assessment using hazard indexes,» *Environment international*, vol. 36, pp. 5-26, 2010.
- [52] M. Jacob, «Réutilisation des eaux usées épurées par association de procédés biologiques,» Thèse de l'université de Toulouse, 2011.
- [53] B. Seyhi, P. Drogui, G. Buelna, A. Azais et M. Heran , «Contribution of a submerged membrane bioreactor in the treatment of synthtic effluent contaminated by BPA : Mechanism of BPA removal and membrane fouling,» *Environmental pollution*, vol. 180, pp. 229-235, 2013.
- [54] L. Clouzot, P. Doumenq, N. Roche et B. Marrot, «Kinetic parameter for 17ethinyllestradiol removal by nitrifying activated sludge developed in a membrane bioreactor,» *Bioresource technology*, vol. 101, pp. 6425-6431, 2010.
- [55] S. Papat et M. Deshuesses, «Biological Removal of Siloxanes from Landfill and Digester Gases: Opportunities and Challenges,» *Environnemental science and technologie*, vol. 42, pp. 8510-8515, 2008.
- [56] G. Soreanu, P. Falleta, K. Edmonson, L. Svoboda, M. Al-Jamal et P. Seto, «Approche concerning siloxane removal from biogas - A review,» *Canada biosyt Eng*, vol. 53, 2011.

-
- [57] J. Wang, W. Zhang, J. Xu, Y. Li et X. Xu, «Octamethylcyclotetrasiloxane removal using an isolated bacterial strain in the biotrickling filter,,» *Biochem Eng*, vol. 91, pp. 46-52, 2014.
- [58] C. Sabourin, J. Carpenter, T. Leib et J. Spivack, «Biodegradation of dimethylsilanediol in soil,» *Appl. envir Microbiol*, vol. 62, pp. 4352-4360, 1996.
- [59] Y. Li, W. Zhang et J. Xu, «Siloxanes removal from biogas by a lab-scale biotrickling filter inoculated with *Pseudomonas aeruginosa* S240,» *J Hazards Master*, vol. 275, pp. 175-184, 2014.
- [60] Accettola, F.; Guebitz, G.M.; Schoeffner, R., «Siloxane removal by biodegradation studies,» *Clean tech envir*, vol. 10, pp. 211-218, 2008.
- [61] E. Singlande, «Procédés intégrés couplant l'électrodialyse et le traitement biologique : influence de la composition ionique et application au traitement des effluents salins,» Thèse de l'université Paul Sabatier, 2006.
- [62] F. Kargi et A. Dincer, «Effect of salt concentration on biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation,» *Enzyme microbiol technol*, vol. 19, p. 529, 1996.
- [63] J. Membre et P. Burlot, «Effects of temperature, pH, and NaCl on growth and pectinolytic activity of *Pseudomonas marginalis*,» *Applied envir microbiol*, vol. 60, pp. 2017-2022, 1994.
- [64] S. Weiss et T. Reemtsma, «Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment - A viable option to reduce the amount of polar pollutants discharge into surface water,» *Water research*, vol. 42, pp. 3837-3847, 2008.
- [65] N. Cicek, H. Winnen, M. Suidan, V. Urbain et J. Manen, «Characterization and comparison of a membrane bioreactor and a conventionnal activated sludge system in the treatment of wastewater containing high molecular wieght compounds,» *Water environment research*, vol. 71, pp. 64-70, 1999.
- [66] A. Grasmick, C. Cabassud, M. Spérandio et C. Wisnieski, *Bioréacteur à membranes et traitement des eaux usées.*, Les techniques de l'ingénieur, 2007.
- [67] E. Braak, «Aération pour le décolmatage dans les bioréacteur à membranes immergées pour le traitement des eaux usées : impact sur le milieu biologique et la filtration,» Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse, 2012.

-
- [68] M. Villain, «Bioréacteur à membrane pour le traitement des eaux usées domestiques : influence des conditions environnementales et opératoires sur l'activité des biomasses et le transfert de matière,» Thèse de l'Université d'Alx-Marseille, 2012.
- [69] D. Wang, M. Aggarwal, T. Tait, S. Brimble, G. Pacepavicius, L. Kinsman, M. Theocharides, S. Smyth et A. Mehran, «Fate of anthropogenic cyclic volatile methylsiloxanes in a wastewater treatment plant,» *Water research*, pp. 1-9, 2014.
- [70] R. Dewil, L. Appels, J. Bayens, A. Buczynska et L. Van Vaeck, «The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge,» *Talanta*, vol. 74, pp. 14-9, 2007.
- [71] C. Cortada, L. Dos Reis, L. Vidal, J. Llorca et A. Canals, «Determinartion of cyclic and linear siloxanes in wastewater samples by ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography mass spectrometry,» *Talanta*, pp. 191-197, 2014.
- [72] J. Raich-Montiu, C. Ribas-Font, N. De Aresoacochaga, E. Roig-Torres, F. Broto-Puig, M. Crest, L. Bouchy et J. Cortina, «Analytical methodology for sampling and analysing eight siloxanes and trimethylsilanol in biogas from different wastewater treatment plant in europe,» *Anal Chim Acta*, vol. 812, pp. 83-91, 2014.
- [73] R. Van Egmond, C. Sparham, C. Hastie, D. Gore et N. Chowdhury, «Monitoring and modelling of siloxanes in a sewage treatment plant in the UK,» *Chemosphere*, vol. 93, pp. 757-765, 2013.
- [74] M. Ajhar, M. Travesset, S. Yuce et T. Melin, «Siloxane removal from landfill and digester gas - A technology overview.,» *Bioresource*, vol. 101, pp. 2913-2923, 2010.
- [75] A. Perez-Gonzales, R. Ibanez, P. Gomez, A. Urtiaga, I. Ortiz et J. Irabien, «Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines,» *Journal of membrane sciences*, vol. 473, pp. 16-27, 2015.
- [76] M. Manttari, A. Pihlajamaki et M. Nystrom , «Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH,» *Journal of membrane science*, vol. 280, pp. 311-320, 2006.
- [77] C. Zeng, S. Tanaka, Y. Suzuki et S. Fujii, «Impact of feed water pH and membrane material on NF of perfluorohexanoic acid in aqueous solution,» *Chemosphere*, vol. 183, pp. 599-604, 2017.

-
- [78] M. Mantarri, A. Pihlajamaki et M. Nystrom, «Comparison of Nanofiltration and thigh ultrafiltration membranes in the filtration of paper mill process water,» *Desalination*, pp. 131-136, 2002.
- [79] M. Lopez-Munoz, A. Sotto, J. Arsuaga et B. Van der Bruegen , «Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution ny NF membranes,» *Separation and purification technology*, n° %166, pp. 194-201, 2009.
- [80] R. Muppalla, S. Jewrajka et A. Reddy, «Fouling resistant nanofiltration membranes for the separation of oil-water emulsion and micropollutants from water,» *Separation and Purification Technology*, vol. 143, pp. 125-134, 2015.
- [81] J. Luo, B. Zeuner, S. Morthensen, A. Meyer et M. Pinelo, «Separation of phenolic acids from monosaccharides by low pressure NF integrated with lactase pre-treatments,» *Journal of membrane science*, vol. 482, pp. 83-91, 2015.
- [82] A. Schuch, L. Garry Leal et H. Schuchmann, «Production of W/O/W double emulsion; Part I,» *Colloid and Surfaces : A Physicochemical and engineering aspects*, vol. 461, pp. 336-343, 2014.
- [83] S. Bandini et V. Morelli, «Effect of temperature, pH and composition on NF of mono/disaccharides : Experiment and modeling assessment,» *Journal of membrane science*, vol. 533, pp. 57-74, 2017.
- [84] J. Lin, Y. Hong, W. Ye, H. Zeng, J. Shen, S. Darvishmanesh, P. Luis, A. Sotto et B. Van der Bruggen, «Fractionation of direct dyes and salt in aqueous solution using lose nanofiltration membranes,» *Journal of Membrane Sciences*, vol. 477, pp. 183-193, 2015.
- [85] Y. Marcus, ion properties, Marcel Dekker, 1997.
- [86] K. Zhuo, J. Wang, H. Wang et Y. Yue, «Volumetric properties for the monosaccharide (D-xylose, D-arabinose, G-Glucose, D-galactose) - NaCl - water system,» *Carbohydrate research* , vol. 328, pp. 383-391, 2000.
- [87] P. Aimar, Filtration membranaire - Mise en oeuvre et performances, Les techniques de l'ingénieurs, 2006.
- [88] T. Darvishzadeh, V. Tarabara et N. Priezjev, «Oil droplet behavior at a pore entrance in the presence of crossflow : Implications for microfitration of oil-water dispersions,» *Journal of membrane science*, vol. 447, pp. 442-451, 2013.

-
- [89] T. Jiang, W. Zhong, T. Jafari, S. Du, J. He, Y. Fu, P. Singh et S. Suib, «Siloxane D4 adsorption by mesoporous aluminosilicates,» *Chemical engineering journal*, vol. 289, pp. 356-364, 2016.
- [90] E. Binner, K. Bohm et P. Lechner, «Large scale study on measurement of respiration activity (AT4) by sapromat and oxitop,» *Waste management*, vol. 32, pp. 1752-1759, 2012.

Nomenclature

Notations

AB : Age de boues (jours)

A(t) : quantité de D4 adsorbée sur les boues (g)

B(t) : Production de boues (g.boues.jour⁻¹)

c : vitesse d'agitation (m.s⁻¹)

C(t) : Concentration en D4 à l'instant t dans le bioréacteur (mg.l⁻¹)

C₀ : concentration en D4 initiale dans les flacons Oxitop (mg.l⁻¹)

C_A : concentration dans l'alimentation lors des filtrations (mg.l⁻¹)

COT : Carbone Organique Total (mgC.l⁻¹)

C_f : concentration en D4 finale dans les flacons Oxitop (mg.l⁻¹)

C_p : concentration dans le perméat lors des filtrations (mg.l⁻¹)

C_t : concentration dans l'alimentation à l'instant t (mg.l⁻¹)

C_R : concentration dans le retentat lors des filtrations (mg.l⁻¹)

DBO : Demande biologique en oxygène (mg.l⁻¹)

DCO : Demande Chimique en Oxygène (mgO₂.l⁻¹)

FRV : Facteur de Réduction Volumique (-)

IC : Carbone Inorganique (généralement en mg.l⁻¹)

J_v : Flux de perméat (unité SI : m³.m⁻².s⁻¹)

L : diamètre de la cuve d'agitation (m)

L_p : Perméabilité hydraulique d'une membrane (m.Pa⁻¹.s⁻¹)

MES : Matière En Suspension (g.l⁻¹)

MO₂ : masse molaire de l'oxygène (g.mol⁻¹)

P₁ : pression à l'entrée de la cellule de NF tangentielle (bar)

P₂ : pression à la sortie de la cellule de NF tangentielle (bar)

Q_A(t) : quantité de D4 transférée vers les boues (g.jour⁻¹)

r_p : rayon du soluté (m)

r_s : rayon des pores (m)

R : Réétention du composé ciblé (-)

R_e : nombre de Reynolds (-)

R_m : résistance hydraulique

Rpm : nombre de tours par minute

R_k : Constante d'état du gaz parfait ($m^3.Pa.mol^{-1}.K^{-1}$)

R_s : résistance de colmatage

S : surface de la membrane (m^2)

TC : Carbone Total (généralement en $mg.l^{-1}$)

T_m : température dans l'armoire thermostatée du dispositif Oxitop (K)

TSH : temps de séjour hydraulique (heures)

V_0 : volume du réacteur (l)

V_A : volume initial dans le pilote de filtration tangentielle (l)

V_I : volume de D4 injecté dans le bioréacteur ($ml.jour^{-1}$)

V_l : volume de liquide dans les flacons Oxitop (l)

V_p : volume de purge des boues ($l.jour^{-1}$)

V_R : volume de retentat dans le pilote de filtration tangentielle (l)

V_t : volume total des flacons Oxitop (l)

Y : rendement d'épuration (%)

Lettres grecques

$\Delta\pi$: pression osmotique (bar)

ΔP : pression transmembranaire (bar)

μ : viscosité dynamique ($Pa.s^{-1}$)

ν : viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$)

ρ_{D4} : masse volumique du D4 ($g.l^{-1}$)

$\Sigma B(t)$: Production cumulée de boues ($g.jour^{-1}$)

Abréviations :

BTF: Bio-Trickling Filter

CPG: Chromatographie en Phase Gaz

DMSD: Dimethylsilanediol

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

MF : Microfiltration

MO : Matière Organique

NF : Nanofiltration

NOEC : NO Effect Concentration

PDMS : PolyDiMéthylSiloxanes

UF : Ultrafiltration

UF : Ultrafiltration

Siloxanes

Abréviation	Nom
D3	Hexaméthylecyclotrisiloxane
D4	Octaméthylecyclotetrasiloxane
D5	Decaméthylcyclopentasiloxane
D6	Dodecaméthylcyclohexasiloxane
L3	Octaméthyletrisiloxane
L4	Decaméthyltetrasiloxane
L5	Dodecapentaméthylsiloxane
L6	Tetraméthylhexasiloxane
HMDS	Hexanethyldisiloxane

Annexes

Annexe 1 : Procédure de détermination de la perméabilité à l'eau d'une membrane

Cette procédure est la même pour tous les types de filtration (NF, UF et MF) et pour quel que soit le matériau membranaire (polymères, céramique...)

La perméabilité à l'eau est un paramètre clé de la membrane. Sa détermination consiste à mesurer le flux de perméat lors de la filtration d'eau distillée à différentes pressions transmembranaires à une température donnée. La membrane doit préalablement être compactée à la pression maximale d'utilisation. La perméabilité est proportionnelle à la pente de la droite obtenue en traçant le flux en fonction de la pression.

Pour rappel :

$$J_V = L_p * \Delta P$$

Avec : L_p : perméabilité hydraulique de la membrane ($\text{m.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}$), ΔP : pression transmembranaire (Pa)

La figure 1 montre un exemple de détermination de la perméabilité hydraulique d'une membrane de NF.

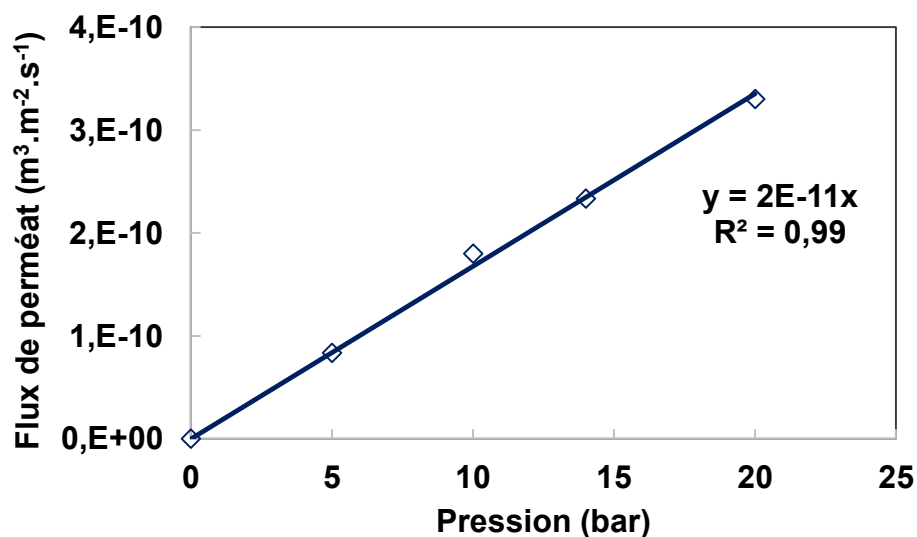


Figure 1 : Détermination de la perméabilité à l'eau d'une membrane de NF Filmtech NF45 en filtration frontale- $L_p = 2.10^{-11} \text{ m.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}$

Annexe 2 : Quantification des siloxanes par Chromatographie en phase gaz

La quantification des siloxanes en phase aqueuse se découpe en deux étapes : extraction liquide-liquide par l'hexane, puis analyse par CPG de la solution d'hexane.

En effet, le caractère diphasique des siloxanes en solution aqueuse rend non reproductible la quantification directe. L'idée est de les extraire vers un solvant organique où la solubilité des siloxanes est très élevée. Ainsi, l'intégralité des siloxanes sont dissous. Il y a une seule phase homogène, qui est analysée par CPG.

Caractéristiques de l'appareil

Les principales caractéristiques de l'appareil et de la colonne sont décrites dans le tableau 1.

Tableau 1 : Description de la colonne et de l'installation de CPG

Paramètre	Valeur
Colonne	phenyl-polisiloxane, apolaire
Longueur de la colonne	30 m
Epaisseur de la colonne	320 μm
Epaisseur du film	0.25 μm
Injecteur	Split/splitless – température : 240°C
Détecteur	FID – température : 240 °C

Protocole

- Prélèvement d'un échantillon de volume V_1
- Ajout d'un volume V_2 d'hexane
- Agitation vortex 5 minutes
- Repos 5 minutes
- Récupération de la phase hexane
- Analyse par CPG – Volume injecté : 4 μl

Cycle de température

- Température initiale du four : 45 °C
- 2,5 minutes à 45 °C
- Augmentation progressive de la température à 20°C/minutes jusqu'à 250°C

- Palier de 2 minutes à 250°C pour éliminer de la colonne les éventuels composés qui ne seraient pas encore sortis.
- Refroidissement, retour à 45°C

Chromatogrammes

Cette partie présente des exemples de chromatogramme obtenus en analysant des solutions de D4 dans l'hexane ou des échantillons d'effluent usines.

Le tableau 2 présente le temps de rétention de quelques pics caractéristiques des effluents d'hydrolyses acide ou basique.

Tableau 2 : Temps de rétention des siloxanes et dérivés caractéristiques des effluents du projet

Espèces	Temps de rétention (min)
D4	5,6
D5	10 ,1
L3OH	6,3
L4OH	9,4
L5OH	11,0

Le pic du solvant, au début du chromatogramme est très large et très haut. Ce pic, qui sort dès le début du cycle, écrase tout le chromatogramme. On effectue un « zoom », excluant les 1ères minutes du chromatogramme, pour mieux distinguer les autres pics. On peut ainsi distinguer nettement le pic du D4.

Les figures 2, 3 et 4 présentent des chromatogrammes pour des essais avec des solutions de D4 dans l'hexane. La figure 4 correspond à l'analyse de l'échantillon des figures 2 et 3 dilué par 2,5.

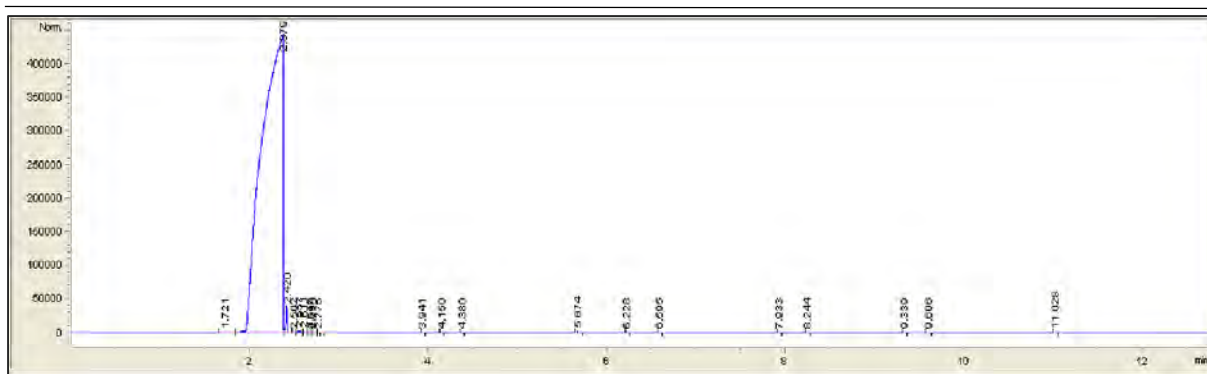


Figure 2 : Analyses d'une solution de D4 dans l'hexane - $[D4] = 345 \text{ mg.l}^{-1}$ – Chromatogramme complet

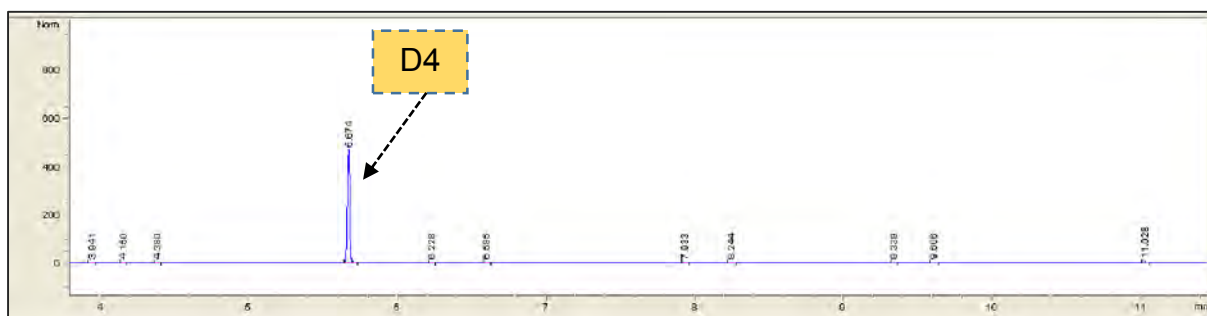


Figure 3 : Analyses d'une solution de D4 dans l'hexane - $[D4] = 345 \text{ mg.l}^{-1}$ – Zoom sur les pics suivant la zone occupée par le pic du solvant

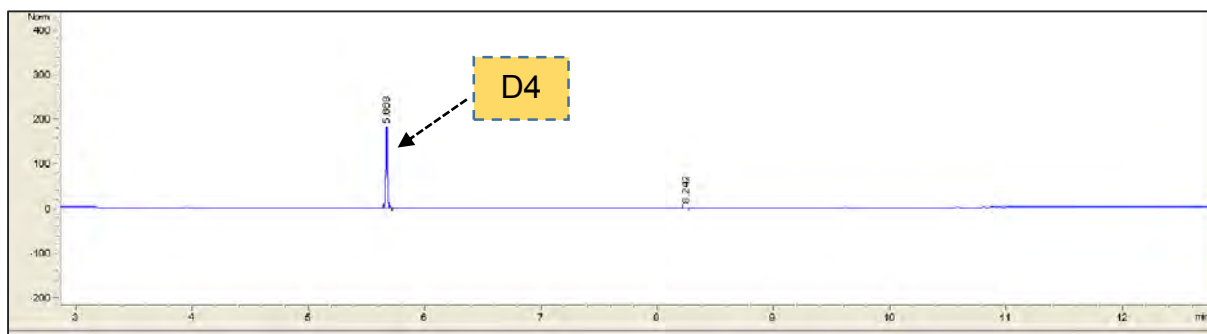


Figure 4 : Analyses d'une solution de D4 dans l'hexane - $[D4] = 130 \text{ mg.l}^{-1}$ – Zoom sur les pics suivant la zone occupée par le pic du solvant

On observe le pic du D4 net et quelques pics dus aux impuretés (figure 2 et 3). En diluant l'échantillon initial par 2,5, les impuretés ont quasiment disparu (figure 4).

Les figures 5, 6 et 7 présentent des chromatogrammes pour des essais avec les effluents 1 et 2B (brut pH = 0).

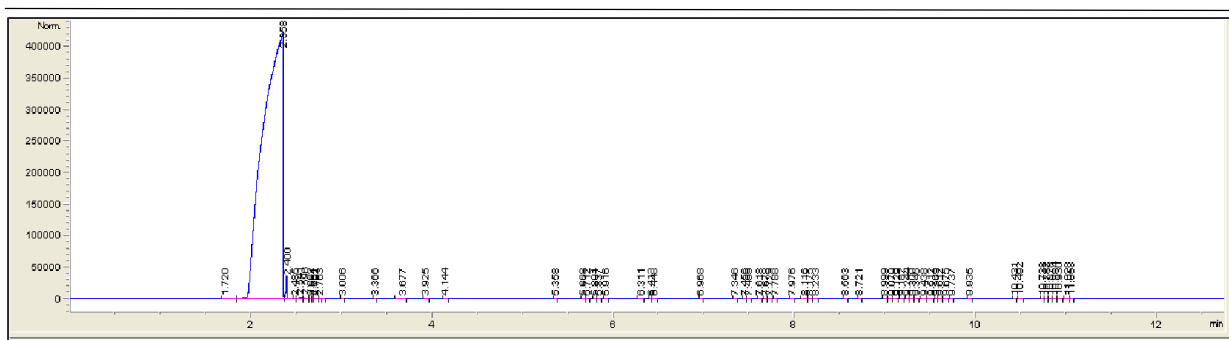


Figure 5 : Analyse d'un effluent d'hydrolyse acide (effluent 2B) brut (pH = 0) - [D4] = 10 mg.l⁻¹

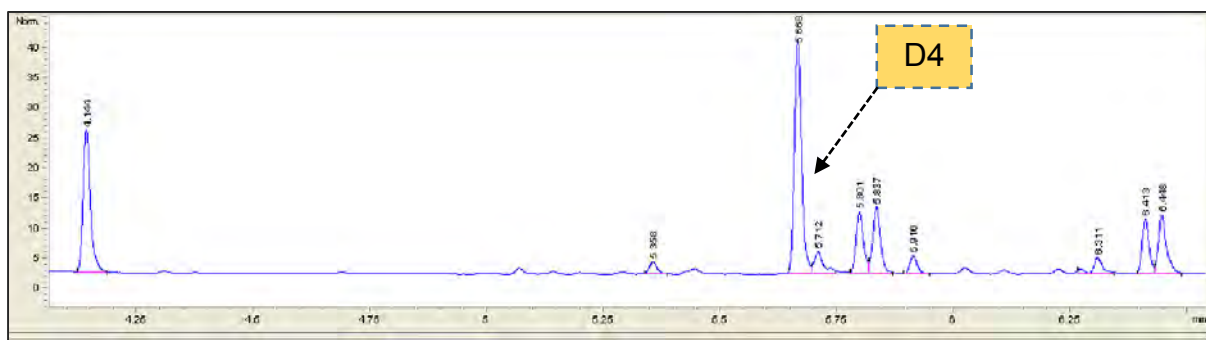


Figure 6 : Analyse d'un effluent d'hydrolyse acide (effluent 2B) brut (pH = 0) - Zoom sur les pics suivant la zone occupée par le pic du solvant - [D4] = 10 mg.l⁻¹

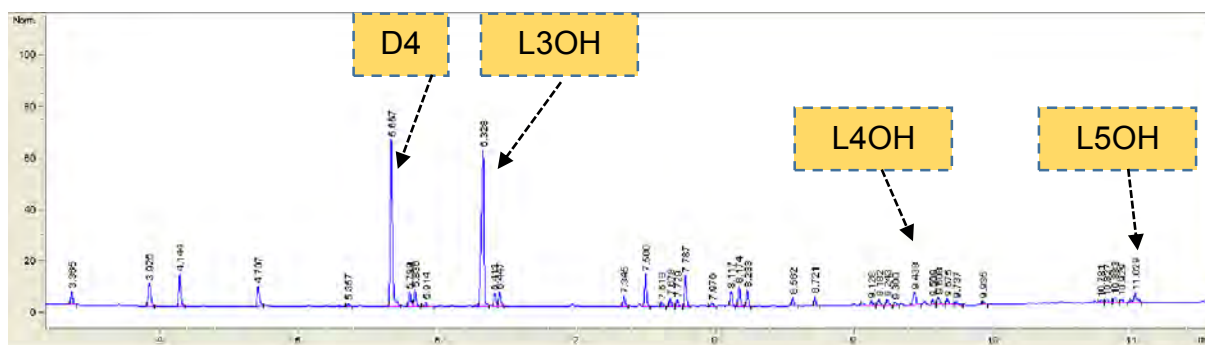


Figure 7 : Analyse d'un effluent d'hydrolyse basique (effluent 1) brut (pH 10) - Zoom sur les pics des siloxanes et dérivés identifiés.

On constate sur le chromatogramme entier comme sur les zooms, que les pics sont très nombreux. Parmi ces pics, un certain nombre ont une aire importante. Cela confirme que l'effluent a une composition très diverse.

Annexe 3 : Incertitude de la méthode d'analyse des siloxanes par CPG

La proportionnalité et la répétabilité des analyses par CPG ont été évaluées. Ces essais évaluent l'incertitude globale de la méthode sans distinguer l'extraction de l'analyse. Pour évaluer la répétabilité, on analyse trois fois de suite le même échantillon. Pour vérifier la proportionnalité de l'analyse CPG, on analyse un échantillon initial et deux échantillons dilués par 10 et 20. Le tableau 3 présente les résultats pour la répétabilité et le tableau 4 ceux pour la proportionnalité.

Tableau 3 : Evaluation de la répétabilité des analyses CPG – [D4] = 15 mg.l⁻¹

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Moyenne	Ecart- type	Ecart maximal
[D4] (mg.l⁻¹)	15,6	15,3	15,4	15,3	0,17	0,3

Tableau 4 : Evaluation de la proportionnalité des analyses CPG – Concentration en D4 mesurée par CPG selon la dilution

Echantillon	[D4] (mg.l ⁻¹)	Rapport concentration	Ecart (%)
Original	3805	-	-
Dilué 10	383	9,9	1
Dilué 20	198	19,2	4

Dans le tableau 4, il y a un écart de 2% entre la valeur moyenne mesurée et la valeur réelle. Sur les trois analyses successives du même échantillon, l'écart type est de 0,3 mg.l⁻¹ pour un écart relatif de 2%, la répétabilité des analyses est validée. De plus les essais à dilution progressive valident la proportionnalité des analyses (avec un écart de 4% à la valeur attendue pour une dilution par 20).

Annexe 4 : Incertitude de la mesure du COT

L'incertitude de l'analyse COT a été estimée. On a contrôlé la répétabilité de la mesure, la proportionnalité de l'analyse lors de la dilution d'un échantillon et l'impact du sel sur la mesure.

La répétabilité a été évaluée en analysant trois fois le même échantillon (tableau 5). L'écart relatif entre les trois mesures est de 4%.

Tableau 5 : Evaluation de la répétabilité de la mesure du COT - COT = 25 mg.l⁻¹

COT échantillon (mg.l ⁻¹)			COT Moyen (mg.l ⁻¹)	Ecart-type (mg.l ⁻¹)	Ecart relatif (%)	Ecart entre les valeurs extrêmes (mg.l ⁻¹)
25,1	27,2	25,9	26,1	1,1	4,2	1,3

On a aussi analysé des échantillons à différentes dilutions, préparés à partir de la solution utilisée pour évaluer la répétabilité. L'échantillon initial a été dilué par 5 (tableau 6). Pour évaluer l'impact du sel, on a ajouté dans l'échantillon 5% massique de NaCl (tableau 7).

Tableau 6 : COT mesuré selon la dilution – évaluation de la proportionnalité de l'analyse par COT

COT Echantillon original (mg/l)	COT Echantillon dilué par 5 (mg/l)	Rapport entre les deux analyses	Ecart (%)
26,1	5,1	5,1	2,3

Tableau 7 : Evaluation de l'impact de la salinité sur l'analyse par COT - COT = 25 mg.l⁻¹

COT Echantillon non salin (mg/l)	COT Echantillon avec 5% massique de NaCl (mg/l)	Ecart (%)
26	24,1	4

Lorsqu'on dilue par 5 l'échantillon initial, on trouve un écart de 2,3 % avec la valeur du COT multiplié par 5 dans l'échantillon non dilué. Cet écart est inférieur à l'incertitude indiquée dans le tableau 5. La proportionnalité de la mesure est respectée. La mesure du COT pour un même échantillon, avec ou sans sel, donne un écart de 4%. Cet écart est inférieur à l'incertitude de l'analyse, la salinité du milieu ne perturbe pas l'analyse.

Annexe 5 : Lavage chimique des membranes utilisées dans le Bioréacteur à membrane pilote (d'après Delgado 2009 [50])

Le lavage de la membrane est effectué avec des solutions de NaOH et de HNO₃.

Une solution à 2% massique de NaOH et 400 mg.l⁻¹ de chlore actif est préparée. Les membranes sont plongées dans cette solution, puis chauffées graduellement jusqu'à 50°C pendant 45 minutes. Le chauffage doit impérativement être graduel pour éviter les chocs thermiques susceptibles d'endommager la membrane. Les membranes sont séchées puis rincées à l'eau distillée.

Les membranes sont ensuite trempées dans une solution à 0,7% massique en HNO₃ à 50 °C pendant 45 minutes. Elles sont ensuite refroidies à température ambiante et soigneusement rincées à l'eau distillée.

Annexe 6 : Tests Oxitop – consommation d’oxygène pour les tests avec des boues issues du BAM pilote

Cette annexe rassemble les courbes obtenues lors des tests Oxitop réalisés avec les boues issues du pilote. Pour chaque test, on présente le graphique avec toutes les courbes et les graphiques montrant deux à deux les courbes ayant la même quantité d’acétate. Le tableau 8 rappelle les dates des tests Oxitop réalisés avec des boues du pilote BAM.

Tableau 8 : Durée d’exploitation au moment du prélèvement des boues pour les tests Oxitop avec les boues du pilote BAM selon la durée d’exploitation du pilote

Durée d’exploitation (jours)	AB depuis le passage à une alimentation contenant du D4
0	-
42	0 (1ère injection D4)
65	0,7
94	1,5
135	2,7
149	3,1

Durée depuis le démarrage du pilote : 0 jour

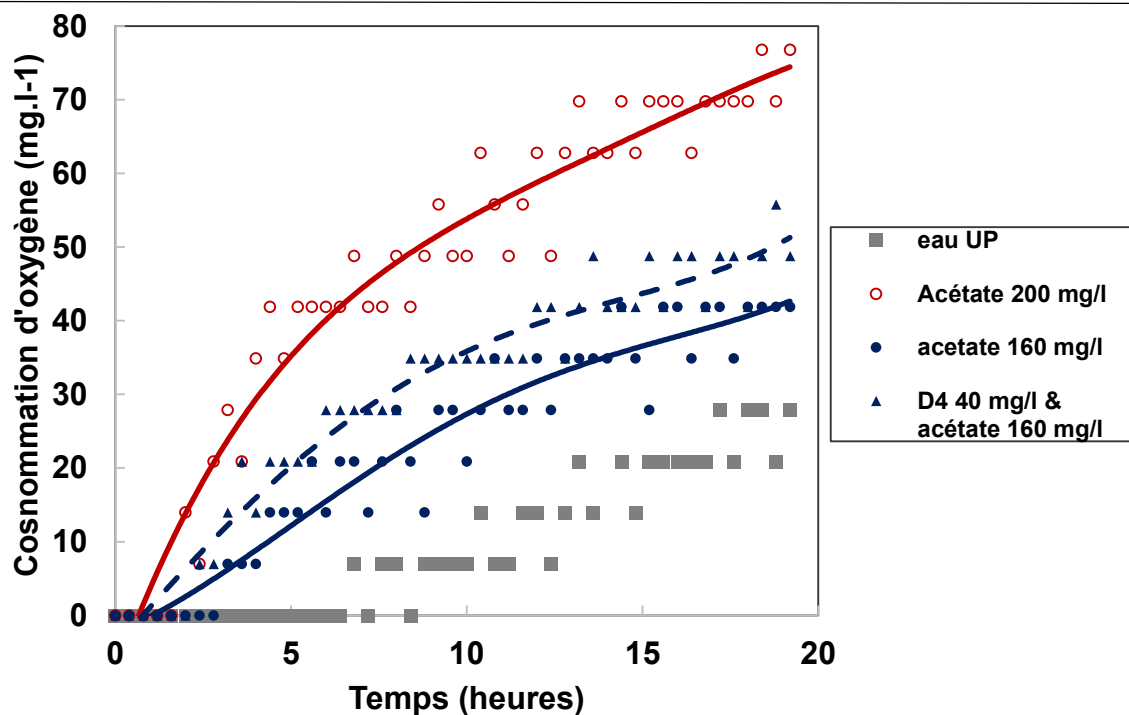


Figure 8a : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 80 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 0 jour d'exploitation du BAM

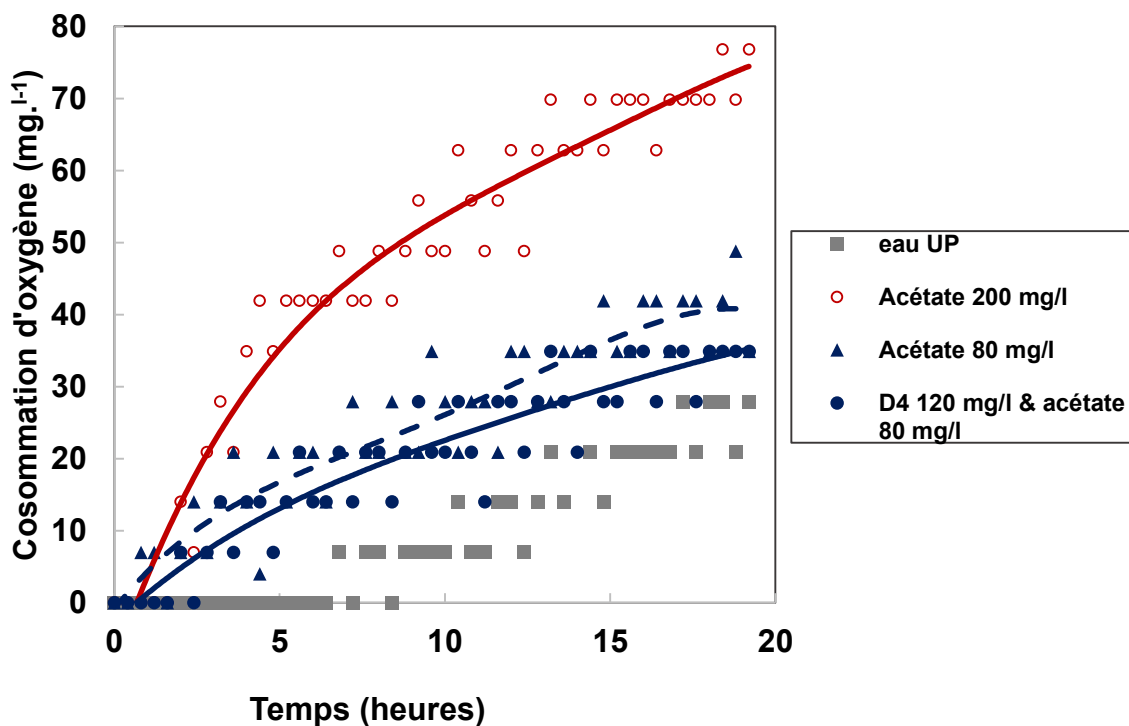


Figure 8b : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 40 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 0 jour d'exploitation du BAM

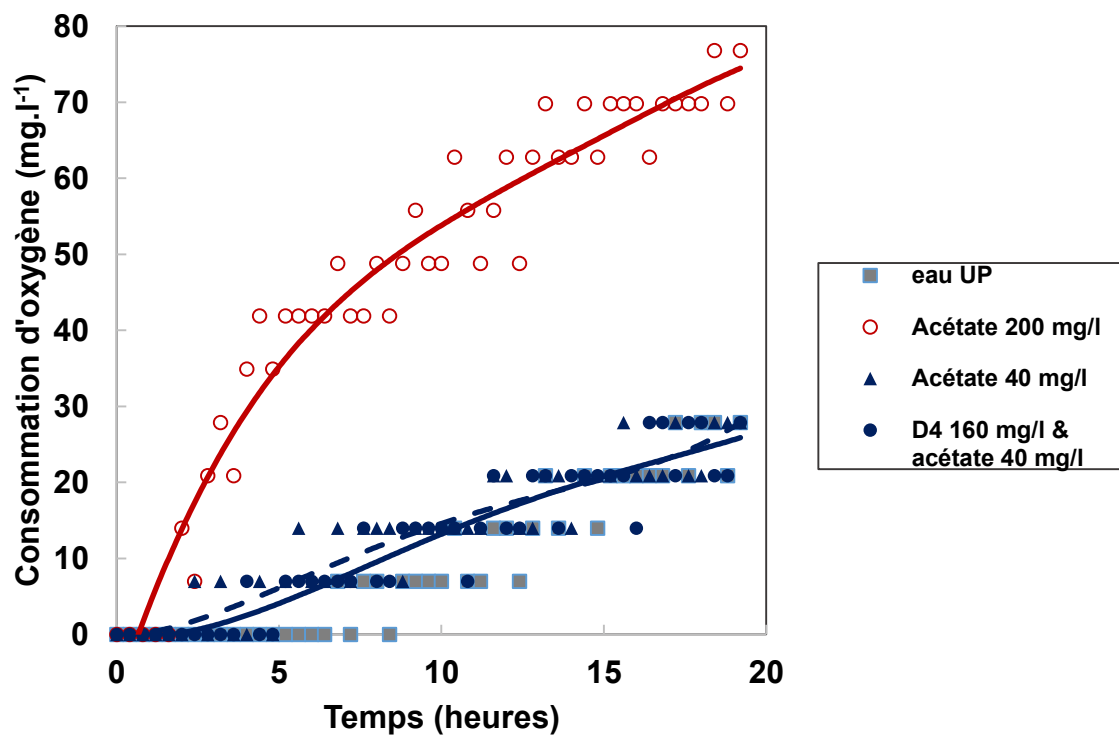


Figure 8c : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 20 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4- Boues acclimatées - 0 jour d'exploitation du BAM

Durée depuis le démarrage du pilote : 42 jours

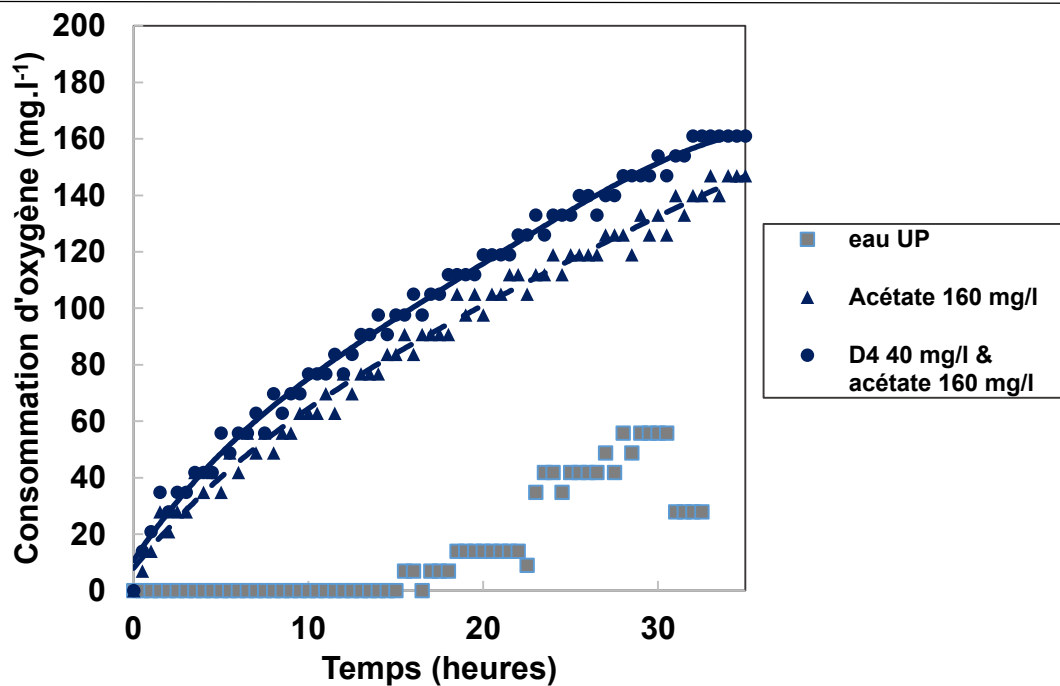


Figure 9a : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 80 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 42ème jour d'exploitation du BAM

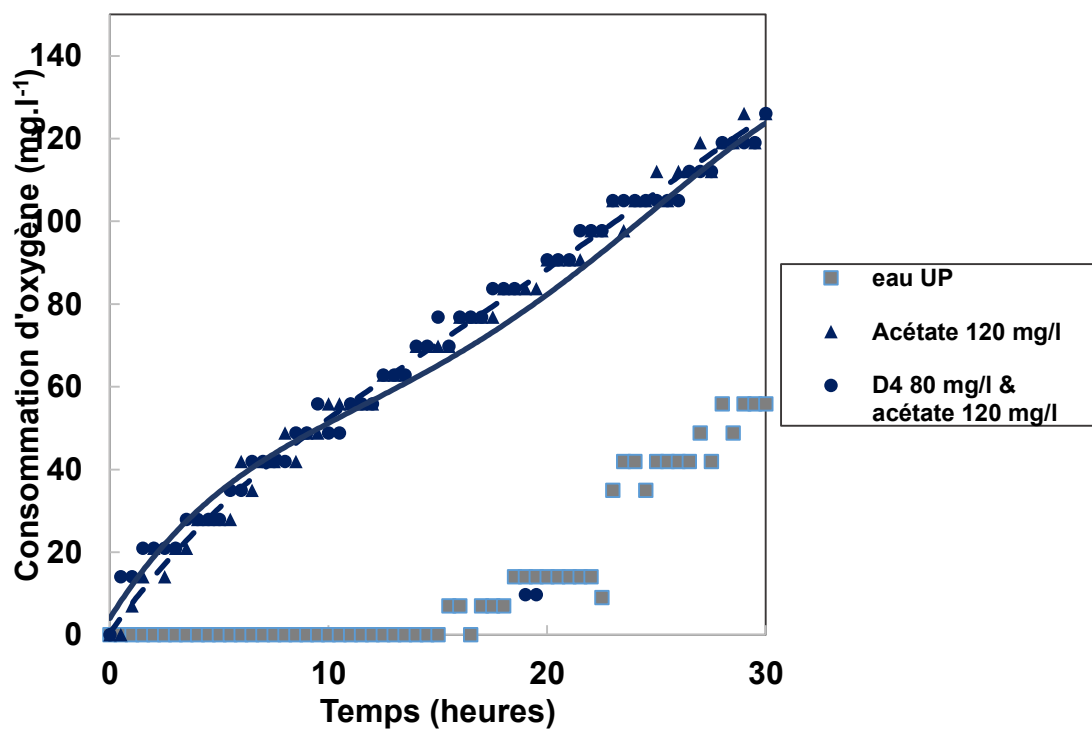


Figure 9b : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 60 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 42ème jour d'exploitation du BAM

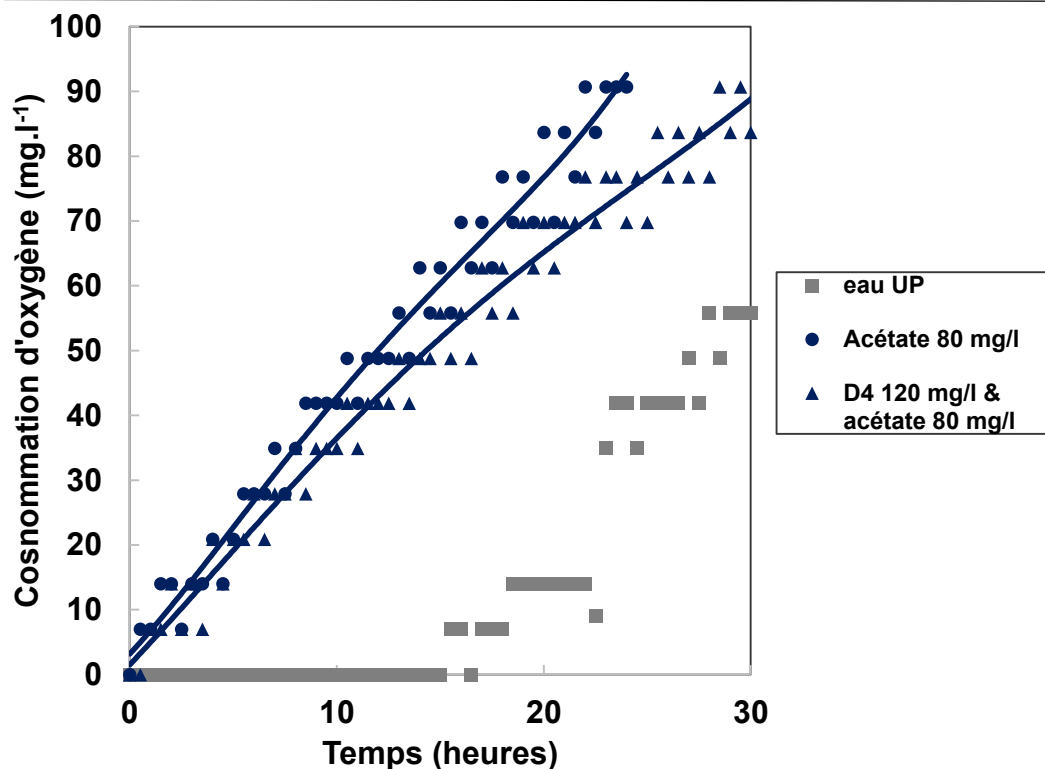


Figure 9c : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 40 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 42ème jour d'exploitation du BAM

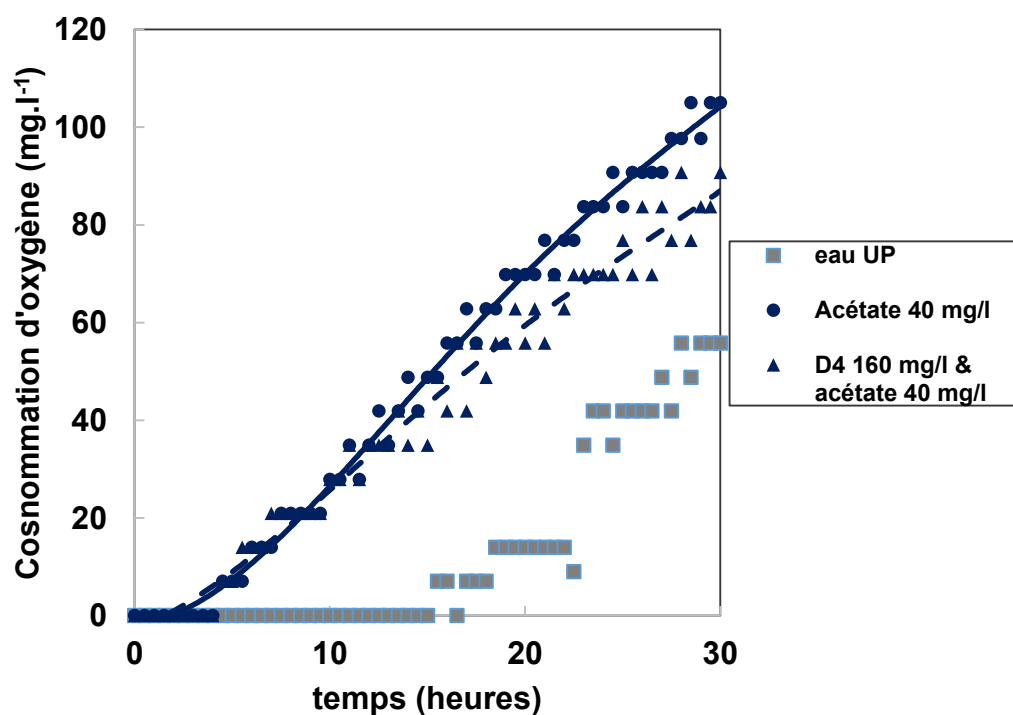


Figure 9d : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 20 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 42ème jour d'exploitation du BAM

Durée depuis le démarrage du pilote : 65 jours

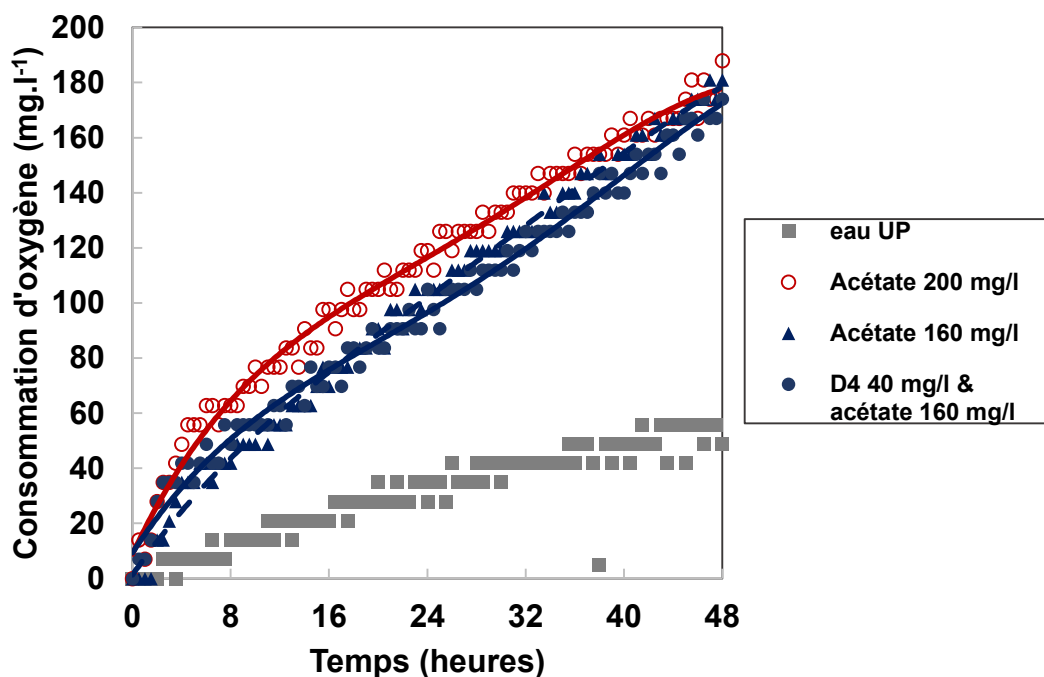


Figure 10a : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 80 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 65ème jour d'exploitation du BAM

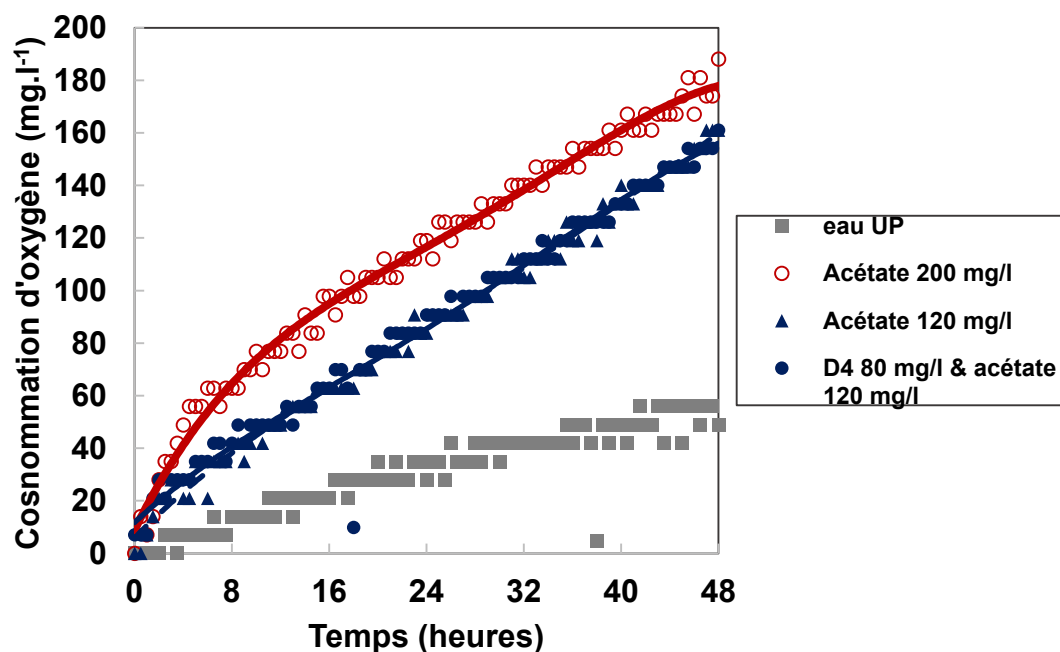


Figure 10b : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 60 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 65ème jour d'exploitation du BAM

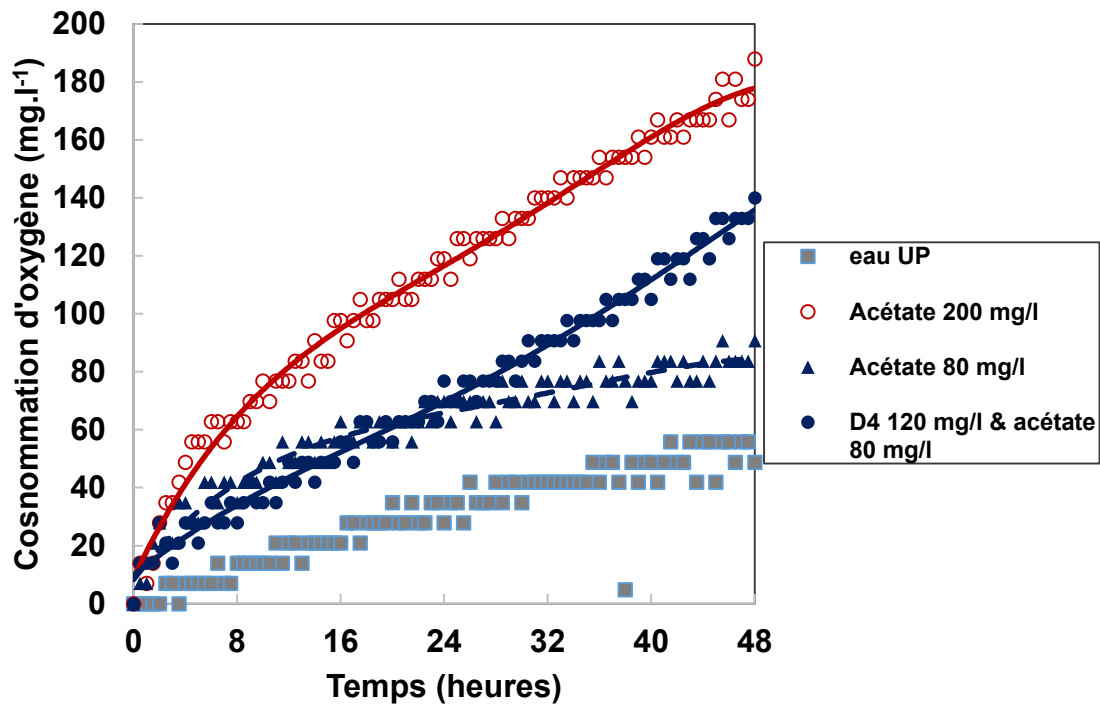


Figure 10c : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 40 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 65^{ème} jour d'exploitation du BAM

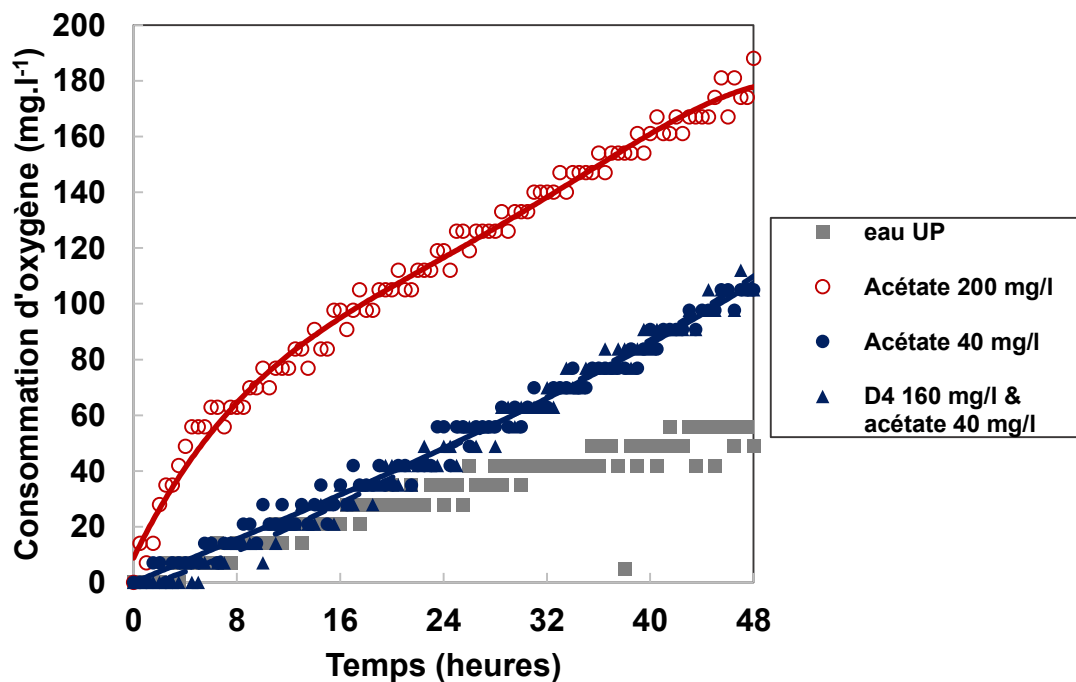


Figure 10d : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 20 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 65^{ème} jour d'exploitation du BAM

Durée depuis le démarrage du pilote : 94 jours

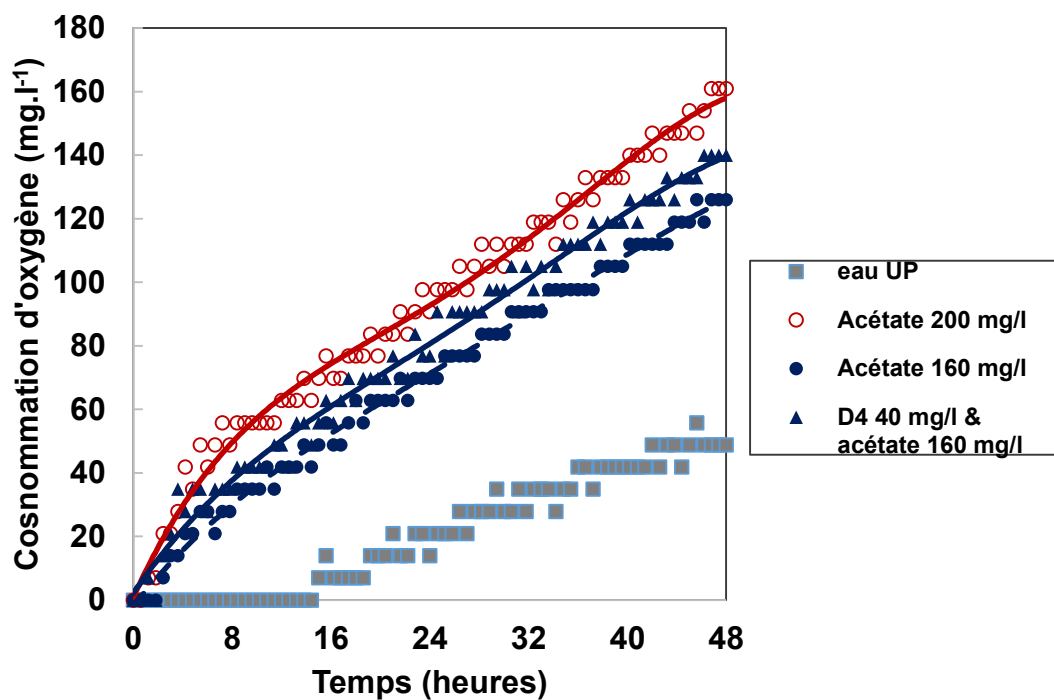


Figure 11a : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 80 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 94ème jour d'exploitation du BAM

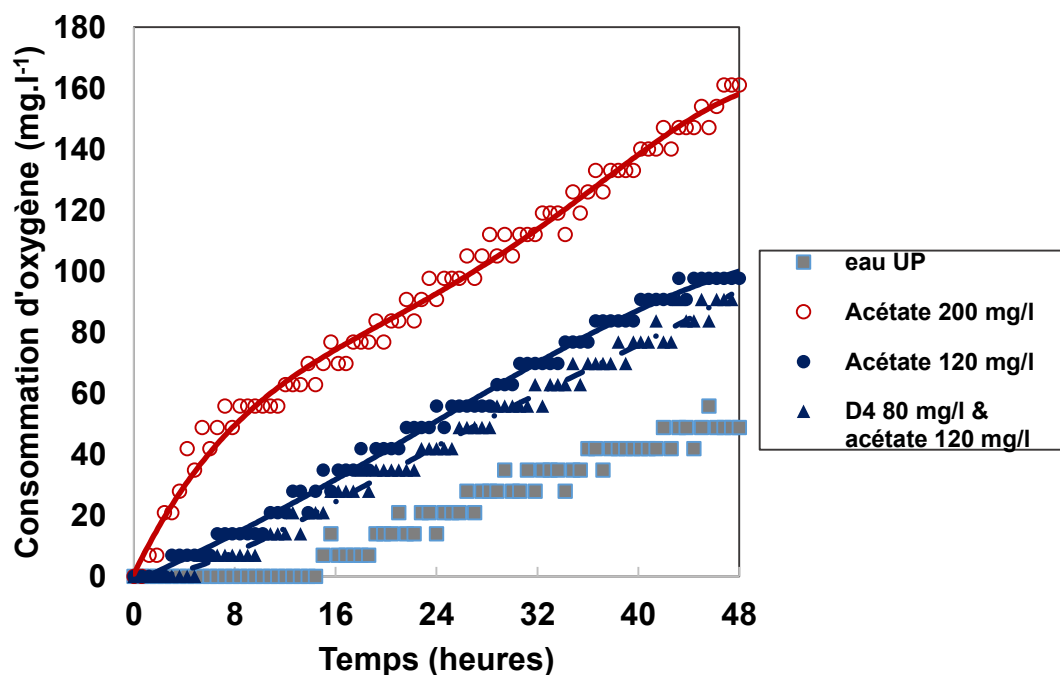


Figure 11b : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 60 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 94ème jour d'exploitation du BAM

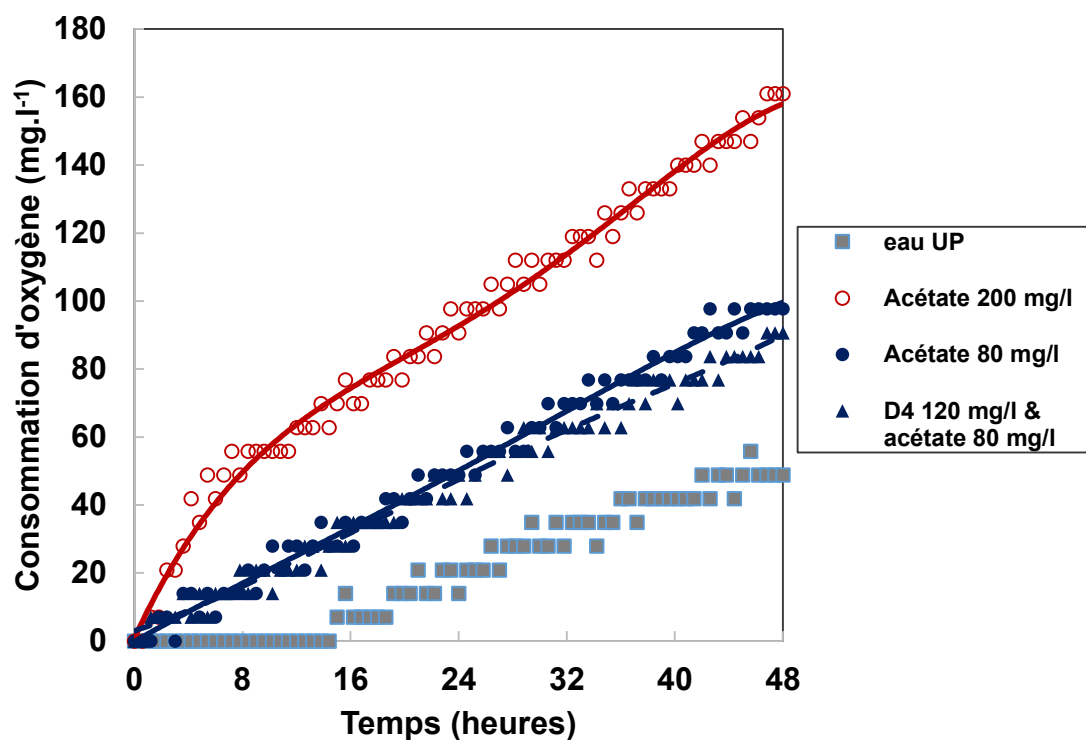


Figure 11c : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 40 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 94^{ème} jour d'exploitation du BAM

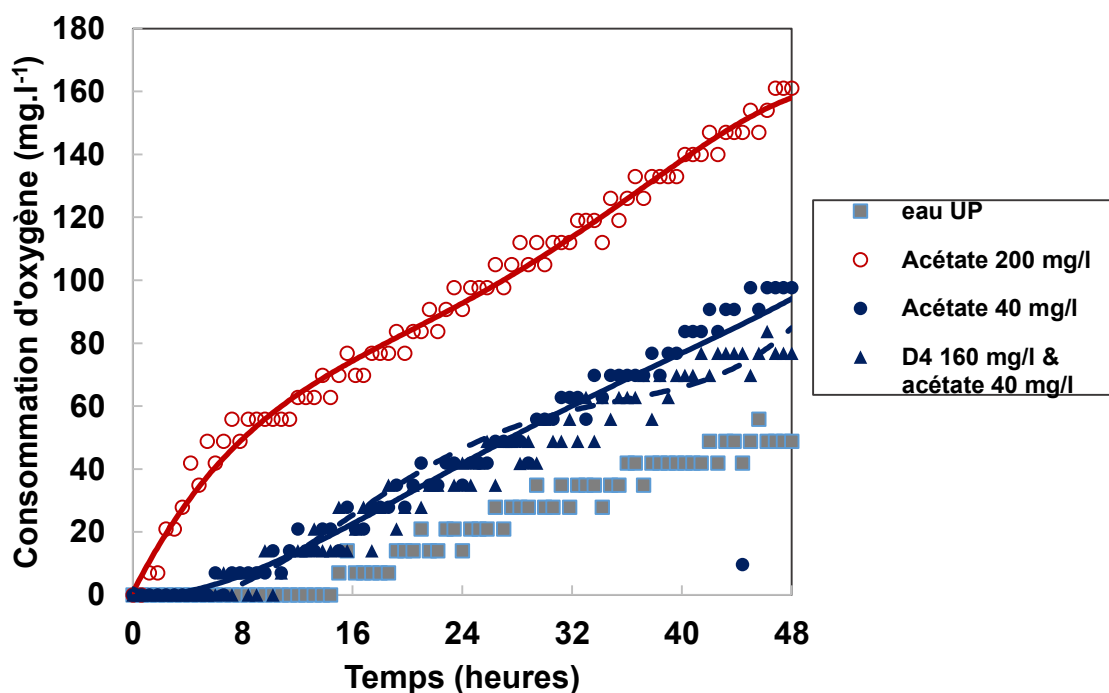


Figure 11d : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 20 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 94^{ème} jour d'exploitation du BA

Durée depuis le démarrage du pilote : 135 jours

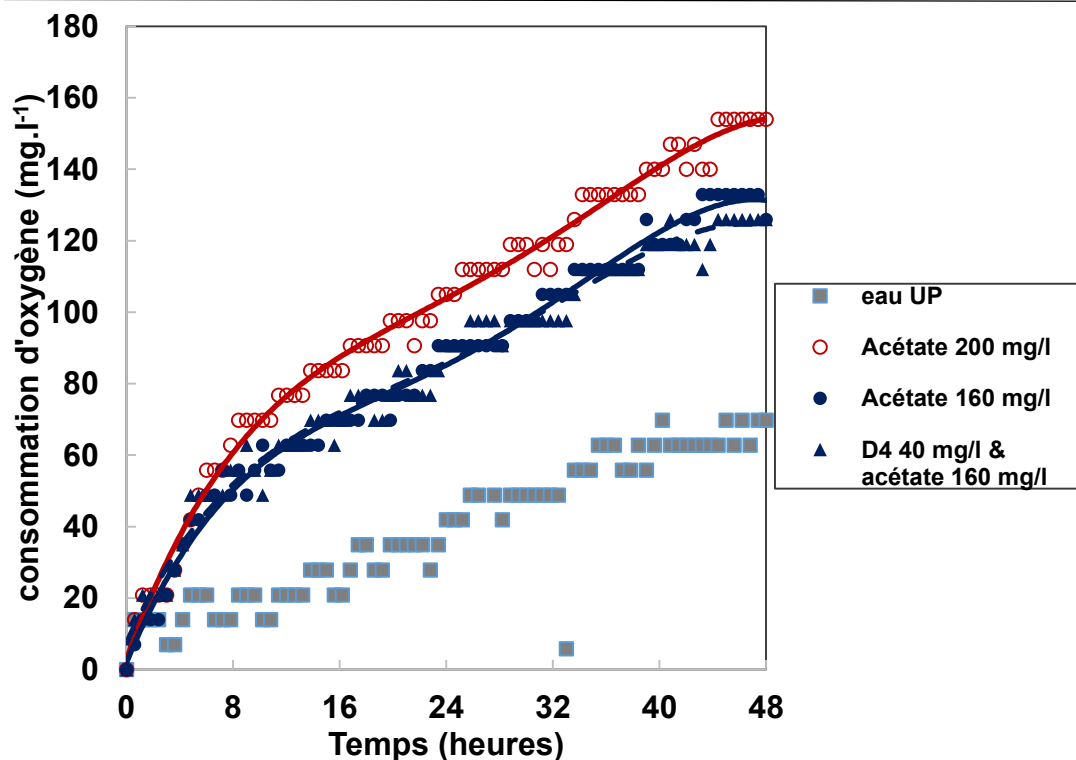


Figure 12a : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 80 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4- Boues acclimatées - 135ème jour d'exploitation du BAM

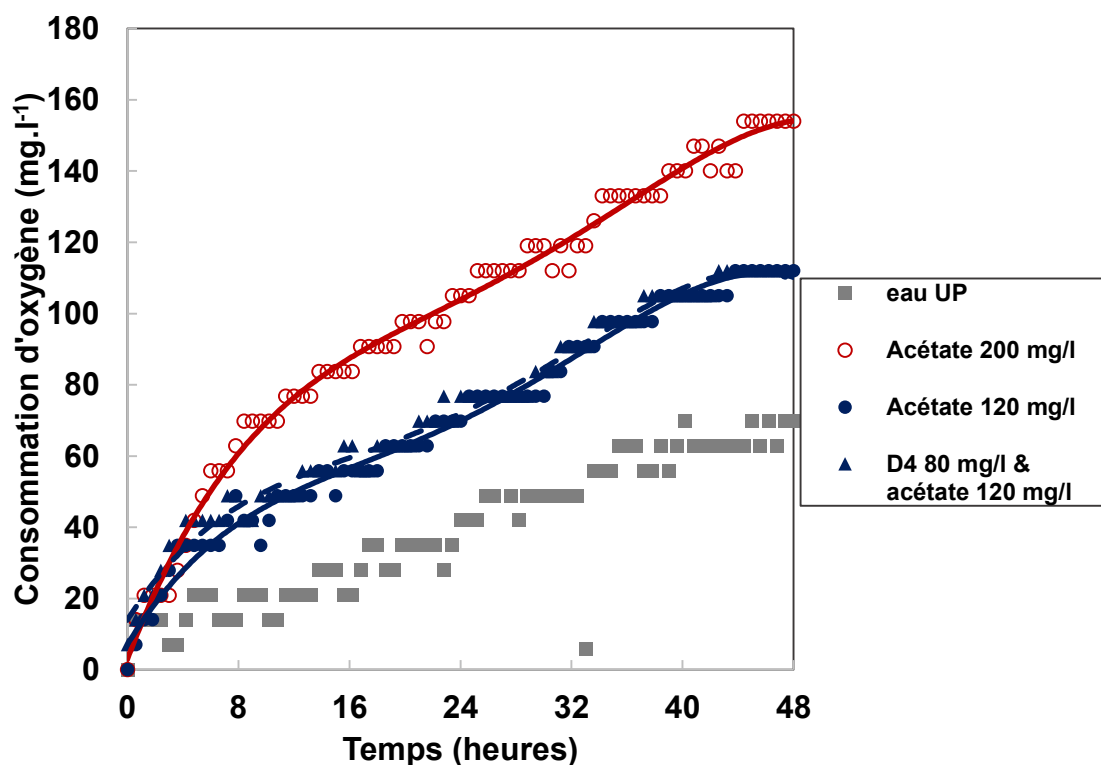


Figure 12b : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 60 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4- Boues acclimatées - 135ème jour d'exploitation du BAM

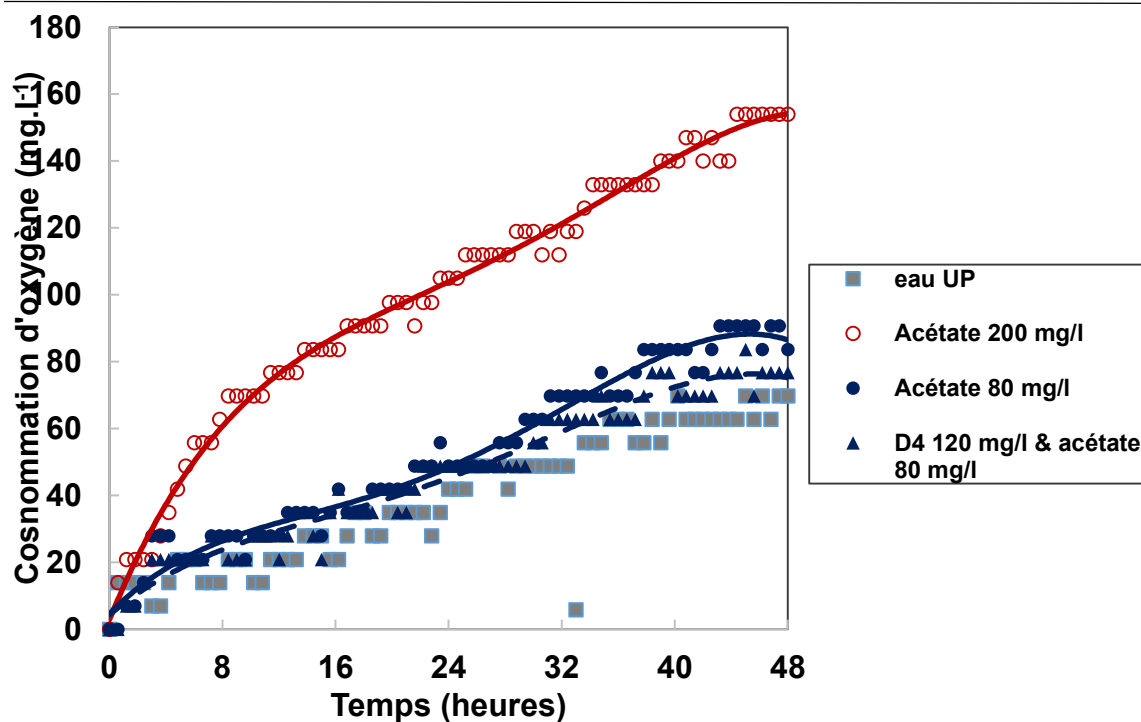


Figure 12c : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 40 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4- Boues acclimatées - 135ème jour d'exploitation du BAM

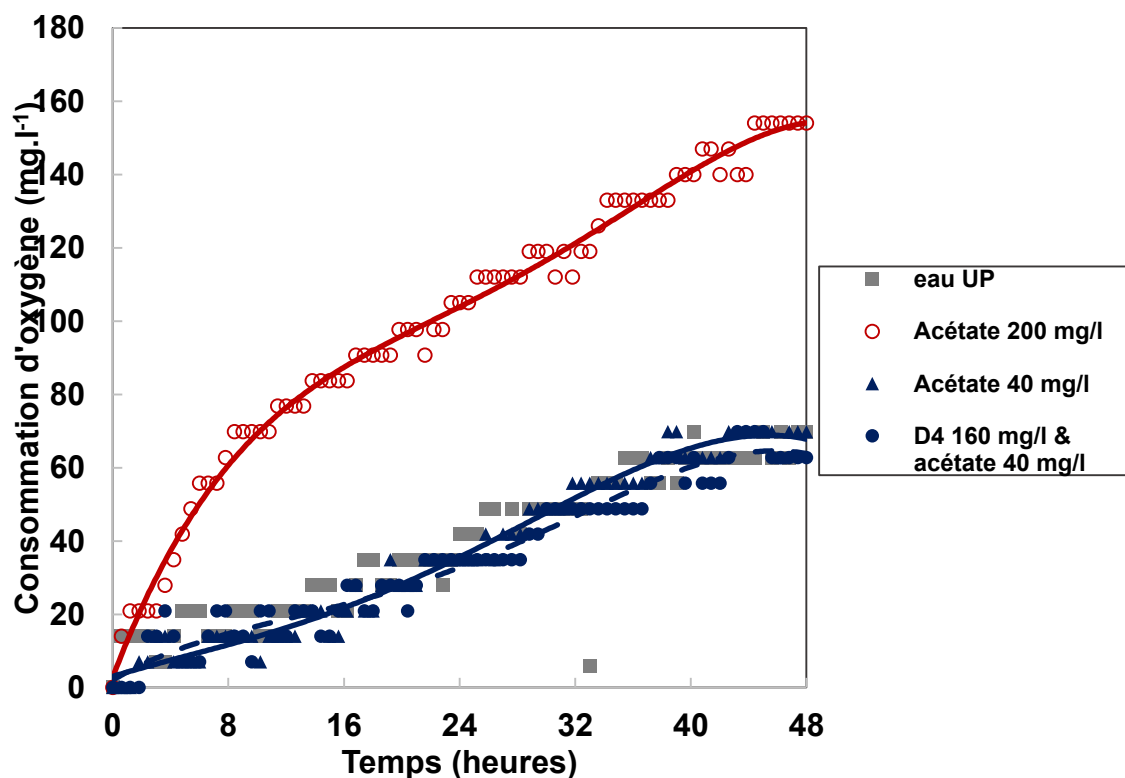


Figure 12d : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 20 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4- Boues acclimatées - 135ème jour d'exploitation du BAM

Durée depuis le démarrage du pilote : 149 jours

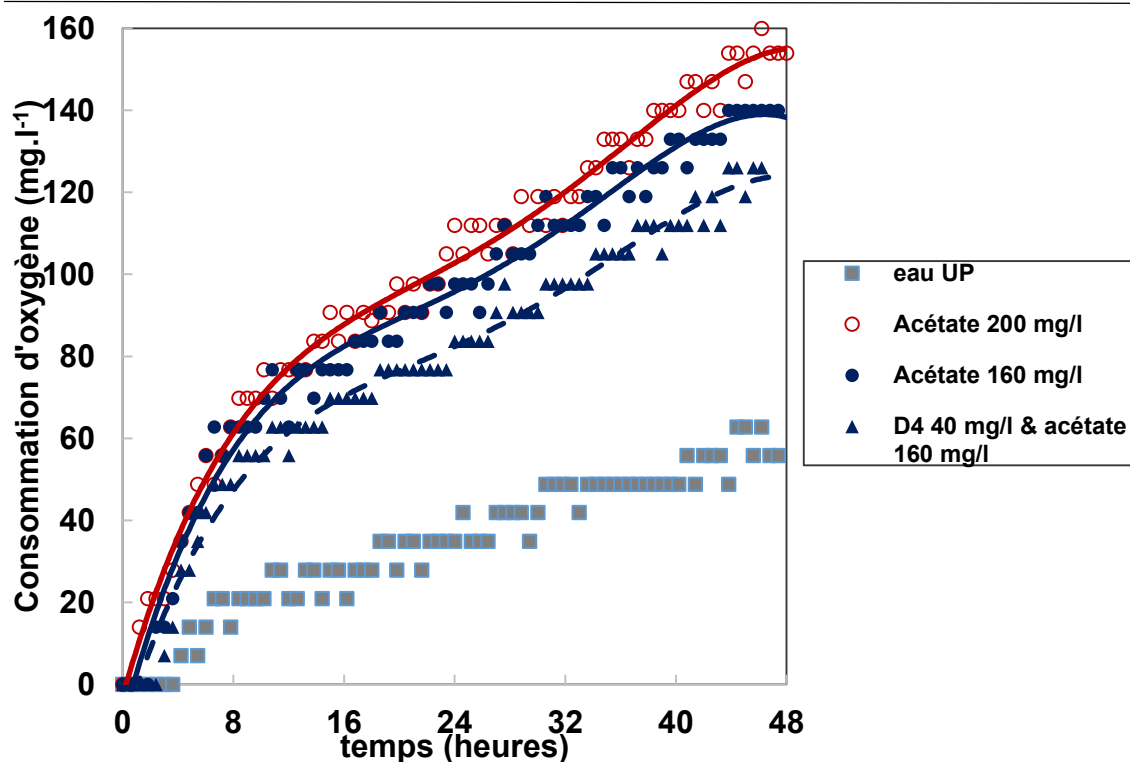


Figure 13a : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 80 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4- Boues acclimatées - 149ème jour d'exploitation du BAM

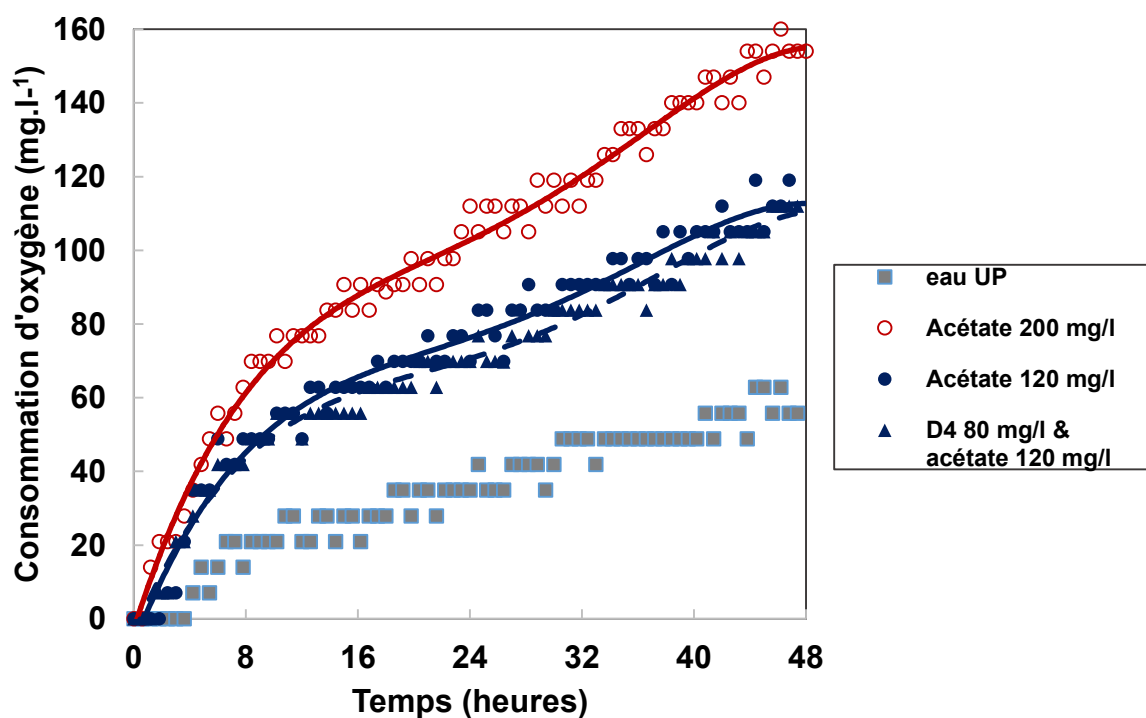


Figure 13b : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 60 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4- Boues acclimatées - 149ème jour d'exploitation du BAM

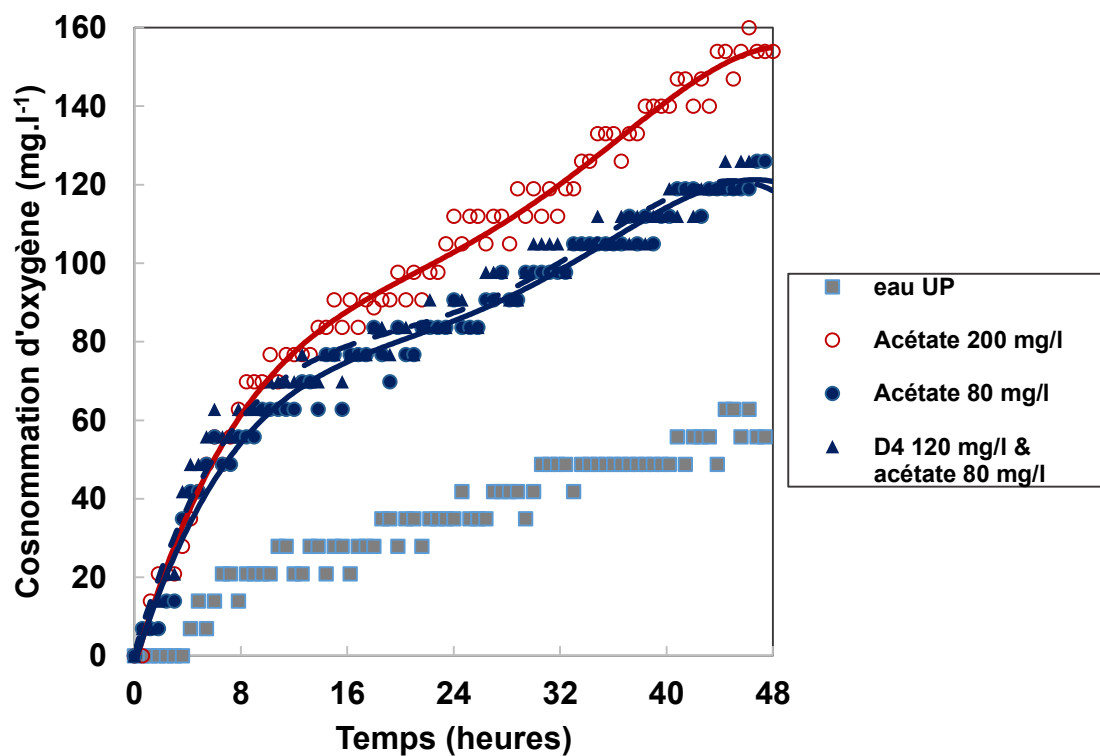


Figure 13c : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 40 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 149ème jour d'exploitation du BAM

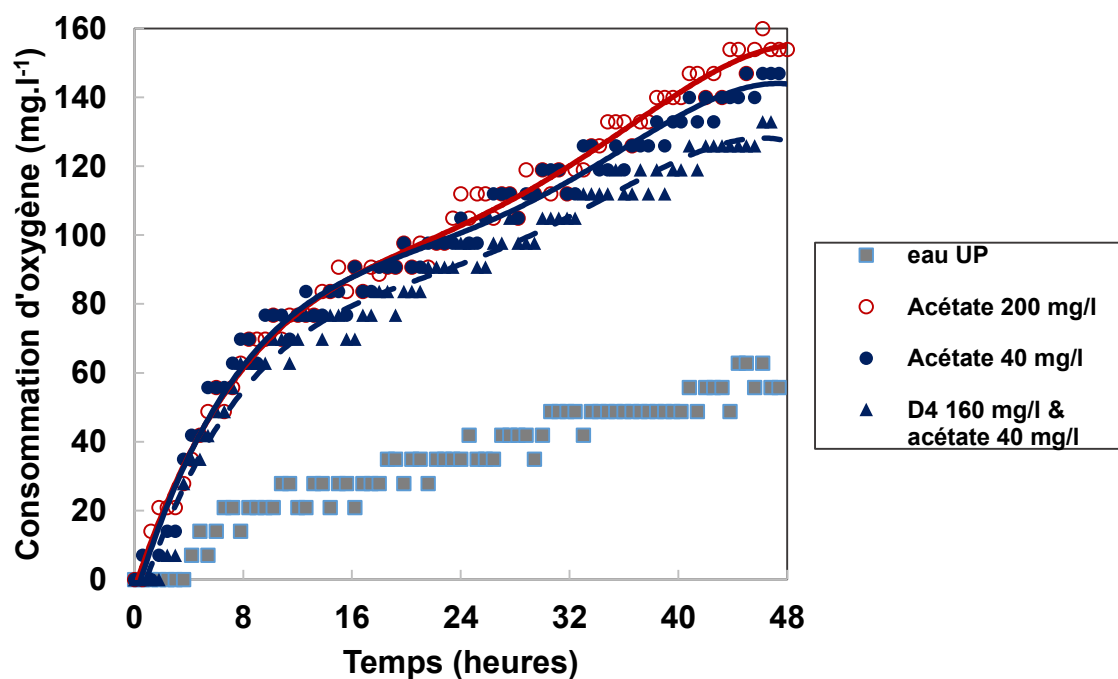


Figure 13d : Consommation d'oxygène par un mélange acétate/D4 contenant 20 % de D4 et pour son flacon complémentaire contenant la même quantité d'acétate sans D4– Boues acclimatées – 149ème jour d'exploitation du BAM

Traitement d'effluents polysiloxaniques dans des matrices aqueuses salines : potentiel de la nanofiltration et de l'oxydation biologique

Mots clés : Siloxanes, effluents salins, séparation membranaire, biodégradation, traitement des eaux usées industrielles

La production industrielle des silicones génère des effluents aqueux contenant des siloxanes et polysiloxanes, chargés en sels à divers stades de la filière. Dans une perspective de développement durable et pour tenir compte des préoccupations grandissantes autour de l'impact environnemental des rejets industriels, des procédés d'épuration sont recherchés. L'objectif de cette étude est d'évaluer les performances de deux procédés, nanofiltration et oxydation biologique, pour le traitement des effluents aqueux polysiloxaniques.

Des expériences de nanofiltration frontale ont été réalisées. Les essais préliminaires avec des solutions synthétiques, mélange d'eau et des siloxanes, ont montré une rétention quasi-totale des siloxanes dans tous les cas testés. Des expériences ont ensuite été menées avec des effluents représentatifs des effluents usines de différentes compositions pour évaluer la robustesse du procédé. Nous avons montré que la nanofiltration réduit efficacement la charge organique globale de l'effluent et réduit significativement la concentration en siloxane. La dilution provoque une diminution de l'abattement du COT et de la rétention des siloxanes mais la qualité du perméat est améliorée. L'augmentation de la salinité réduit la qualité du filtrat. Des essais de micro et ultrafiltration des mêmes effluents ont montré que seule la NF permet d'atteindre un niveau de rétention important des siloxanes. Des essais de nanofiltration tangentielle ont ensuite été réalisés afin de préparer une étude plus complète nécessaire en vue d'une éventuelle industrialisation du procédé.

La biodégradabilité des siloxanes a été explorée par la méthode Oxitop. Aucune activité biologique provoquée par les siloxanes n'a été enregistrée lors de tests Oxitop réalisés avec des boues activées de stations d'épuration, mais aucun effets toxique ou inhibiteur n'ont été observés non plus. Un bioréacteur à membrane pilote a été alimenté pendant 5 mois au laboratoire avec une solution contenant des siloxanes pour tenter d'acclimater les boues activées aux siloxanes. Les tests Oxitop effectués avec des boues issues du pilote n'ont pas mis en évidence d'acclimatation des micro-organismes aux siloxanes.

Siloxanes removal in salines aqueous effluent: Nanofiltration and biological oxidation potential

Keywords: siloxanes, salted effluent, membrane separation, biotreatment, industrial wastewater

Industrial production of silicones generates liquid streams containing siloxanes with high salinity. In a perspective of sustainable development and to consider the growing concern about the environmental impact of industrial residues, we are looking for treatment processes to remove siloxanes in wastewater. This study aims to evaluate the performance of two processes for the treatment of effluents containing siloxanes: nanofiltration and biological oxidation,

Frontal nanofiltration experiments were carried out. Firstly, experiments with synthetic solutions (mix of water and siloxanes) have shown almost total siloxane retention in all conditions investigated. Then, experiments were performed with effluents of different compositions representative of industrial ones in order to evaluate the process robustness. It was concluded that nanofiltration is efficient to reduce the total organic content of the effluent and significantly reduces siloxanes concentration. Dilution of the effluent causes a decrease in TOC reduction and siloxanes retention, but the permeate quality is improved. Increasing salinity reduces the filtrate quality. Micro and ultrafiltration of identical effluents confirmed that only NF can reach a high level of siloxane retention. Tangential nanofiltration experiences were performed in order to prepare a more complete study which is necessary to anticipate industrialization of the process.

Siloxanes biodegradability was explored by Oxitop method. No biological activity induced by siloxanes was recorded in Oxitop tests with activated sludge from wastewater treatment plant, but no toxic or inhibitory effects were observed. A pilot membrane bioreactor was led in the laboratory for 6 months with a solution containing siloxanes to try to acclimate activated sludge to siloxane. Oxitop tests performed with sludge taken from the pilot did not show acclimation of microorganisms to siloxanes.