



HAL
open science

Dossier de candidature pour l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches

Benoit Teychene

► **To cite this version:**

Benoit Teychene. Dossier de candidature pour l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches. Génie des procédés. Université de Poitiers - Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, 2020. tel-03373109

HAL Id: tel-03373109

<https://hal.science/tel-03373109>

Submitted on 11 Oct 2021

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.

Dossier de candidature pour l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches

Chimie organique, minérale et industrielle

Benoit Teychené

Docteur Ingénieur INSA Toulouse, France

Maître de Conférences, ENSI Poitiers - Université de Poitiers

IC2MP UMR 7285, 7 rue Marcel Dore, Bâtiment B16,
TSA 41105, 86073 POITIERS CEDEX 9, France

Date de soutenance proposée 29 septembre 2020

Table des matières

CHAPITRE I : RÉSUMÉ DES ACTIVITÉS.....	1
I. Curriculum vitae.....	1
II. Détails des activités d'enseignement.....	2
III. Responsabilités administratives et activités diverses.....	2
IV. Encadrement doctoral et scientifique.....	4
IV. 1. Encadrement doctoral.....	4
IV.2. Direction de Master 2.....	5
V. Publications et production scientifique.....	7
V.1 Publications en lien avec mon contrat doctoral et d'ATER.....	7
V.2 Publications depuis ma prise de fonction d'enseignant-chercheur.....	7
V.2.1. Brevet/licence.....	7
V.2.2. Publications dans revues à comité de lecture.....	8
V.2.3. Acte de congrès référencés.....	11
V.2.4. Chapitre de livre.....	11
VI. Diffusion des travaux (rayonnement et vulgarisation).....	11
VI.1 Communications en lien avec mon contrat doctoral et d'ATER.....	11
VI.1.1 Communications orales.....	11
VI.1.2 Communications par affiche.....	12
VI.2. Communications depuis ma prise de fonction d'enseignant-chercheur.....	12
VI. 2.1 Communications orales.....	12
VI. 2.3 Communications par affiche.....	14
VI. 2.4 Séminaire invité dans des universités étrangères.....	15
VII. Responsabilités scientifiques.....	16
VIII. Développement d'un réseau collaboratif et réponse aux appels à projet concurrentiels	17
IX. Autres activités et informations importantes.....	19
X. Résumé des activités de recherche.....	21
X.1. Contexte et évolution des activités de recherche.....	21
X.1.1 Description des axes de recherche.....	23
XI. Projet de recherche : Maîtrise du transfert de matière - Vers une ingénierie des dépôts...	Erreur ! Signet non défini.

XII. Conclusions et motivation en regard de l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches (HDR).....	27
CHAPITRE II. DÉTAILS DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE.....	29
I. Contexte.....	31
II. Détails des axes de recherche.....	34
II.1. Axe I : Le colmatage membranaire dans les procédés de traitement des eaux.....	34
II.1.1 Interactions matières organiques – membranes : Modélisation et prédiction des performances de filtration.....	36
II.1.1.2. Études des interactions matières organiques – membranes.....	44
II.1.2 Approche multifactorielle du colmatage membranaire : Influence de la conduite du procédé.....	57
II.1.3 Conclusions et perspectives sur l'axe I.....	62
II.2. Axe II : Contrôle des performances de filtration & apport des nanotechnologies.....	65
II.2.1. Couplage d'opération unitaire.....	65
II.2.2. Modification des membranes.....	69
II.2.3. Apport des nanotechnologies.....	73
II.2.4. Conclusions et perspectives de l'axe II.....	80
III. Bilan des activités de recherches.....	81
RÉFÉRENCES.....	83

CHAPITRE I : RÉSUMÉ DES ACTIVITÉS

I. Curriculum vitae



Dr. Benoit TEYCHENE

Ingénieur & Maître de conférences

Procédés membranaires & Traitement de l'eau

Université Poitiers – Ecole Nationale Supérieure de Poitiers

7 rue Marcel Dore, Batiment 16, TSA 41105 86073 POITIERS CEDEX 9, France



05.49.45.38.46



benoit.teychene@univ-poitiers.fr



orcid.org/0000-0002-6426-1424

Etat civil

Date & lieu de naissance :
03 Juin 1980 à Toulon (Var)

Nationalité : Française

Pacsé, 2 enfants

Langue maternelle : Français

Compétences

Génie des procédés

Traitement des eaux

Matières organiques

Nanomatériaux

Microscopie à force
atomique

Logiciels

Suite Office & Libreoffice

R studio

Windows & Linux

Gimp & Image J

Zotero

Langues

Anglais courant

EDUCATION

Doctorat – Génie des procédés INSA Toulouse

2008 Laboratoire d'ingénierie des systèmes biologique et Procédés (LISBP)

Titre : *Rôle des nanoparticules organiques dans le colmatage membranaire. Application aux traitements d'eaux usées urbaines par bioréacteur à membranes.*

Directrices : C. Cabassud & C. Guigui

Titre d'Ingénieur – Génie des procédés de l'environnement

2005 INSA Toulouse

Maîtrise de chimie physique

2003 Université Paul Sabatier (Toulouse)

EXPERIENCES

Maître de Conférences

Depuis 2009 IC2MP / Ecole Nationale supérieure d'Ingénieurs de Poitiers

Attaché temporaire d'enseignement et de recherche (ATER)

2008-2009 LISBP & INSA Toulouse

Moniteur

2005-2008 INSA Toulouse

ACTIVITES de RECHERCHE

Nombre total de publications de rang A : 27

Procédés membranaires :

Colmatage membranaire (caractérisation, modélisation & contrôle)

Modification des matériaux membranaires (Nanomatériaux, Greffage)

Matières organiques :

Caractérisation, fractionnement et modélisation statistique

ENSEIGNEMENT

Cours Magistraux : Clarification des eaux, Procédés à membranes, Génie des réacteurs, Sites et sols pollués

Travaux pratiques : Opération unitaires du traitement des eaux, Modélisation numérique de dessalement par osmose inverse

Centres d'intérêt



Jogging



Escalade



Cuisine



Amis & Famille



Gaming &
Customisation

II. Détails des activités d'enseignement

Mon service d'enseignement est d'environ 200 hEqTD par an et est majoritairement réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers (ENSI Poitiers). J'assure les enseignements en Génie des procédés appliqués aux traitements des eaux dans la spécialité de Génie de l'Eau et Génie Civil (GEGC). Plus précisément, j'assure les cours de génie des réacteurs, séparation liquide/solide, procédés membranaires et simulation des procédés d'osmose inverse, traitement de sites et sols pollués. J'enseigne uniquement au niveau M1 & M2 (2^{ème} & 3^{ème} année à l'ENSIP) ainsi qu'en formation professionnelle via l'UP&pro.

A mon arrivée à l'ENSI Poitiers en 2009, j'ai repris en charge la gestion du hall de travaux pratiques comprenant 8 postes de travaux pratiques (TP). Cette tâche consistait à réaliser l'inventaire des besoins, réparer et améliorer les différents TP. Par ailleurs, je réalise des enseignements dans le Master Quarto de l'université de Poitiers et le Master M1 Eau-Environnement-Océanographie de l'USTH au Vietnam (University of Science and Technology of Hanoi). Je réalise également des enseignements sur la clarification des eaux et le dessalement en formation professionnelle (UP&Pro). Mon service d'enseignement est résumé dans le tableau I.1.

III. Responsabilités administratives et activités diverses

De 2012 à 2018, j'ai été responsable des relations internationales de l'ENSI Poitiers. Cette responsabilité administrative consistait à coordonner les différentes actions menées par l'ENSI Poitiers en termes d'internationalisation de la formation d'ingénieur, de coordonner les collaborations avec les partenaires internationaux (Europe, Etats Unis, Japon, etc...) et la direction des relations internationales de l'Université de Poitiers. Plus précisément, j'étais responsable des échanges d'étudiants en semestre d'échange académiques avec les partenaires hors Europe (environ 10-15 étudiants par an). J'ai été coordinateur de 2013 à 2018 d'un projet ARFITEC (Argentina France Ingénieurs TEChnologies) regroupant l'ENSI Poitiers, ENGEES (École nationale du génie de l'eau et de l'environnement de Strasbourg), ENSIL (École nationale

supérieur d'ingénieur de Limoges), ENSCR (Ecole nationale supérieure de chimie de Rennes) et en Argentine UNL (Université nationale du Littoral), UNNE (Universidad Nacional del Nordeste) et UNGSM (Université nationale de General Sarmiento)..

Depuis septembre 2018, je suis responsable de la 3^{ème} année du parcours traitement des eaux et des nuisances (TEN) de l'ENSIP. Cette responsabilité administrative représente 24 hEqTD/an de mon service d'enseignant chercheur (EC). Je suis également responsable des stages avec l'université d'Okayama au Japon et je suis membre du comité de direction de l'ENSI Poitiers. Je fais partie des jurys de validation des acquis par l'expérience (VAE, n=2). Je participe également aux recrutements des élèves ingénieurs de l'ENSI Poitiers et je suis tuteur de 2 à 3 stages de fin d'étude d'élèves ingénieurs par an.

Au sein de l'IC2MP, je suis membre élu du CES ayant pour objectif l'évaluation des dossiers d'avancement de grade, des ATER et des jurys de thèse et d'HDR.

Tableau I.1 : Récapitulatif du service d'enseignement

Année	Etablissement	Niveau	Matière	Heures eq TD
Depuis 2009	Univ Poitiers	M1	Eau et environnement	13/an
		M2	Procédés séparatifs	15/an
	ENSI Poitiers	M1	Séparation Liquide/Solide	36/an
		M1	Travaux pratiques	46/an
		M1	Projet de terrain et conduite de projet	3/an
		M1	Cinétique appliquée et réacteurs	20/an
		M1	Procédés à membranes	24/an
		M2	Décontamination des sols pollués	11/an
		M2	Modélisation des procédés membranaires	15/an
		M2	Projets industriels	10/an
Depuis 2016	USTH	M1	Sludge	9/an
Depuis 2017	UP&Pro	-	Dessalement d'eau de mer	3

IV. Encadrement doctoral et scientifique

IV. 1. Encadrement doctoral

(5 doctorants au total dont 4 thèses soutenues)

1. Gaëlle Collet : « Étude et Modélisation du colmatage de membranes d’ultrafiltration par des suspensions de matières organiques et de particules minérales » soutenue le 18 décembre 2013 à l’Université de Poitiers. Financement Région Poitou Charentes. Co-Directeur de thèse (encadrement à 50 %). *Directeur de thèse : Pr. H. Gallard*

2. Arnaud Touffet « Étude des performances d’unités d’ultrafiltration : impact de la qualité de la ressource, des prétraitements et des lavages chimiques » soutenue le 3 avril 2014 à l’Université de Poitiers, Financement Eaux de Paris. Co-Directeur de thèse (encadrement à 50 %). *Directeur de thèse : Pr. H. Gallard*

3. Marie Collard « Étude de la matière organique de boues de Station d’Epuración - Influence de différents procédés de traitement des boues » Soutenue le 26 octobre 2015 à l’Université de Poitiers, Financement MESR. Co-directeur de thèse (encadrement à 50 %). *Directeur de thèse : L. Lemee (Ingénieur de Recherche - HDR)*

4. Jeannette Chokki « Étude du vieillissement de membranes d’ultrafiltration et vulnérabilité du procédé CAP/UF vis-à-vis des composés organiques polaires – application à l’usine de production d’eau potable de Saint Cloud ». Soutenue le 2 avril 2019 à l’Université de Poitiers, Financement Eaux de Paris. Co-directeur de thèse (encadrement à 50 %). *Directeur de thèse : Pr. H. Gallard*

5. Alexandre Poli : « Development of an innovative treatment involving microwaves and Tubular Ceramic Membrane with CNT (CeM-CNT). Applications to Oil-in-Water Emulsion Separation. » *En cours*, Financement TOTAL. Co-directeur de thèse (encadrement à 50 %). *Directrice de thèse : Pr. C. Batiot-Dupeyrat*

IV.2. Direction de Master 2 (15 au total)

1. G. Collet, Etude de la rétention d'arsenic et de bore sur des membranes d'osmose inverse. Soutenu Juin 2010.
2. D. Noncent, Impact d'un prétraitement par accélérateur d'électrons sur la filtration membranaire d'effluents de station d'épuration. Soutenu Juin 2012.
3. M. Meng, Traitement d'effluents secondaires municipaux par un procédé hybride couplant ultrafiltration, osmose inverse et un accélérateur d'électrons. Soutenu Juin 2013. Publication : [A7].
4. M. BOUSLAHI, Etude des mécanismes de colmatage induits par des suspensions mixtes de matières organiques et de particules. Soutenu Juin 2013
5. G. Thieffry, Coproduction of hydrogen and carbon nanotubes cylindrical mats devoted to membrane separation processes. (co-encadrement C.Batiot-Dupeyrat 50%) Soutenu Septembre 2013. Publication : [A14]
6. F. Verité, Transfert du Bisphénol A en solution aqueuse au travers de membranes d'hémodialyse, soutenu Juin 2014.
7. E. Dabiré, Autopsie membranaire et étude des mécanismes de vieillissement des membranes d'ultrafiltration. Soutenu Juin 2015.
8. R. Chehab, Développement d'un procédé hybride couplant adsorption sur hydroxydes métalliques et filtration membranaire pour l'élimination de l'Uranium d'eaux d'exhaure. Soutenu Juin 2014.
9. T. Duc Trung, Modification of ceramic membranes with carbon nanotubes. Synthesis and applications. Soutenu Septembre 2014. Publication : [A14]
10. M. Nguyen, Low energy electron beam induced grafting of Zwitterion on PVDF membranes. Soutenu Septembre 2015. Publication : [A18]

11. L. Tourre, Développement de matériaux hybrides de matériaux membranaires appliqués en électrochimie et en traitement d'effluents. (co-endarement avec N.Teko 50%) Soutenu Juin 2017.
12. D. Yazbeck, Développement d'un couplage d'analyse de carbone organique total couplée à une séparation par chromatographie d'exclusion stérique (LC-OCD). (co-endarement avec M. Leloup 50%). Soutenu Juin 2018
13. F. Chi, Etude de la rétention de micropolluants mobiles et persistants sur des membranes d'OI & NF. Soutenu Juin 2018
14. C. Gomri, Modification de membranes polymères par plasma non thermique. Soutenu Juin 2019
15. G. Dagher. Fe₂O₃ grafting on ceramic membranes functionalized with carbon nanotubes (CNTs). Soutenu Octobre 2019.

V. Publications et production scientifique

Bibliométrie :

Nombre total de publications de rang A : 29

Nombre de Brevet : 1

Nombre de communications orales internationales : 15

H Index : 11

V.1 Publications en lien avec mon contrat doctoral et d'ATER

(* : *Auteur correspondant, IFannée : Impact factor*)

[A1] Teychene B, Guigui C.*, Cabassud C., Amy G., Toward a better identification of foulant species in MBR processes, *Desalination* 231 (2008),1-3,27-34. *IF2013: 3.96*

[A2] Teychene B., Loulergue P., Guigui C.*, Cabassud C., Development and use of a novel method for in line characterisation of fouling layers electrokinetic properties and for fouling monitoring, *Journal of membrane science* 370 (2011), 1, 45-57. *IF2013: 3.96*

[A3] Teychene B.,* Guigui C., Cabassud C., Engineering of an MBR supernatant fouling layer by fine particles addition: A possible way to control cake compressibility, *Water Research* 45 (2011), 5, 2060-2072. *IF2013: 3.96*

V.2 Publications depuis ma prise de fonction d'enseignant-chercheur

V.2.1. Brevet/licence

1 brevet en collaboration avec John Hopkins University (Baltimore, USA) :

[B1] Schwab K.J., Huang H., Teychene B., Fairbrother D.H., Jacangelo J.G., Ajmani G., Lahr M., Application of carbon nanotubes or carbon particles onto hollow fiber polymeric materials. Patent WO2014194228A1 - PCT/US2014/040289.

V.2.2. Publications dans revues à comité de lecture

(* : Auteur correspondant, IFannée : Impact factor)

- [A4] Teychene B.*, Collet G., Gallard H., Croue J.P. A comparative study of boron and arsenic (III) rejection from brackish water by reverse osmosis membranes. *Desalination* 310 (2013) 109-114. *IF2013: 3.96*
- [A5] Gallagher M.J., Huang H., Schwab K.J., Fairbrother D.H., Teychene B.* Generating backwashable carbon nanotube mats on the inner surface of polymeric hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science* 446 (2013) 59-67. *IF2013: 4.908*
- [A6] Wang Z, Teychene B, Abbott Chalew TE, Ajmani GS, Zhou T, Huang H*, .Aluminum-humic colloid formation during pre-coagulation for membrane water treatment: Mechanisms and impacts. *Water Research*, 61, (2014), Pages 171-180. *IF2014: 5.528*
- [A7] Meng M., Pellizzari F., Boukari S., Karpel Vel Leitner N., B. Teychene* Impact of e-beam irradiation of municipal secondary effluent on MF and RO membranes performances. *Journal of Membrane Science*, 471 (2014) 1-8. *IF2014: 5.056*
- [A8] Ajmani G. S.*, Abbott-Chalew T., Teychene B., Wang Y., Jacangelo J. G., Huang H. Effect of hydrodynamic diameter on the sieving of waterborne carbon nanotubes by porous membranes. *Journal of Membrane Science*, 470 (2014) 470-478. *IF2014/2015: 5.056*
- [A9] Filloux E.*, Teychene B., Tazi-Pain A., Croue J.P. Ultrafiltration of biologically treated domestic wastewater: How membrane properties influence performance. *Separation and Purification Technology* 134 (2014) 178-186. *IF2014: 3.091*
- [A10] Huang H.*, Fairbrother H., Teychene B., Ajamani G., Abbott Chalew T., Lahr M., Cho H., Schwab K., Jacangelo J. Carbon nanotube composite membranes for small 'designer' water treatment systems. *Water Science and Technology: Water Supply* 14 (5), (2014) 917-923. *IF2014: 1.106*
- [A11] Loulergue P*, Teychene B., Weckert M., Cabassud C., Guigui C. Advanced tools for fluid and fouling layer characterization applied to the description of membrane fouling phenomena for particle-organic matter mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 93 (2), (2015) 249-260. *IF2015:1.231*
- [A12] Touffet A., Baron J., Welte B., Joyeux M., Teychene B.*, Gallard H. Impact of pretreatment conditions and chemical ageing on ultrafiltration membrane performances.

Diagnostic of a coagulation/adsorption/filtration process. *Journal of Membrane Science* 489 (2015), 284-291. *IF2014/2015: 5.056*

[A13] Collard M., Teychene B., Lemée L.*, Improved quantitative analysis of molecular constituents of wastewater sludge pellets using double-shot thermochemolysis-GCMS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 114, (2015) 265-272. *IF2015: 3.564*

[A14] Tran D.T., Thieffry G., Jacob M., Batiot-Dupeyrat C., Teychene B.*, Modification of tubular ceramic membranes with carbon nanotubes using catalytic chemical vapor deposition. *Water Science and Technology* 72 (8), (2015) 1404-1410. *IF2015: 1.106*

[A15] Teychene B.*, Collet G., Gallard H. Modeling of combined particles and natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 505 (2016) 185-193. *IF2015: 5.557*

[A16] Bacle A., Thevenot S., Grignon C., Belmouaz M., Bauwens M., Teychene B., Venisse N., Migeot V., Dupuis A.*, Exposure to bisphenol A related to hemodialysis treatment. *International Journal of Pharmaceutics*, 505 (2016), 115-121. *IF2015: 3.994*

[A17] Collard M., Teychene B., Lemée L.*, Comparison of three different wastewater sludge and their respective drying processes: Solar, thermal and reed beds – Impact on organic matter characteristics. *Journal of Environmental Management*, 203 (2017), 760-767. *IF2015: 3.131*

[A18] Nguyen MN, Leitner NKV, Teychene B* Modification of Hollow Fibre Membranes through Electron Beam Irradiation. *Chemical Engineering Transactions*, (2017), 60. *IF2016: 0.82*

[A19] Lemée, L.*, Collard, M., Leitner N.K.V., Teychene B., Changes in Wastewater Sludge Characteristics Submitted to Thermal Drying, E-beam Irradiation or Anaerobic Digestion, *Waste and Biomass Valorization*, (2017), 1-10. *IF2016: 1.337*.

[A20] Teychene B.*, Touffet A., Baron J., Welte B., Joyeux M., Gallard H., Predicting of ultrafiltration performances by advanced data analysis, *Water Research*, (2017), 129, 365-374 *IF2016: 6.942*.

[A21] Jacquin C., Teychene B., Lemee L., Lesage G., Heran M.*, Characteristics and fouling behaviors of Dissolved Organic Matter fractions in a full-scale submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment, *Biochemical Engineering Journal*, (2018), 132, 169-181. *IF2016: 2.892*.

- [A22] Leo Antonio Gutierrez*, Alexander Keucken, Cyril Aubry, Noor Zaouri, Benoit Teychene, Jean-Phillipe Croué. Impact of operation conditions, foulant adsorption, and chemical cleaning on the nanomechanical properties of ultrafiltration hollow fiber membranes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 549, 34-42, 2018. *IF2016: 2.714*.
- [A23] Lisa Zaouk, Anthony Massé, Patrick Bourseau, Samir Taha, Murielle Rabiller-Baudry, Sébastien Jubeau, Benoit Teychené, Jérémy Pruvost, Pascal Jaouen, Filterability of exopolysaccharides solutions from the red microalga *Porphyridium cruentum* by tangential filtration on a polymeric membrane. *Environmental technology*, 1-18. 2018.
- [A24] H Luan, B Teychene, H Huang. Efficient removal of As (III) by Cu nanoparticles intercalated in carbon nanotube membranes for drinking water treatment. *Chemical Engineering Journal* 355, 341-350, 2019.
- [A25] M. Maghsoodi, C. Jacquin, B. Teychené, M. Heran, V. Tarabara, G. Lesage, S. Snow. Emerging investigator series: Photocatalysis for MBR Effluent Post-Treatment: Assessing the Effects of Effluent Organic Matter Characteristics. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 5, 482-494, 2019.
- [A26] J Chokki, G Darracq, P Pölt, J Baron, H Gallard, M Joyeux, B Teychene. Investigation of Poly (ethersulfone)/Polyvinylpyrrolidone ultrafiltration membrane degradation by contact with sodium hypochlorite through FTIR mapping and two-dimensional correlation spectroscopy. *Polymer degradation and stability*. 161,131-138, 2019.
- [A27] R. K. Patel, S. Kumar, A. K. Chawla, P. Mondal, Neelam, B. Teychene, J. K. Pandey. Elimination of Fluoride, Arsenic, and Nitrate from Water Through Adsorption onto Nano-adsorbent: A Review. *Current Nanoscience*, 15 (6), 2019.
- [A28] RK Patel, AK Chawla, P Loulergue, B Teychene, JK Pandey. 3D printed microchannel loaded with hematite nanoadsorbent for fluoride removal from water. *Materials Letters* 254, 190-193. 2019.
- [A29] MN Nguyen, P Loulergue, N Karpel, B Teychene. Electron beam irradiation of polyvinylidene fluoride/polyvinylpyrrolidone ultrafiltration membrane in presence of zwitterions molecules evaluation of filtration performances. *Radiation Physics and Chemistry* 159, 101-110, 2019.

V.2.3. Acte de congrès référencés

[AC1] Lahr M., Teychene B., Huang H., Schwab K., Fairbrother H. Integration of stable carbon nanotube mats on the inner surface of hollow fiber membranes for enhanced water purification. Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society 245 (2013).

V.2.4. Chapitre de livre

[Chap] P. Loulergue, J. Mendret, G. Lesage, B. teychene. Membrane processes for wastewater remediation. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes 1st Edition Membranes in Environmental Applications Publisher: Elsevier. December 2019.

VI. Diffusion des travaux (rayonnement et vulgarisation)

VI.1 Communications en lien avec mon contrat doctoral et d'ATER

VI.1.1 Communications orales

[C1] Teychene B., Guigui C., Cabassud C., Amy G. Toward a better identification of foulant species in MBR processes. The 4th International IWA Conference on Membranes for Water and wastewater treatment. Harrogate, Royaume Uni, 2007.

[C2] Teychene B., Guigui C., Cabassud C. Modification of fouling layer structure by fine particles addition in MBR processes applications. The 8th conference on membranes drinking water production and wastewater treatment (MDIW), Toulouse, France, 2008.

[C3] Teychene B., Wood J., Guigui C., Cabassud C. Electrical potential behaviour during particle cake layer formation on membrane surface. IWA Conference on particle separation, Durham, USA (NC), juin 2009.

VI.1.2 Communications par affiche

[P1] Teychene B., Guigui C., Cabassud C. Contribution of nanoparticles from a biological supernatant in MF fouling. 2nd IWA National Young Water Professionals Conference. 4-5 Juin 2007 Berlin, Germany.

[P2] Teychene B., Guigui C., Cabassud C. Rôle et identification des substances organiques responsables du colmatage des membranes dans les bioréacteurs à membranes. Application au traitement d'eaux usées. 11ème congrès de la Société française de génie des procédés (SFGP), 2007, St Etienne, France.

VI.2. Communications depuis ma prise de fonction d'enseignant-chercheur

VI. 2.1 Communications orales

VI. 2.1.1 Internationales avec acte de congrès

Conférence invité

[Ci1] B.Teychene. Predicting of ultrafiltration performances by advanced data analysis. The 6th international conference on Environmental simulation and pollution control. Beijing China (2019).

Conférences

[C4] B.Teychene, F. Chi, J.Chokki, G.Darracq, J .Baron, M.Joyeux, H.Gallard. Description of Polar Mobile Organic Compounds (PMOC) removal by reverse osmosis and nanofiltration using decision tree methodology. IWA MTC Toulouse 2019.

[C5] J. Chokki, M. Nachtnebel, P. Loulergue, S. Wurtzer, G. Darracq, J. Baron, B. Teychene, H. Gallard, M. Joyeux. Modifications des caractéristiques physico-chimiques et des performances de filtration d'une membrane d'ultrafiltration en PES/PVP induites par l'hypochlorite de sodium. Strasbourg 24-26 oct 2017, GRUTTEE.

[C6] Nguyen MN, Leitner NKV, Teychené B Modification of Hollow Fibre Membranes through Electron Beam Irradiation. NINE2017, 24-27 Septembre 2017, Rome, Italy.

[C7] Jacquin C., Lesage G., Teychene B., Heran M., Fractionnement de la Matière Organique Dissoute du surnageant de Bàm : Une perspective de compréhension des mécanismes de colmatage. Poitiers 2016 GRUTTEE.

[C8] B.Teychene, G.Collet, H.Gallard, Modeling of combined particles and natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane. EUROMEMBRANE 2015, Aachen Germany, 09/2015.

[C9] B. Teychene, T. E. Abbott Chalew, G.S. Ajmani, T. Zhou, H. Huang, X. Wu, Z. Wang Aluminium-humic colloid formation during pre-coagulation for membrane water treatment. (08/2014) 248th ACS National Meeting, San Francisco

[C10] D.T. Tran, G. Thieffry, M. Jacob, C. Batiot-Dupeyrat, B. Teychene. Modification of ceramic membranes with carbon nanotubes. (2014) The 4th IWA Regional conference on Membrane Technology, Ho Chi Minh city (Vietnam).

[C11] M. Lahr, B. Teychene, H. Huang , K. Schwab, H. Fairbrother. Integration of stable carbon nanotube mats on the inner surface of hollow fiber membranes for enhanced water purification. 245th American Chemical Society Annual meeting, New Orleans, USA (2013).

[C12] H. Huang*, H. Fairbrother, B. Teychene, G. Ajamani, T. Abbott Chalew, H. Cho, K. Schwab, and J. Jacangelo (2013). Carbon nanotube composite membranes for small “designer” water treatment systems. 11th IWA Conference on Small Water & Wastewater Systems and Sludge Management, Harbin, China.

[C13] Collard M, Teychené B, Lemée L. Molecular Characterization of Organic Matter : From Wastewater Sludge to Bio-oil. 2nd International Symposium on Green Chemistry (ISGC 2), La Rochelle France : 2013

[C14] B.Teychene, D.Noncent, F. Pellizzari, S. Boukari, N. karpel Vel Leitner, Hybrid electron beam and ultrafiltration process applied to secondary effluent treatment. (2012) Congrès du Gruttee. Aix Marseille.

VI.2.1.2 Nationales avec acte de congrès

[C15] Darracq G., Wurtzer S., Chokki J., Teychene B., Gallard H., Baron J., JOYEUX M..

Altération des propriétés physiques d'une membrane d'ultrafiltration en pes : paramètres significatifs de vieillissement. 22^e édition des Journées Information Eaux, Poitiers : 2016.

[C16] Collard M., Teychené B., Lemée L. Caractérisation moléculaire de boues de station d'épuration par thermochimiolyse 2e réunion des chercheurs francophones en géochimie organique, Le Bourget du Lac, 2014.

[C17] Collard M, Teychene B, Lemee L. Caractérisation moléculaire des boues de station d'épuration municipales (STEP) par thermochimiolyse - Comparaison de différentes filières boues, 21^e édition des Journées Information Eaux, Poitiers : 2014.

[C18] Collard M, Teychené B, Lemée L. Caractérisation moléculaire des boues de station d'épuration par thermochimiolyse – Evolution au cours d'un procédé de traitement des eaux par boues activées, 2^eme Rencontre FROG, Le Bourget du Lac 2014

[C19] A.Touffet, J. Baron, B. Welte, M. Joyeux, B.Teychene, H.Gallard Prédiction et description d'épisode de colmatage de membranes d'ultrafiltration par analyse en composante principale et régression linéaire multiple. Impact de la qualité et de l'origine de la ressource. 21^eme édition des Journées Information Eaux, Poitiers : 2014.

[C20] A.Touffet, J. Baron, B. Welte, M. Joyeux, B.Teychene, H.Gallard Influence des lavages au chlore sur la résistance au colmatage de membranes d'UF en PES/PVP.Etude du vieillissement membranaire à l'échelle laboratoire et semi-industrielle. 21^e édition des Journées Information Eaux, Poitiers : 2014.

[C21] G.Collet, B.Teychene, H.Gallard. Etude des mécanismes de colmatage lors de la filtration de suspensions mixtes de matières organiques et d'argile. Application à l'ultrafiltration d'eaux de surface. 20^emes Journées Information Eaux, 25-27 Sept. 2012, Poitiers, France.

[C22] A.Touffet, J. Baron, B. Welte, M. Joyeux, B.Teychene, H.Gallard. Impact des prétraitements et lavages chimiques sur le colmatage des membranes d'UF. 20^eme Journées Information Eaux, 25-27 Sept. 2012, Poitiers, France.

VI. 2.3 Communications par affiche

[P3] Teychene B., Collet G., Gallard H. Rétention du Bore et de l'Arsenic par des

membranes d'osmose inverse. Application au traitement d'eaux saumâtres. Colloque sur le transfert dans les matériaux barrières, emballages, membranes denses. 11-12 octobre 2011, Toulouse, France.

[P4] Touffet A., Baron J., Welte B., Joyeux M., Teychene B., Gallard H. Correlation of water quality seasonal variation to ultrafiltration membrane fouling using a statistical approach. Euromembrane 2015, 6-10 septembre 2015, Aachen, Germany.

[P5] Collard M., Ladutrancy J., Allavena A., Karpel Vel Leitner N., Teychene B., Lemée L. Influence of classical and innovative drying processes on the molecular characteristics of sewage sludge. Pyro 2016, 9-12 Mai 2016, Nancy, France.

[P6] Nachtnebel M., Fitzek H., Mayrhofer C., Brandl C., Loulergue P., Teychene B., Pölt P. Spatial characterisation of PES/PVP based membranes by FTIR. Permea2016, 15-19 May 2016, Prague (*Czech Republic*).

[P7] B.Teychene, H. Gallard. Mesure du colmatage de membranes de filtration utilisées en production d'eau potable. Application de l'AFM en mode acoustique. Forum sondes locales. 19-23 mars 2018. La Rochelle.

[P8] J. Chokki, G. Darracq, B. Teychene, P. Pölt, J. Baron, H. Gallard, M. Joyeux. Ageing of PES/PVP membranes: spatial characterization of degradation by IR microscopy. AMTA/AWWA, 12-16 Mars 2018. Floride (USA).

VI. 2.4 Séminaire invité dans des universités étrangères

- Identification of foulant species in membrane bioreactor and development of a new analytical tool to monitor fouling (using streaming potential principle). Juillet 2013, Wuhan, China.

- Water in France "L'eau en France", John Hopkins University – School of Public health. Juin 2012, Baltimore USA.

- Water treatment in France, UPES, Workshop Swachh Neer- Une vie meilleure, Dehradun, India Février 2017

VII. Responsabilités scientifiques

- Contrat Lanxess « Etude des performances de rétention de l'arsenic et du Bore par des membranes d'osmose inverse » 5 k€ Juin à Septembre 2014.
- Contrat Eaux de Paris « Autopsie membranaire et étude des mécanismes de vieillissement des membranes d'ultrafiltration » 10 k€. Septembre à Décembre 2015
- Projet Action thématique transversale à l'IC2MP, Synthèse de nanotube de carbone par CCVD sur membranes céramiques. 2013. 5k€
- Contrat TOTAL « Modification of ceramic membranes with carbon nanotubes. Synthesis and applications » 82k€. Mai à Septembre 2014.
- Projet Action thématique transversale à l'IC2MP, Synthèse d'oxyde de manganèse sur la surface de nanotubes de carbone. 2016. 5k€
- Coordinateur d'un projet Cefipra (Montpellier, Rennes, Poitiers, Dehradun, Roorke) 30 k€. Durée : 2 ans. 2016-2018.
- Contrat TOTAL. « Development of an innovative treatment involving microwaves and Tubular Ceramic Membrane with CNT (CeM-CNT). Applications to Oil-in-Water Emulsion Separation. » 227 k€ Décembre 2016 à Janvier 2021.

VIII. Développement d'un réseau collaboratif et réponse aux appels à projet concurrentiels

Durant ces dernières années, j'ai pu collaborer avec de nombreux partenaires académiques et industriels au niveau local, national et international :

- Au sein de l'IC2MP, j'ai pu encadrer 3 étudiants de Master 2 avec les équipes : E3 (Du Site Actif au Matériau Catalytique) et E4 (Catalyse et Milieux non-conventionnels). Contact : Pr. C. Batiot-Dupeyrat, Dr. K. Servat (EC) & Dr. N. Tekko (CR-CNRS). Ces stages étaient financés par des appels à projet inter-équipes de l'IC2MP (ATT). Ces stages ont conduit à une publication [A14] et une communication orale [C9].
- Au sein de l'université de Poitiers : J'ai pu travailler avec le CHU de Poitiers sur la thématique du traitement par hémodialyse. Cette collaboration a abouti à une publication [A16] et le dépôt de plusieurs projets (ANR et ANSM, cf Tableau I.2). Contact : Dr. A. Dupuis MCU-PHP, S. Thevenot MCU-PHP.

Je développe actuellement une collaboration avec les chercheurs de l'Institut Pprime (UPR 3346) portant sur l'utilisation de l'AFM afin d'étudier les interfaces solide/liquide dans des applications de transfert de matière.

Au niveau national :

- Je suis en contact régulier avec les EC de l'université de Rennes et de Montpellier. J'ai pu accueillir au laboratoire pendant 1 mois une doctorante : C. Jacquin (directeurs de thèse : G. Lesage & M. Heran) de l'Institut Européen des membranes (IEM- UMR 5635) de Montpellier en 2016, cette collaboration a conduit à deux publications [A21 & 25].

- J'ai été reponsable d'un projet financé par le CEFIPRA (Centre Franco-Indien Pour la Promotion de la Recherche) en collaboration avec l'université de Rennes et de Montpellier. Contact : Dr. J.Mendret (Univ Montpellier) et Dr. P. Loulergue & Pr. A. Szymzyck (Univ Rennes). Par ailleurs, nous essayons avec les collègues de l'université de Nantes de travailler ensemble sur la caractérisation du colmatage membranaire dans la production de microalgues (contact : Dr. A. Massé & Pr. P. Bourseau).

A l'International :

- Je travaille en collaboration avec le Pr. H. Huang de l'université normal de Beijing (Chine) et les Pr. H. Fairbrother et Pr. J. Schwabb de l'université de Johns Hopkins (USA). Récemment, j'ai pu démarrer une collaboration avec le Pr. A. Schafer à KIT (Karlsruhe Institut of Technology, Allemagne). Je développe également une collaboration avec Dr. L. Gutierrez Garces (Universidad del Pacifico, Ecuador) sur les techniques de microscopie à force atomique appliquées à la caractérisation du colmatage.

De plus, dans le cadre de la thèse d'Alexandre Poli, nous travaillons en collaboration avec le Dr. A. Ferreira Santos (Universidade Federal do Paraná, Brésil).

Comme dit précédemment, j'ai été coordinateur un projet CEFIPRA en collaboration avec deux universités Indiennes (University of Roorke et l'University of Petroleum and Energy Studies, Dehradun).

Par ailleurs, je collabore avec la plateforme Waterforeveryone.org sur le traitement des eaux dans les pays en voie de développement (contact : Mr : M. Lamolle).

Concernant les appels d'offre concurrentiels, j'ai pu participer au dépôt de 12 projets dont 3 en tant que porteur. Le détail est donné dans le tableau I.2. Néanmoins seul le projet déposé au CEFIPRA a pu être financé.

Tableau I.2 : Résumé des appels à projet concurrentiels déposés depuis 2009.

Type d'appel d'offre	ANR	ANSM	ADEME	Chateaubriand	National science Fondation (NSF –USA)	PRC-CNRS Chine	CEFIPRA	EIG Concert Japan
Nombre de projet déposé (Rôle dans le projet)	3 (porteur JCJC) 2 (collab.)	1 (collab.)	2 (collab.)	1 (Collab.)	1 (collab.)	1 (porteur)	1 (porteur)	2 (collab)

IX. Autres activités et informations importantes

- **Chercheur Invité** à l'Université de John Hopkins, Baltimore MD, USA. Contact Pr. Howard Fairbrother. Durée 7 mois de Avril à Octobre 2012. Développement de dépôt de nanotubes de carbone à la surface de membrane d'ultrafiltration.
- **Chercheur Invité** à l'université de HUST (Wuhan Chine), Juin à Juillet 2013. Contact : Pr. Wu. Développement d'un banc d'extraction de matières organiques naturelles contenues dans des eaux de surfaces.
- **Membre du Jury de Thèse** en qualité d'examinateur : L. **Dramas** KAUST University (Arabie Saoudite, Sept 2014), C. **Jacquin** Université de Montpellier (Oct 2017), T.T.N. **Vu** INSA Toulouse (Oct 2017). F. **Prézélus** Université de Toulouse (Oct. 2019).
- **Rapporteur de journaux scientifiques internationaux** : Water research, Journal of membrane science, Environmental and pollution research, desalination, Separation & Purification, Nature communication.
- **Expertise d'appel à projet** : ANR 2016 & 2017, « Chercheur d'Avenir » Languedoc Roussillon 2013.
- **Membre de comité scientifique de congrès** : ISGC2015, JIE2012/2014/2016, NINE2017, Forum 2018 des sondes locales.
- **Membre de Société savante** : Club Français des membranes, European Membrane Society, Waterforeveryone.org, Fluid Particles Separation (FPS), APTEN & GRUTTEE, Groupe RéMiSoL.
- **Membre d'un groupe de Travail ANSES**. Utilisation des procédés membranaires pour le traitement des eaux de piscine. (2019-2020).

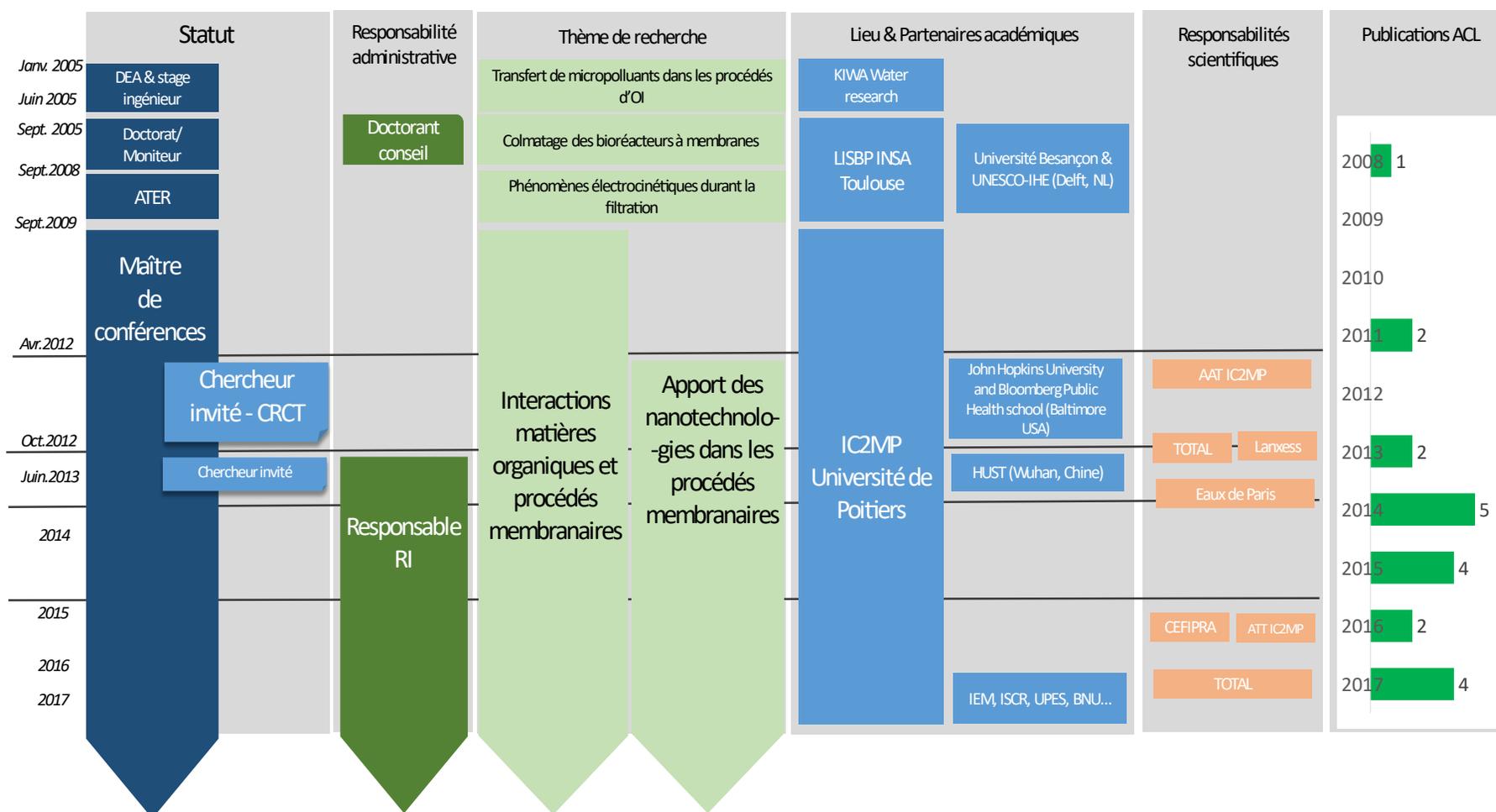


Schéma chronologique de mes activités dans l'enseignement et la recherche depuis 2005

X. Résumé des activités de recherche

X.1. Contexte et évolution des activités de recherche

Depuis 2005, mes activités de recherche portent sur le génie des procédés appliqués à l'environnement. Plus précisément, la compréhension des phénomènes limitant l'efficacité des procédés membranaires a toujours fait l'objet de mes travaux. Ces activités ont débuté lors de mon stage de Master 2 réalisé à KIWA water research (Utrecht, Pays bas) où j'ai pu étudier le transfert de micropolluants (pesticides, hormones) sur un pilote d'osmose inverse à l'échelle industrielle sous la direction du Dr. A. Verliefde et du Pr. J. Verbeck.

Par la suite mes travaux de thèse, réalisés au LISBP de l'INSA Toulouse sous la direction du Pr. C. Cabassud et du Pr. C. Guigui, ont porté sur l'étude des mécanismes de colmatage dans les bioréacteurs à membranes. J'ai bénéficié d'une bourse ministérielle en lien avec le projet Européen EUROMBRA. J'ai ensuite continué mes recherches lors d'un contrat d'Attaché temporaire d'Enseignement et Recherche (ATER) au sein du même laboratoire. Pendant cette période mes recherches ont porté sur l'étude des phénomènes électrocinétiques prenant lieu lors de la filtration en lien avec l'ANR FiltrACOPPE.

En septembre 2009, j'ai été nommé Enseignant-Chercheur (EC) à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers dans le Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau (LCME) qui a été intégré par la suite dans l'institut de Chimie des milieux et matériaux de Poitiers (IC2MP, UMR CNRS 7285). L'IC2MP est le fruit de la fusion de 4 laboratoires de l'Université de Poitiers couvrant ainsi les différents domaines de la chimie. Les travaux de recherche menés dans cet institut concernent l'efficacité des procédés (catalyse, recyclage, traitement de l'eau, molécules à haute valeur ajoutée...), la gestion durable des ressources (eaux, sols carbone, minerais, déchets, ...) et l'intégration de la chimie dans les filières d'avenir (matériaux biosourcés, stockage de l'énergie, ...). Mes travaux de recherche s'intègrent dans l'équipe 1 de l'IC2MP intitulée, Eaux Biomarqueurs, contaminant organiques et milieux. L'axe principal de recherche de l'équipe porte sur la caractérisation et le traitement des contaminants organiques

contenus dans les milieux (micropolluants, contaminants persistants, matières organiques) et leur impact sur les filières de traitement des eaux.

Un an après ma nomination aux fonctions de maître de conférences, j'ai co-encadré deux thèses avec le Pr. H. Gallard sur les mécanismes de colmatage membranaire. Au cours de ces dernières années au sein de l'Equipe 1 de l'IC2MP, j'ai participé et développé des partenariats industriels et internationaux afin de soutenir financièrement mes travaux de recherche. Le travail avec les industriels me permet d'avoir accès aux installations membranaires de traitement des eaux pour mener sur site des expérimentations et des analyses sur des matrices réels. En 2012, j'ai eu l'opportunité de réaliser un séjour de chercheur invité à l'Université de Johns Hopkins (Baltimore, USA) où j'ai pu me former à la mise en œuvre des nanoparticules. Depuis ce séjour, j'oriente mes recherches vers le développement de procédés innovants faisant intervenir des nanoparticules et des procédés membranaires.

Le fait de n'avoir jamais changé de thématique de recherche me permet d'avoir un profil de recherche très cohérent et spécialisé dans le domaine des procédés membranaires appliqués aux traitements des eaux. Par le biais de mes activités, j'ai pu intégrer différentes sociétés savantes telles que: le Club Français des membranes (CFM), l'European membrane society (EMS), le Groupement de Recherche Universitaire sur les Techniques de Traitement et d'Epuración des Eaux (GRUTTEE) et l'Association pour le traitement des eaux et des nuisances (APTEN).

X.1.1 Description des axes de recherche

Mes activités de recherche portent essentiellement sur l'étude et le développement de moyens de contrôle des phénomènes limitant le transfert de matière dans les procédés membranaires. L'incroyable expansion économique des technologies membranaires est toujours freinée par l'accumulation inévitable de matière au voisinage des membranes durant le processus de séparation. Ce phénomène, appelé colmatage, implique une diminution des flux de production et dans certains cas une dégradation des membranes et de la qualité des eaux produites. De nombreux paramètres peuvent influencer le colmatage, rendant ce phénomène extrêmement complexe et très peu prévisible.

Comme schématisé sur la figure I.1, le colmatage est lié aux propriétés des matrices filtrées, des matériaux membranaires et des conditions opératoires du procédé.

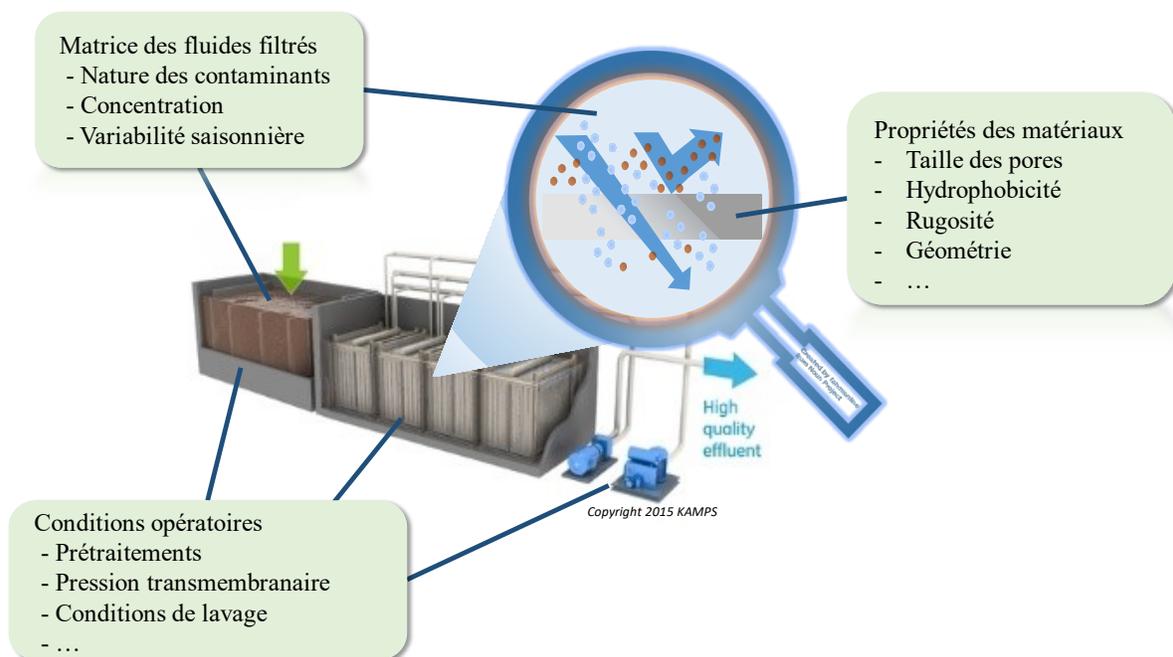


Figure I.1 : Représentation des différents paramètres pouvant intervenir dans le colmatage membranaire.

La compréhension du colmatage membranaire dans les applications du traitement des eaux permet de développer des moyens de contrôle et des modèles de prédiction pertinents. Les connaissances acquises par le biais de ces travaux permettent d'optimiser les procédés existants mais aussi d'élargir le champ d'application de ces procédés.

Les activités de recherche que je mène depuis ma prise de fonction s'articulent autour de deux axes qui sont résumés ci-dessous. Le détail de chaque axe est donné dans le Chapitre II de ce document.

Axe I : L'étude des facteurs influençant le colmatage membranaire dans les filières de traitement des eaux.

Cet axe constitue le cœur de mes activités de recherche. Les fluides rencontrés en traitement des eaux sont très complexes et peuvent contenir de nombreux constituants de composition très variable en fonction de leur origine ou des saisons. La stratégie employée dans cet axe vise à caractériser les matières organiques contenues dans les eaux en mettant en œuvre des techniques analytiques utilisées dans le domaine du traitement des eaux ou des techniques plus fines de fractionnement et d'extraction. Les matières organiques (MO) fractionnées permettent d'étudier plus spécifiquement leurs interactions avec les membranes ou avec d'autres constituants des eaux (particules, autres fractions de MO).

Dans un second temps, l'étude du colmatage par une approche multifactorielle est réalisée en incluant les différentes conditions de fonctionnement des procédés (prétraitement, lavage des membranes, etc.). L'objectif principal de cet axe de recherche est de développer des connaissances sur les mécanismes de colmatage afin de développer des modèles phénoménologiques et prédictifs des performances de filtration en lien avec la qualité des eaux admises en usine via l'utilisation d'outils statistiques ou d'outils d'apprentissage approfondi (*deep learning*).

Ces travaux ont fait l'objet de 3 thèses et 7 stages de Master. Les nombreux résultats obtenus ont permis de montrer que les composés les plus problématiques vis-à-vis de la filtration

membranaire étaient contenus dans la fraction colloïdale des MO. De plus, nous avons pu montrer que la filtration de ces composés en présence de particules d'argile exacerbe le phénomène de colmatage conduisant à de fortes pertes de performances. Nous avons pu montrer que ces phénomènes pouvaient être modélisés par une modification des mécanismes de blocage de pores des membranes par les particules d'argile. Finalement, l'approche multifactorielle des paramètres de différentes eaux souterraines a permis de développer un modèle prédictif reliant les vitesses de colmatage aux fluorophores des MO (type tryptophane analysé en spectroscopie de fluorescence 3D) permettant de faciliter le choix d'un exploitant vis-à-vis des ressources à admettre sur site de production.

Axe II : Contrôle des performances de filtration & apport des nanotechnologies.

Ce deuxième axe de recherche vise à développer des membranes et/ou des procédés innovants permettant de limiter et de contrôler les effets du colmatage. Pour cela, l'étude du couplage de la séparation membranaire avec d'autres opérations unitaires telles que les procédés d'oxydation avancée peut être réalisée. Parallèlement, j'étudie l'apport des nanotechnologies dans les procédés membranaires. Ce couplage peut conduire à des technologies de rupture dans le domaine de la chimie, la santé et l'environnement. Les nanoparticules les plus souvent utilisées dans mes études sont les nanotubes de carbone du fait de leurs propriétés intéressantes dans des applications de séparation liquide-solide. Cet axe m'offre l'opportunité d'ouvrir mes recherches à l'ingénierie des dépôts en s'intéressant à l'auto-assemblage de colloïdes et à la catalyse hétérogène. Ces recherches ont fait l'objet de 6 stages de Master et sont le cadre d'une thèse (début janvier 2018).

Ces deux approches complémentaires permettent d'appréhender les phénomènes complexes et multifactoriels rentrant en jeu lors de la filtration de fluides complexes. Elles reflètent également mes compétences se situant à l'interface entre le génie des procédés (section CNU : 62) et la chimie industrielle appliquée à l'environnement (section CNU : 32). Ce savoir et savoir-faire permet de développer de nouveaux moyens de contrôle du colmatage. La meilleure compréhension des phénomènes limitant le transfert de matière m'oriente vers le développement de membranes « réactives » pouvant ouvrir le champ d'application des procédés membranaires.

XII. Conclusions et motivation en regard de l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches (HDR).

Les différents contrats de recherche dans lesquels j'ai pu intervenir montrent que l'étude des procédés membranaires est un domaine porteur pouvant intéresser à la fois le milieu industriel et public. Ces recherches font intervenir de nombreux domaines scientifiques allant du génie des procédés, l'environnement, la catalyse, la chimie analytique et des matériaux.

Le développement de ces recherches nécessite de nombreuses collaborations afin de mieux appréhender les différents phénomènes pouvant intervenir dans les procédés membranaires. Durant ces dernières années, j'ai pu acquérir en plus de mes compétences en génie des procédés, de nombreuses compétences en chimie des matériaux et nanotechnologies.

L'obtention de l'HDR me permettrait de mieux maîtriser l'orientation des recherches menées spécifiquement sur les procédés membranaires au sein de l'IC2MP et à l'université de Poitiers. L'HDR permettrait par exemple de me positionner en tant que porteur et directeur de recherche sur les appels à projet concurrentiels (type ANR). Ce diplôme, venant dans la continuité de la carrière d'un EC, serait également l'opportunité de pouvoir développer personnellement les nombreuses collaborations que j'ai pu initier ces années passées.

|

|

CHAPITRE II. DÉTAILS DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE

I. Contexte

Le développement des technologies membranaires remontent au 19^e siècle avec les premiers travaux réalisés en Allemagne par Schimdt (1856) sur des membranes animales. Au début du 20^e siècle les premiers travaux de Bechold (1907) portant sur des membranes d'ultrafiltration ont pu aboutir quelques années plus tard sur le développement commercial des premières membranes synthétiques par Sartorius Werke GmbH (Zsigmondy and Bachman, 1918). Ainsi depuis plus d'un demi-siècle, le champ d'application des procédés membranaires n'a cessé de croître.

Les technologies membranaires sont utilisées pour séparer, purifier, concentrer des composés spécifiques d'un mélange complexe. Du fait de leurs propriétés intrinsèques (seuil de coupure, perméabilité, stabilité et sélectivité), les membranes sont devenues indispensables dans de nombreux domaines couvrant l'industrie chimique, l'agroalimentaire, la santé et l'environnement. Le marché mondial de la séparation membranaire devrait atteindre 11,95 milliards de dollars (USD) d'ici 2021 avec un taux de croissance annuel de 10,3 % (marketandmarket, 2017). Du fait de leur capacité de rétention d'espèces biologiques (virus, bactéries), elles sont largement utilisées pour produire de l'eau potable à partir de diverses ressources naturelles (eaux de surfaces et souterraines) ou traiter des eaux usées. Comme le montre la figure II.1, le marché des procédés membranaires est en pleine expansion dans le domaine de l'eau en Europe et pourrait atteindre 2,16 milliards de dollars (USD) d'ici 2020. Le couplage de la séparation membranaire à d'autres opérations unitaires permet d'obtenir à des procédés robustes et très compacts délivrant une eau potable de haute qualité tout en diminuant la consommation de réactif ainsi que l'emprise au sol, critère important dans un paysage urbain. Dans ce contexte, on peut citer deux procédés développés par des entreprises Françaises : Le procédé Crystal® (Suez) et Actiflo®-UF (Veolia). Ces deux procédés sont présents dans plusieurs villes en France, telle que Paris, Sainte, ...

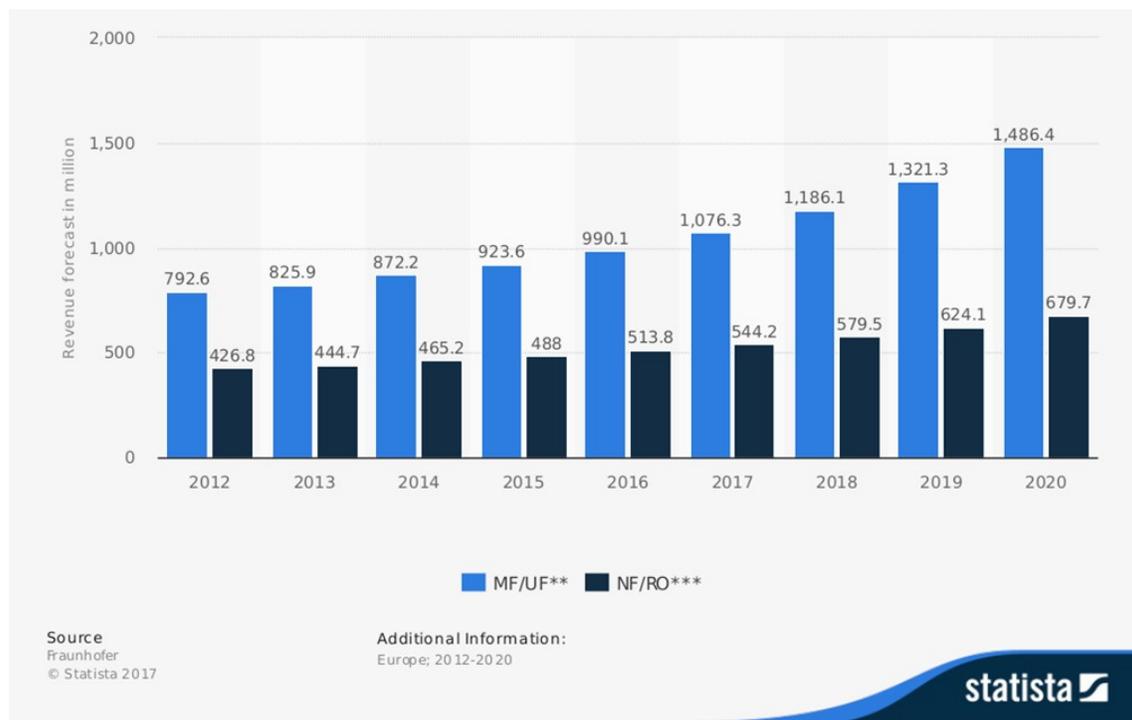


Figure II. 1 : Projection du marché Européen entre 2012-2020 en millions de dollars (USD) des procédés membranaires en traitement des eaux usées et production d'eau potable. [Fraunhofer 2017]

De la même manière, depuis le développement des bioréacteurs à membranes dans les années 60 par Dorr Oliver (Bemberis et al., 1971), l'utilisation des membranes en traitement des eaux usées a connu une forte expansion. En 2017, la métropole française comptait 68 municipalités équipées d'un bioréacteur à membranes pour traiter leurs eaux usées [Assainissement.gouv.fr¹]. Cette croissance est encore limitée par une certaine réticence des décideurs pouvant provenir de facteurs culturels, régionaux ou de formation des personnels.

A l'heure actuelle, du fait de la dégradation de la qualité des ressources couplées à la maturité acquise par les utilisateurs sur les procédés membranaires, de nombreuses municipalités en Europe s'orientent vers l'utilisation de membranes d'osmose inverse pour la production d'eau potable et la réutilisation des eaux usées. Ces membranes denses principalement utilisées pour le

¹ <http://assainissement.developpement-durable.gouv.fr/>

dessalement d'eau de mer, présentent d'excellente capacité de rétention des espèces dissoutes tout en présentant des perméabilités à l'eau de plus en plus grande.

Cependant, l'incroyable expansion économique des technologies membranaires est toujours freinée par l'accumulation inévitable de matière au voisinage des membranes durant le processus de séparation. Ce phénomène, appelé colmatage, implique une diminution des flux de production et dans certains cas une dégradation des membranes et de la qualité des eaux produites. De nombreux paramètres peuvent influencer le colmatage, rendant ce phénomène extrêmement complexe et très peu prévisible. Comme schématisé sur la figure II.2, le colmatage est lié aux propriétés des matrices filtrées, des matériaux membranaires et des conditions opératoires du procédé. Mes travaux de recherche s'articulent autour de deux axes portant sur la compréhension des mécanismes de colmatage et le développement de moyen de contrôle des performances de filtration.

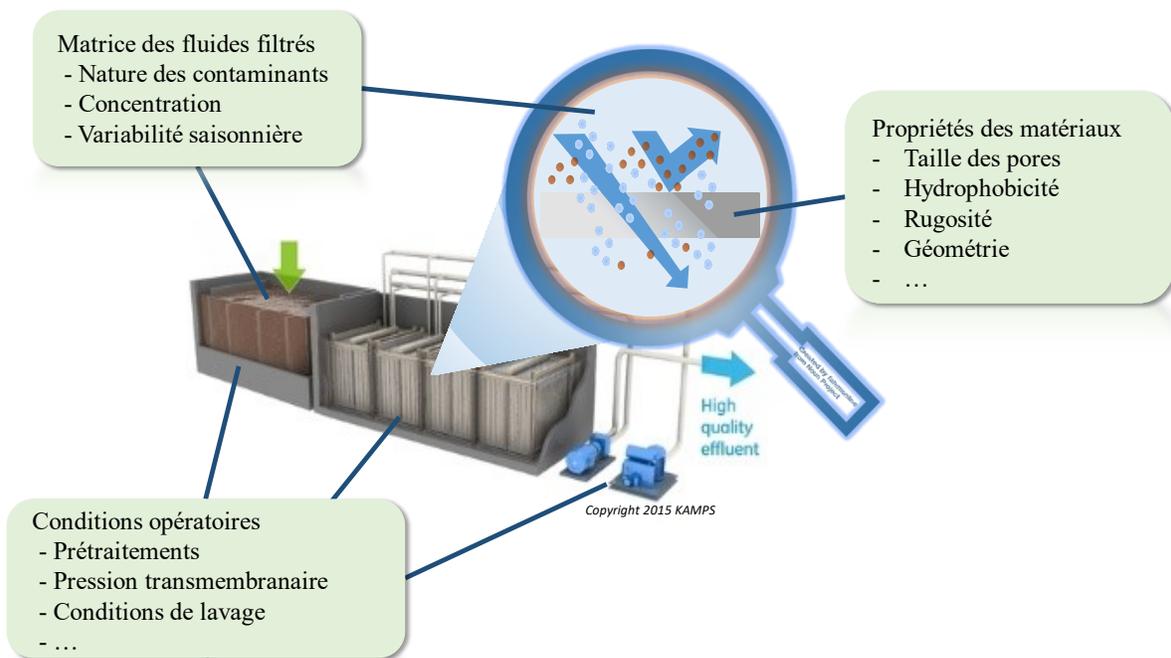


Figure II.2 : Représentation des différents paramètres pouvant intervenir dans le colmatage membranaire.

II. Détails des axes de recherche

II.1. Axe I : Le colmatage membranaire dans les procédés de traitement des eaux.

Durant les différents travaux de recherches menés à l'IC2MP, nous nous sommes intéressés aux transformations que subissent les matières organiques dans les procédés de traitement des eaux. De manière générale, ces études consistent à prélever les fluides/matrices en amont et en aval des procédés de traitement ou des opérations unitaires. Les échantillons ainsi prélevés peuvent subir différentes étapes de concentration (sur osmose inverse, évaporateur...) et de fractionnement par la taille, l'hydrophobie à l'aide de membrane ou de résines XAD. Ces protocoles adaptés de l'International Humic Substances Society (IHSS) ont été développés pour la thématique des matières organiques aquatiques dans l'équipe dans les années 1990 (Violleau, 1999).

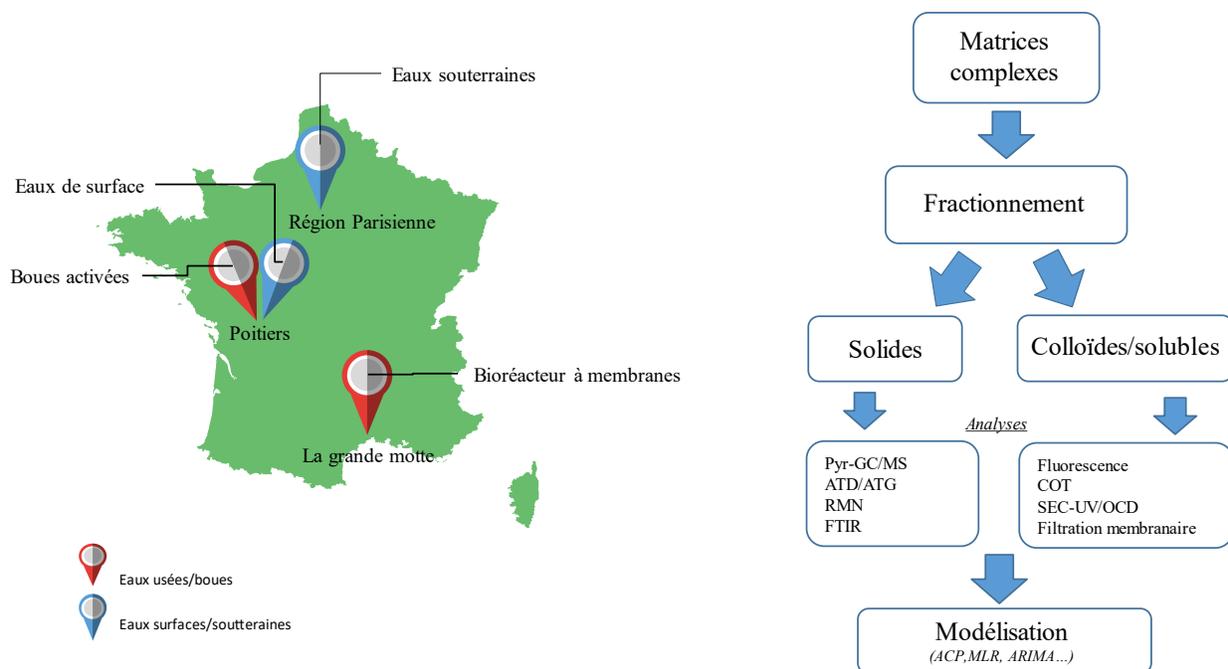


Figure II. 3 : Représentation des lieux d'échantillonnage en France (droite) et de la démarche utilisée dans l'axe I de recherche (gauche).

Comme schématisé sur la figure II.3, j'ai pu caractériser différents fluides provenant d'eaux souterraines, de surface, de boues activées et d'effluents secondaires. Plus précisément les eaux des sources de la Vigne située à Dreux (Eure et Loire-France), La Gartempe (Vienne, France) ont pu être caractérisées. Concernant les eaux usées, l'effluent secondaire des stations d'épuration (STEP) de Poitiers La folie, de Chasseneuil-du-Poitou (Nouvelle-Aquitaine, France) et la phase liquide de la boue activée du bioréacteur à membranes de La Grande-Motte (Occitanie, France) ont été étudiés. Egalement, des boues provenant de différentes filières de séchage ont pu être caractérisées. Les filières boues étudiées ont été le séchage thermique de la STEP de Poitiers (La folie), le séchage solaire de Gençay (Nouvelle-Aquitaine, France) et le séchage par lits plantés de roseaux de Sèvres-Anxaumont (Nouvelle-Aquitaine, France).

Les différentes matrices prélevées sont caractérisées par de nombreux outils analytiques adaptés à la matrice ou aux fractions étudiées (Figure II.3). Particulièrement, les échantillons solides tels que les boues ou les fractions de MO sont analysés par thermochimie couplée à une chromatographie gazeuse et un spectromètre de masse (pyr-GC/MS). Les eaux ou les fractions de MO dissoutes sont en général analysées par détermination du carbone organique total, absorbance UV, turbidité et chromatographie d'exclusion stérique couplée à des détecteurs d'absorbance UV, de fluorescence et de carbone organique (LC-OCD). Des matrices 3D d'excitation et d'émission de fluorescence sont utilisées pour analyser les fluorophores caractéristiques des MOs présentes dans les eaux.

Toutes les données générées par ces techniques de caractérisation peuvent alimenter des outils statistiques tels que l'analyse par composante principale, l'analyse par cluster et les régressions linéaires multiples permettant respectivement d'évaluer les liens de causalité entre les paramètres analytiques, discriminer les variables et de modéliser les différents paramètres de filtration.

II.1.1 Interactions matières organiques – membranes : Modélisation et prédiction des performances de filtration.

II.1.1.1 Étude des variations saisonnières de la qualité de ressources souterraines sur les performances de filtration.

Une bonne connaissance des caractéristiques physico-chimiques des eaux admises en station de traitement permet de faciliter l'optimisation des étapes de traitement mais également d'anticiper l'impact de changement de qualité sur la conduite du procédé. Pour cela, durant la thèse de A. Touffet (2014) co-encadrée avec Pr. H. Gallard, nous nous sommes intéressés aux changements de qualité saisonniers que peuvent subir les sources de la Vigne (Dreux, Eure et Loire - France) alimentant l'usine d'eau potable de Saint Cloud par l'aqueduc de l'Avre. Ainsi cinq sources souterraines ont été prélevées et analysées chaque mois durant l'année 2012.

Les valeurs de COT obtenues sont reportées dans la figure II.4 sont comprises entre 0,5 et 3,6 mg L⁻¹. Les valeurs hautes sont observées pour les sources nommées *Rivière* et *Nouvet*. On peut également observer deux fortes augmentations mensuelles du COT en Janvier et Octobre 2012 liées aux précipitations. Le suivi analytique de ces sources montre qu'une forte précipitation conduit à l'augmentation du COT quelle que soit la source considérée. Le fort niveau de précipitation observé en décembre 2011 sous forme de neige se traduit par une augmentation du COT retardée en Janvier (liée à la fonte des neiges). L'analyse statistique de tous les paramètres suivis lors de cette étude permet de confirmer le fort lien existant entre les valeurs d'absorbance UV254 et le COT avec un coefficient de corrélation de Pearson de 0.952 (n=65).

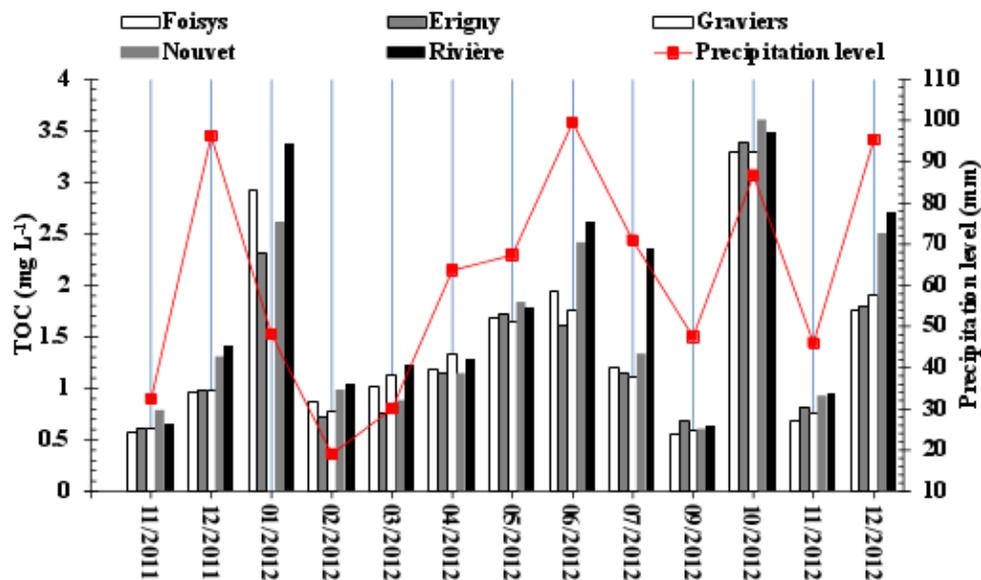


Figure II.4 : Analyse du carbone organique total des eaux des sources de la Vigne. En rouge variation du niveau de précipitation mensuel (données Météo France).

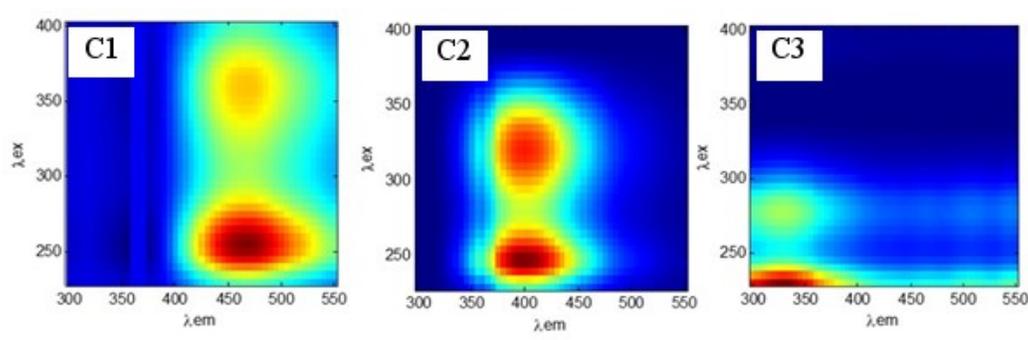


Figure II.5 : Composante principale des spectres de fluorescence des sources de la Vigne (année 2012). Variance expliquée à 99,8 % et test concordia >50 %, n=65.

Dans le but d'analyser plus finement la matrice organique de ces eaux souterraines, tous les échantillons ont été analysés par spectroscopie de fluorescence 3D (3DMEEF). Le grand nombre de spectre (n=65) a été traité à l'aide de PARAFAC et les résultats sont reportés dans la figure II. 5. Les matrices d'excitation d'émission de fluorescence 3D (3DMEEF) peuvent être décomposées en 3 composantes communément reportées dans la littérature (Stedmon and Markager (2003), Yao et al. (2011), Ishii et al. (2012)). La première composante représentée par

les fluorophores centrés sur les longueurs d'onde d'excitation et d'émission respectivement de 250, 350 et 470 nm (Fig. II.5-C1). La deuxième composante C2 centrée sur les longueurs d'onde d'excitation et d'émission respectivement de 250, 325 et 400 nm (Fig. II.5-C2). Ces deux premières composantes (C1 et C2) sont attribuées aux substances de type humiques et fulviques des eaux (Yang et al. 2015). La troisième composante (C3) représente le fluorophore correspondant aux substances de type protéinique et est centrée sur des longueurs d'onde d'excitation et d'émission respectivement de 225 and 325 nm (Fig. II.5-C3). D'après la littérature, ce fluorophore correspond aux structures de type tryptophane et tyrosine et montre un fort lien avec la demande chimique en oxygène des eaux (Baker and Genty (1999)).

Le suivi de composantes C1 et C2 sur l'année 2012 a montré des variations similaires aux COT et à l'UV254 avec des coefficients de corrélation de Pearson supérieur à 0.9. A l'inverse la composante C3 (substances de type protéinique) n'est que très peu variable et ne semble pas être impactée par les précipitations. Par conséquent, l'origine de ce fluorophore semble être allochtone et ne compte que pour une faible part dans le COT des eaux. Ces substances type protéinique peuvent provenir d'une infiltration d'eau de surface ou des bactéries associées au sédiment des ressources (Mahler et al. 2000).

L'accès aux sources de la Vigne nous a offert l'opportunité de réaliser une étude du colmatage des sources sur l'année complète. Ainsi chaque source a été filtrée chaque mois de l'année 2012 sur des mini-modules de fibres creuses (29 cm²) en acétate de cellulose pendant 24h (cycle de filtration de 20 min à 96 L/h/m² entrecoupé d'un rétrolavage au perméat chloré (4 mgCl₂/L) pendant 1 min à 92 L/h/m²).

Les performances de filtration des sources ont été évaluées à l'aide de la vitesse de croissance du colmatage irréversible (IFR) et du volume filtré critique (CFV). Le CFV, introduit par Bessière et al. (2005), correspond au volume filtré à partir duquel le colmatage est considéré comme irréversible (pour une pression transmembranaire (P) supérieure de 5% à la pression initiale, P₀). L'IFR est la variation du colmatage irréversible en fonction du temps, obtenue en calculant la variation de la pression initiale de chaque cycle (Pⁱ.P₀) en fonction du temps de filtration, à partir du CFV (Eq. 1).

$$IFR = \frac{1}{\mu_{20^{\circ}C} J} \left(\frac{d(P_o^i - P_o)}{dt} \right)$$

Eq. 1

Un exemple de résultats obtenus en mai 2012 est reporté sur la figure II.6-a. Comme on peut le voir le colmatage des membranes est très différent suivant la source filtrée. Pour ce mois de mai 2012, les 5 sources peuvent être classées par ordre décroissant suivant leur pouvoir colmatant : Nouvet > Rivière ≥ Erigny > Foisys > Graviers avec des volumes filtrés critiques égaux respectivement à 168, 245, 364, 638, 1001 L m² et des valeurs d'IFR égales respectivement à 42.7 ; 39.7 ; 29.3 ; 14.7 ; 5.4 m⁻¹ h⁻¹.

Les paramètres IFR et CFV de chaque source pour l'année 2012 sont reportés sur la figure II.6-b et confrontés aux précipitations. La valeur d'IFR la plus grande (55 m⁻¹h⁻¹) a été observée pour la source de Rivière en Janvier 2012. De manière générale, le pouvoir colmatant de ces 5 sources est fortement augmenté lorsque le niveau de précipitation est élevé. A titre d'exemple, les fortes précipitations d'octobre 2012 impliquent une augmentation du paramètre IFR de chaque source affichant des valeurs comprises entre 32 to 49 m⁻¹ h⁻¹. A l'inverse, les meilleures performances de filtration (faible IFR et fort CFV) sont observées durant l'été (Juin et Juillet 2012) même si les précipitations sont anormalement élevées pour cette saison. Globalement, ces résultats ont permis de classer ces sources en trois catégories à l'aide d'une analyse par cluster (résultats non montrés) suivant leur pouvoir colmatant : fortement colmatante (55 > IFR > 24 m⁻¹ h⁻¹ ; 364 > CFV < 130 L m⁻²), modérément colmatante (1 < IFR < 21 m⁻¹ h⁻¹ ; 1330 > CFV > 217 L m⁻²) et faiblement colmatante (IFR = 0 m⁻¹ h⁻¹ ; CFV = 1740 L m⁻²).

La grande quantité de données obtenues, nous a permis de réaliser un traitement statistique par analyse par composante principale (ACP). Les résultats de l'ACP sont reportés sur la figure II.7. Ainsi deux composantes, expliquant 57 % de la variance totale du système ont pu être extraites (axe x et y de la figure II.7). La première dimension Dim1 (axe-x, fig.II.7) est fortement corrélée au paramètre reflétant la matrice organique des eaux (COT, UV254, C1, C2) ainsi qu'à la turbidité. Cette composante est par conséquent fortement reliée au niveau de précipitation dans la région. La deuxième dimension, Dim2 (axe-y fig.II.7) est quant à elle fortement reliée à la matrice inorganique des eaux étudiées (métaux, Nitrates, etc.).

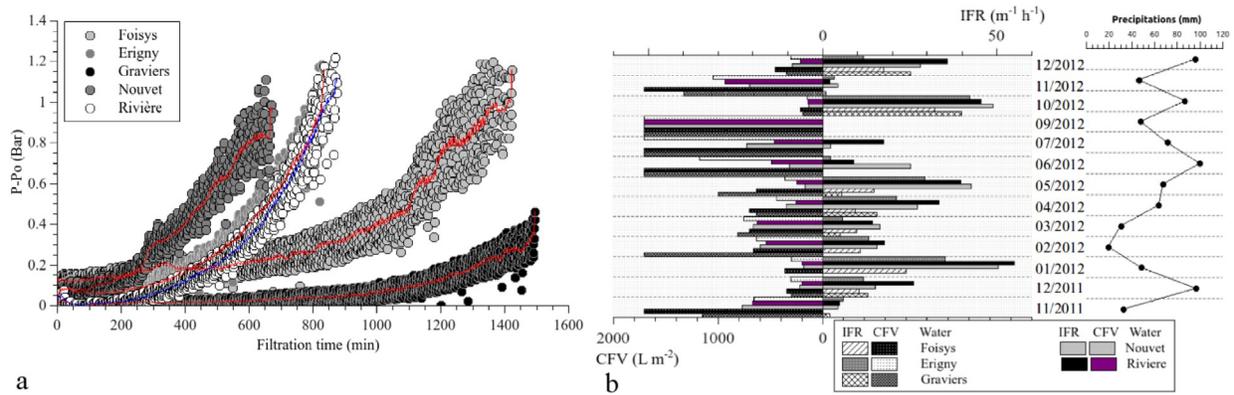


Figure II.6:(a) Variation de la pression transmembranaire en fonction du temps de filtration pour les cinq sources prélevées en Mai 2012. (b) Récapitulatif des performances de filtration obtenues sur chaque source de la Vigne pour chaque mois de l'année 2012.

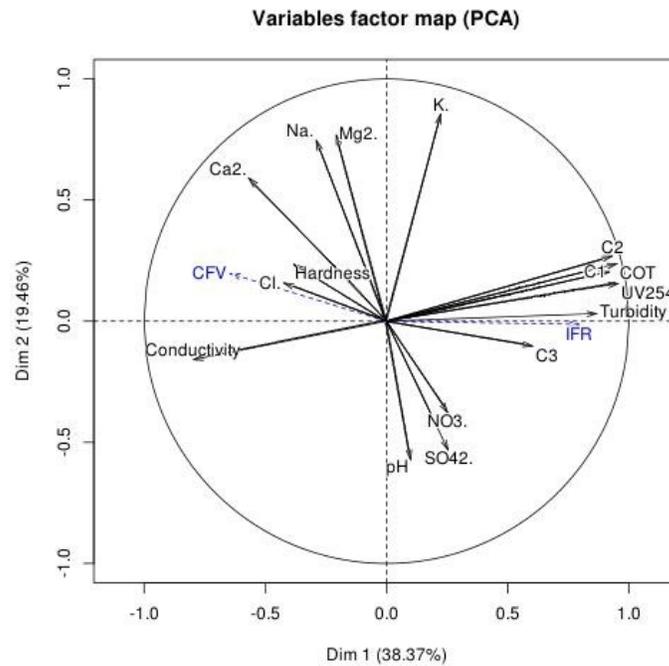


Figure II.7 : Analyse par composante principale des paramètres physico-chimique des eaux des sources de la Vigne durant l'année 2012.

L'ajout des paramètres de filtration (IFR et CFV) dans l'analyse statistique par composante principale permet de vérifier que ces deux paramètres sont anti-corrélés entre eux et qu'il existe une forte corrélation de l'IFR avec les paramètres de la matrices organiques des eaux (Figure II.7), comme communément reporté dans la littérature (Guigui et al. (2002), Chen et al. (2014), Sorensen et al. (2015), Ayache et al. (2013), Pagano et al. (2014)). L'ACP permet donc de pouvoir orienter de manière objective le choix des paramètres utilisés pour modéliser le colmatage.

Par conséquent, le colmatage irréversible (IFR) induit par les sources de la Vigne a été modélisé en utilisant une régression linéaire multiple (MLR). Le paramètre IFR a donc été modélisé à l'aide de tous les paramètres corrélés à la composante Dim1 de l'ACP (Figure II.7 : COT, C1, C2, C3, turbidity, UV254). La régression linéaire multiple a été réalisée avec l'aide du critère bayésien (BIC) en utilisant une méthode « forward/backward » (algorithme progressif-rétrogressif). Les résultats sont reportés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Modélisation du paramètre IFR pour les sources de la Vigne par régression linéaire multiple sur les données récoltées durant l'année 2012.

Cluster	Model	Adjusted R ²	Coefficients			
			Parameters	STD. Error*	t value	Pr(> t)
Global IFR data	IFR = 10.960 TOC + 4.876 C ₃	0.7825	TOC	1.788	6.130	6.71 10 ⁻⁸
			C3	31.113	0.157	0.876
Intermediate fouling	IFR = 106.436 C ₃	0.7862	C3	9.926	10.72	8.78 10 ⁻¹²
High fouling	IFR = 7.095 TOC + 152.820 C ₃	0.944	TOC	2.2	3.225	0.00469
			C3	46.958	3.254	0.00440

*Standard error

La MLR montre que les valeurs d'IFR obtenues sur toute l'année et pour toutes les sources étudiées peuvent être modélisées par le paramètre COT et la composante C3 des analyses 3DFEEM avec des coefficients respectivement égaux à 10.960 et 4.876 (Tableau II.1). Le modèle de prédiction montre un R^2 de 0.7825 et le test de Student démontre que le coefficient du COT est très significatif ($\Pr(>|t|) : 6.71 \cdot 10^{-8}$, Tableau II.1). A l'inverse, la composante C3 n'est pas suffisamment significative pour décrire seul le paramètre IFR (test de Student : 0.876).

Afin de décrire plus précisément le colmatage, nous avons réalisé une MLR sur chaque groupe d'eau classé par l'analyse par cluster. Ainsi, les valeurs d'IFR modérées correspondant aux sources prélevées à la fin du printemps - début de l'été, peuvent être modélisées par le paramètre C3 seulement (Tableau II.1). Les sources conduisant à un fort colmatage (prélevées durant l'hiver, début du printemps) sont modélisées par le paramètre COT et C3 avec des coefficients respectivement égaux à 7,095 et 152,820. Le test de Student montre que ces deux paramètres sont très significatifs dans la description du fort colmatage et le coefficient R^2 est assez élevée 0,944.

Cette étude à long terme confirme que le colmatage de membranes d'ultrafiltration est fortement relié à la matrice organique des eaux. Dans le cas spécifique des sources souterraines prélevées dans une région karstique, le colmatage est par conséquent fortement relié au niveau de précipitation. Plus particulièrement, la classification par cluster couplée à la MLR, montre que l'augmentation du COT couplée à une augmentation du signal de fluorescence des substances de type protéinique conduit à un épisode colmatant très important.

Pour conclure, la base de données obtenues par cette méthodologie offre une opportunité unique d'alimenter des outils de prédiction de série temporelle tel que les modèles ARIMA, ARMA et Holt Winters. A titre d'exemple, le modèle ARIMA (2, 1, 0) a été utilisé pour prédire les performances de filtration des sources de Foisys et de Nouvet pour les 6 mois subséquents cette étude (Figure II.8). Le terme autorégressif ($p = 2$) du modèle ARIMA ($p= 2, q= 1, d= 0$) suggère que les données prédites sont liées aux données passées au-delà de la première période.

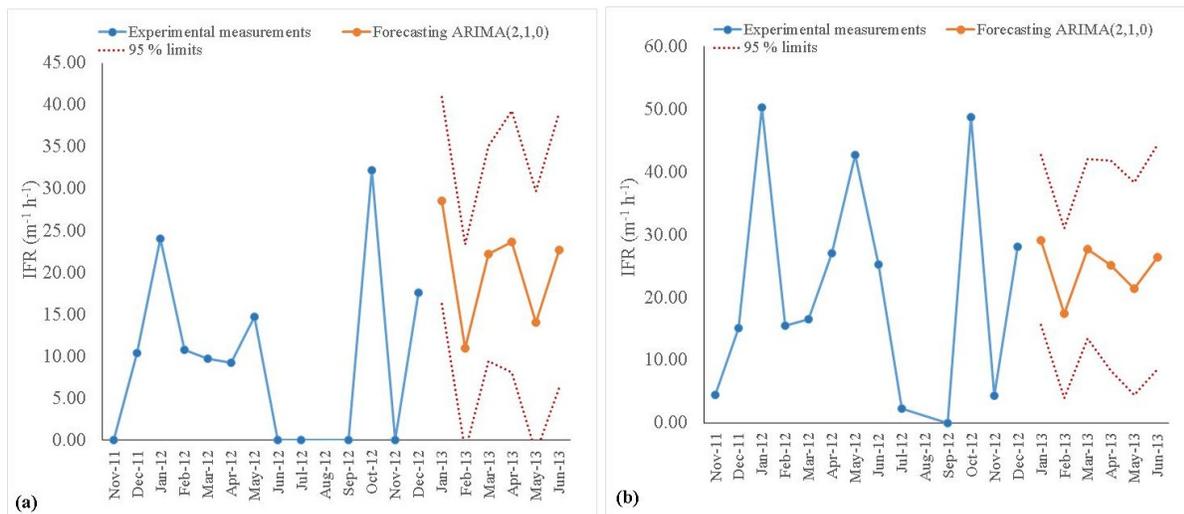


Figure II.8: Prédiction du paramètre IFR (colmatage irréversible) dans les 6 mois subséquents l'étude pour la source de (a) Foisys et (b) Nouvet en utilisant le modèle ARIMA (2, 1, 0).

La prédiction faite par le modèle ARIMA (2,1,0) sur la figure II.8-a montre que le paramètre IFR de la source de Foisys sera très variable durant les 6 prochains mois. A l'inverse l'IFR prédit pour la source de Nouvet (Figure II.8-b) montre de plus faible variation mais avec des valeurs plus élevées rentrant dans le cluster « fortement colmatant ». Cet outil suggère de ne pas admettre la source de Nouvet dans l'usine pour les 6 mois suivants. Cependant, ces conclusions peuvent être atténuées par le grand intervalle de confiance liée aux faibles nombres de données (13 données) utilisées pour alimenter le modèle ARIMA.

II.1.1.2. Études des interactions matières organiques – membranes.

II.1.1.2.1. CARACTÉRISATION DES MATIÈRES ORGANIQUES.

Lors de la thèse de G.Collet (2013), nous nous sommes intéressés aux matières organiques provenant d'une eau de surface, la Gartempe et d'un effluent secondaire provenant de la STEP de Chasseneuil du Poitou (Vienne, France). Cette STEP, à faible charge, présente une capacité nominale de 15850 *Eq.Hab* traitant les eaux usées par un procédé de boues activées à aération prolongée. Les matières organiques de ces deux fluides ont été fractionnées par résine XAD et par dialyse (3,5 kDa).

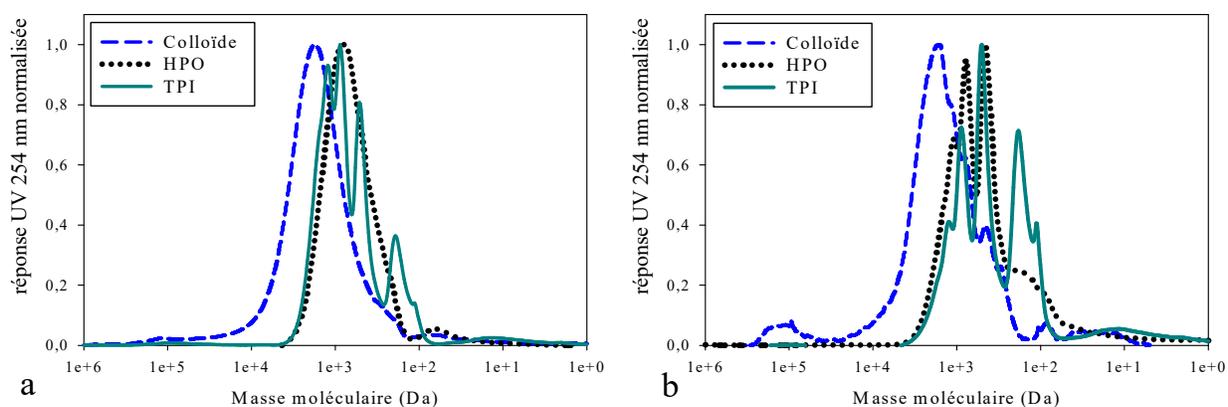


Figure II.9 : Chromatogrammes d'exclusion stérique des fractions Colloïdales, HPO et TPI extraites d'une eau de surface (a) et d'un effluent secondaire (b).

Les figures II.9-a & b présentent respectivement les chromatogrammes d'exclusion de tailles des fractions extraites sur résine XAD et par dialyse de la rivière Gartempe (prélevée en Avril 2011) et de l'effluent secondaire de la STEP de Chasseneuil du Poitou (Janvier 2013). Les analyses ont été effectuées pour une concentration en carbone de l'ordre de $2 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$. Les réponses UV à 254 nm (UV_{254}) ont été normalisées par rapport à la réponse maximale afin de neutraliser les différences de réponse entre les différentes fractions. Les fractions colloïdales (colloïdes sur la figure II.9) sont logiquement les fractions présentant les plus fortes masses moléculaires avec des Mw supérieurs à 2000 Da. La fraction colloïde de l'effluent secondaire présente également une

fraction de masse moléculaire très élevée centrée sur 10^5 Da et de faible absorbance UV_{254} . Les fractions HPO (Hydrophobic) et TPI (Transphilic) ont des masses moléculaires plus faibles avec des Mw compris entre 600 et 900 Da. On peut remarquer que les fractions HPO et TPI de l'effluent de secondaire ont une distribution de masses moléculaires plus faibles que ceux de la rivière Gartempe.

La figure II.10 présente les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence des différentes fractions issues de la Gartempe et de l'effluent secondaire. Les matrices de fluorescence ont été obtenues pour des concentrations de 2 mg/L. Les fractions HPO et TPI (Figures II.10 b et c) extraites de la Rivière Gartempe présentent des fluorescences typiques des matières organiques naturelles extraites d'eau de rivière. La fraction HPO a un maximum de fluorescence centré sur des longueurs d'onde d'excitation et d'émission respectives de 250 et 450 nm, correspondant à la fluorescence associée aux acides humiques selon Coble (1996) et Chen et al. (2003). La fraction TPI présente un fluorophore centré également sur une longueur d'émission de 450 nm mais pour des longueurs d'ondes d'excitation plus élevées comprises entre 320 et 330 nm environ. Ce fluorophore est caractéristique des acides fulviques.

Ces deux fractions correspondent aux deux composantes (C1 et C2 figure II.5) retrouvées lors de l'analyse PARAFAC réalisée lors de la thèse de A.Touffet (2014) (cf. Chapitre II-section II.1.1.1).

A l'inverse, la fraction colloïde de la rivière Gartempe ne présente pas ou peu de fluorescence de type humique ou fulvique mais une fluorescence diffuse et de faible intensité pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 200 et 240 nm et des longueurs d'onde d'émission comprises entre 300 et 380 nm (Figure II.10 a). Cette fluorescence est associée dans la littérature à du matériel protéique d'origine microbien et correspond à la composante C3 retrouvée dans l'analyse PARAFAC (Figure II.5, cf. Chapitre II-section II.1.1.1). Cette fluorescence est généralement faible dans les rivières en absence de matières organiques d'origine allochtone.

Les colloïdes extraits de l'effluent secondaire se caractérisent par un fluorophore unique et très intense centré sur une longueur d'onde d'excitation de 240 nm et une longueur d'onde d'émission de 335 nm, caractéristique de la fluorescence du tryptophane (Figure II.10 d). Cette

fluorescence est en accord avec l'origine microbienne des matières organiques. Ce fluorophore se retrouve également dans la fraction HPO de l'effluent secondaire (Figure 10 e). Dans cette fraction, ce fluorophore est également associé à un fluorophore de type humique pour des longueurs d'ondes d'émission allant jusqu'à 450 nm. La fraction TPI se caractérise comme pour la rivière Gartempe par la présence des deux fluorophores de type humique et fulvique (Figure II.10 f).

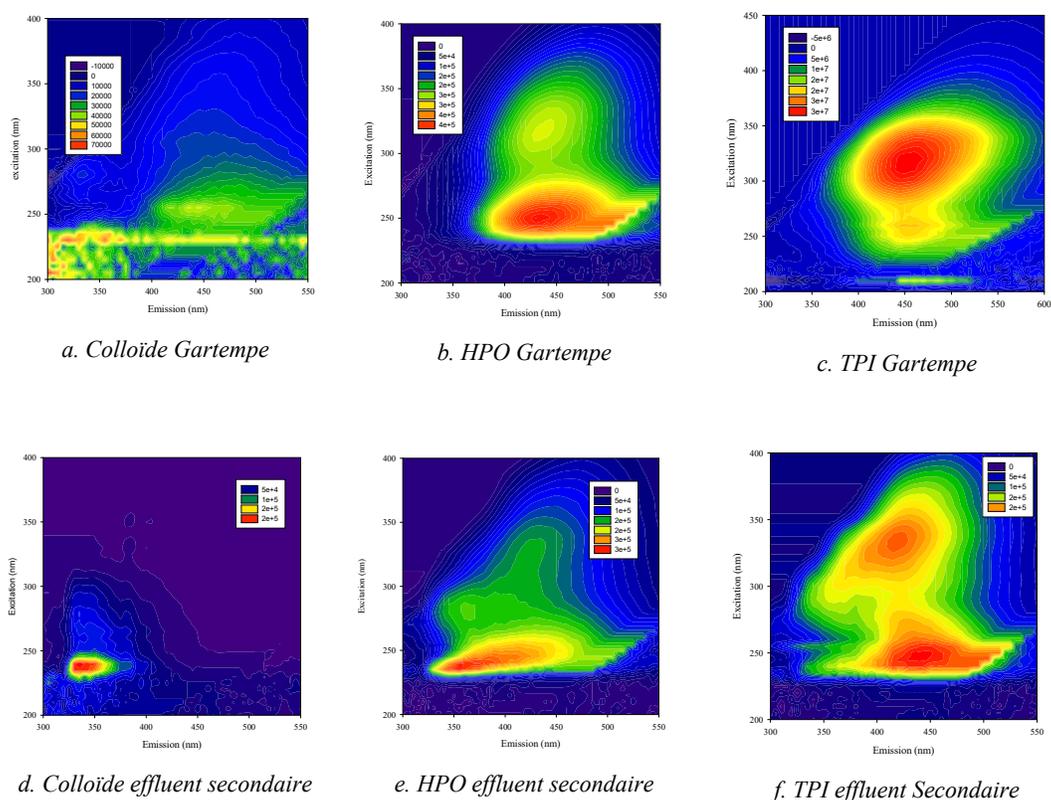


Figure II.10 : 3DFEEM de chaque fraction (colloïdes, HPO, TPI) obtenues une eau de surface (a, b, c) et un effluent secondaire de STEP (d, e, f).

Les fractions colloïdales de la rivière Gartempe et de l'effluent secondaire ont été caractérisées par thermochimiolysse au TMAH (Tetramethylammonium hydroxide). Cette technique permet de préserver les acides gras sous forme de méthyl ester plus stable lors de la pyrolyse. Les esters d'acides gras ont été détectés par extraction de l'ion m/z 74 ($^+CH_3COOCH_3$). Les valeurs d'aires

ont été normalisées par rapport à la teneur en carbone en utilisant la masse d'extrait sec pesée pour l'analyse et la teneur en carbone de chaque fraction.

Les figures II.11 et II.12 présentent les aires normalisées par rapport au carbone organique des acides gras pour les colloïdes de la rivière Gartempe et pour l'effluent secondaire de Chasseneuil du Poitou. Les acides gras les plus abondants dans les deux fractions sont les acides gras en C16 (Figure II.11) et en C18 (Figure II.12) ; ces acides gras, considérés comme ubiquistes, sont aussi les plus abondants dans les cellules animales et végétales. Les acides gras les plus abondants pour les 2 fractions sont ensuite les acides gras à chaînes courtes comme les C10 et C12 qui sont des indicateurs d'une origine microbienne (bactérie, phytoplancton,..). Par ailleurs, la présence d'acide gras ramifié, C15 iso/antéiso ainsi que C17 iso/antéiso est associée à une origine bactérienne (Schmitter et al., 1978 ; Perry et al., 1979). Ces acides gras sont logiquement plus importants pour les colloïdes fractionnés de l'effluent de STEP mais les teneurs de la fraction colloïde de la rivière Gartempe sont, en proportion, relativement élevés. Cette forte contribution pour la fraction colloïde de la rivière Gartempe permet d'indiquer que les différentes biomolécules (polysaccharides, matériel protéique,...) identifiées par pyrolyse GC/MS auraient une origine phytoplanctonique, qui peut s'expliquer par la période d'échantillonnage du mois d'avril.

A l'inverse, les faibles teneurs en acides gras à longues et très longues chaînes (de C20 à C28) indiquent une faible contribution des végétaux supérieurs (Clifford et al., 1995).

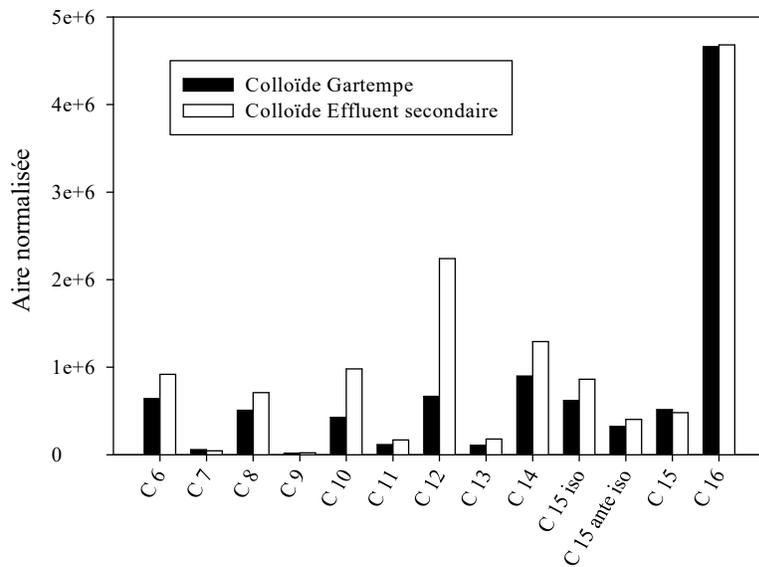


Figure II.11 : Aire normalisée par mg de carbone des acides gras de C6 à C16 pour les fractions colloïdes de la rivière Gartempe et l'effluent secondaire de Chasseneuil-du-Poitou.

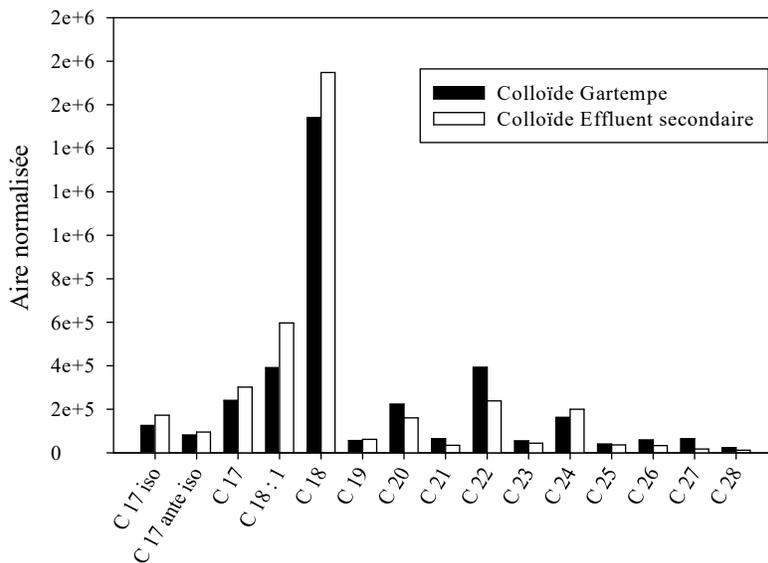


Figure II.12: Aire normalisée par mg de carbone des acides gras de C17iso à C28 pour les fractions colloïdes de la rivière Gartempe et l'effluent secondaire de Chasseneuil-du-Poitou.

L'utilisation des résultats d'analyse élémentaire (C, H et O) permet de reporter les différentes fractions sur la représentation de Van Krevelen (Figure II.13). Ainsi comme attendu, les fractions HPO et TPI se retrouvent dans la région des composés ligneux quelles que soient leur origine (Eaux de surface ou traitement biologique). A l'inverse, les fractions colloïdales vont avoir un caractère de type protéinique si elles proviennent de l'effluent secondaire alors qu'elles pourront être considérées comme des tanins (suivant la représentation choisie ici) si elles proviennent d'une eau de surface. A titre d'information, l'analyse élémentaire des MO de boues prélevées sur la STEP de Poitiers La folie (152000 eq.hab, brutes sans fractionnement) obtenues durant la thèse de M.Collard (2015) sont reportés dans la zone des sucres aminés. Cette position dans la représentation de Van Krevelen, peut provenir de la grande quantité d'exo-polymère contenues dans ces matrices.

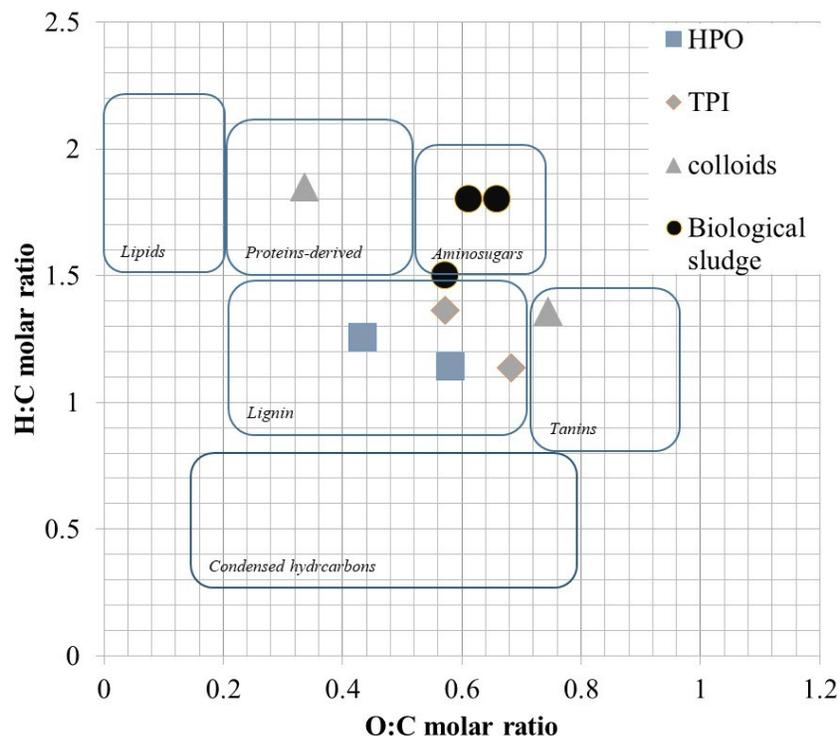


Figure II.13: Graphique de Van Krevelen représentant les rapports molaires H:C vs O:C des différentes fractions de MO étudiées. Les différents domaines ont été repris de Chen et al. 2014.

Ces analyses fines des MO provenant d'une eau de surface et d'un effluent secondaire montre une similarité dans la composition des matières organiques des deux fluides. Une étude réalisée en collaboration avec l'Institut Européen des Membranes (Montpellier) confirme cette observation (Thèse de C. Jacquin, 2017). Dans ces travaux, nous avons pu prélever et fractionner des MO provenant de la phase liquide d'une boue activée d'un bioréacteur à membranes (La grande motte, France). Les trois fractions obtenues : colloïdes, HPO et TPI sont similaires aux fractions de l'effluent secondaire de la STEP de Chasseneuil-du-Poitou présentées ici.

Ces différents travaux montrent que les matrices organiques des fluides sont composées principalement de substances humiques et fulviques représentant la plus forte proportion du carbone organique total des eaux. A l'inverse suivant la nature de l'eau, les substances colloïdales présentent respectivement une origine végétale et microbienne respectivement pour les eaux de surface et pour les effluents secondaires.

II.1.2.2 ÉTUDE DU POUVOIR COLMATANT DES FRACTIONS DE MATIÈRES ORGANIQUES ET ÉTUDE DES MÉCANISMES DE COLMATAGE MIXTES (MATIÈRES ORGANIQUES & PARTICULES).

Les méthodologies de fractionnement des MO offrent l'opportunité d'étudier finement leurs interactions avec les matériaux membranaires. De manière générale, le pouvoir colmatant des différentes fractions extraites des eaux est étudié à l'échelle laboratoire en utilisant une filtration en mode frontal à pression constante sur cellule Amicon. Comme représenté sur la figure II.14, quel que soit le fluide considéré (eaux usées ou de surfaces), les fractions colloïdales sont les plus problématiques vis à vis de la séparation membranaire. Comme présenté précédemment (Figure II.9), ces composés possèdent des masses moléculaires très important et sont retenues par les membranes par des mécanismes de blocage de pores et de construction de dépôt.

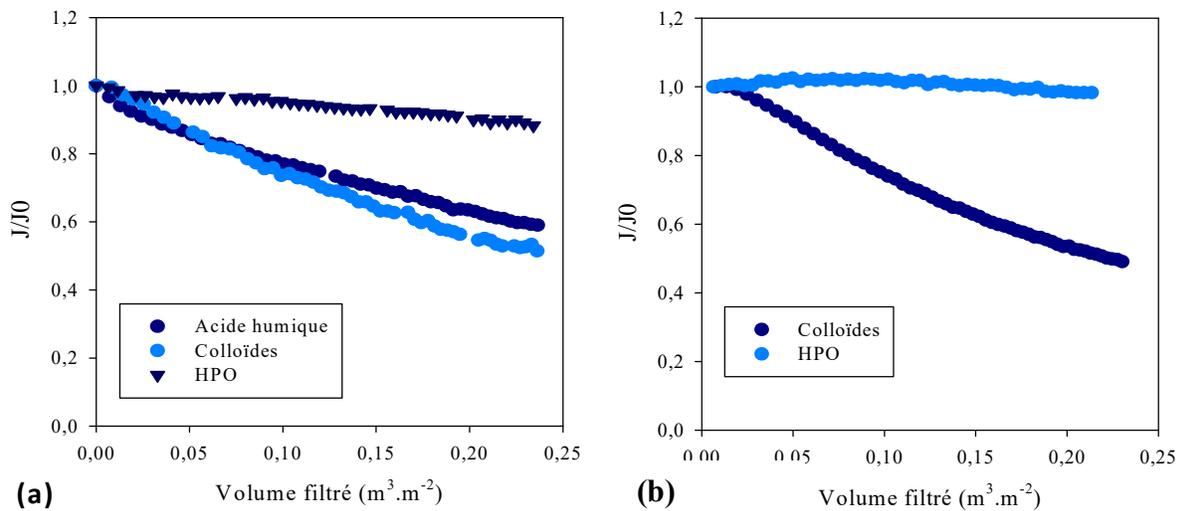


Figure II.14 : Flux de perméat normalisé en fonction du volume filtré spécifique ($m^3 \cdot m^{-2}$) pour les fractions de matières organiques extraites de la Gartempe (a) et d'un effluent secondaire (b). Membrane en PES ($d_p=10 \text{ nm}$). PTM = 0.5 bars sans agitation.

Les résistances spécifiques des dépôts de colloïdes, calculées à l'aide de la loi de filtration sur dépôt (Eq 2), sont respectivement égales à $2,04 \times 10^{16}$ et $9,64 \times 10^{15} \text{ m kg}^{-1}$ (à 0,5 bars sur membrane en PES diamètre des pores : 10 nm, Orelis France).

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu_{(20^\circ\text{C})}}{\Delta P} \left(\frac{R_{OM} C_{OM} V}{2} + R_m \right) \quad \text{Eq. 2}$$

Avec t le temps de filtration (sec), V le volume filtré spécifique (m^3/m^2), $\mu_{(20^\circ\text{C})}$ la viscosité du perméat à 20°C (Pa.s), ΔP la pression transmembranaire (Pa), R_{OM} et R_m respectivement la résistance hydraulique du dépôt de matières organiques et de la membrane en m^{-1} et C_{OM} la concentration en matière organiques (kg/m^3).

Les fractions HPO présentant de plus faible masse moléculaire n'impliquent aucun colmatage à 0,5 bars. A titre de comparaison des substances humiques commerciales (Acide Humique Aldrich, Sigma France) conduisent à une résistance spécifique de dépôt similaire à celle des colloïdes ($6,4 \times 10^{15} \text{ m kg}^{-1}$). L'effet de la pression transmembranaire sur les résistances spécifiques des dépôts montrent une compressibilité des colloïdes avec des facteurs de

compressibilité égaux respectivement à 0,56 et 0,37 pour les colloïdes de la Gartempe et ceux de l'effluent secondaire. D'après ces coefficients de compressibilité, ces dépôts peuvent être considérés comme faiblement compressibles. Une analyse AFM a été réalisée sur chaque membrane colmatée et les images de topographie et de déflexion sont reportées sur les figures II.15.

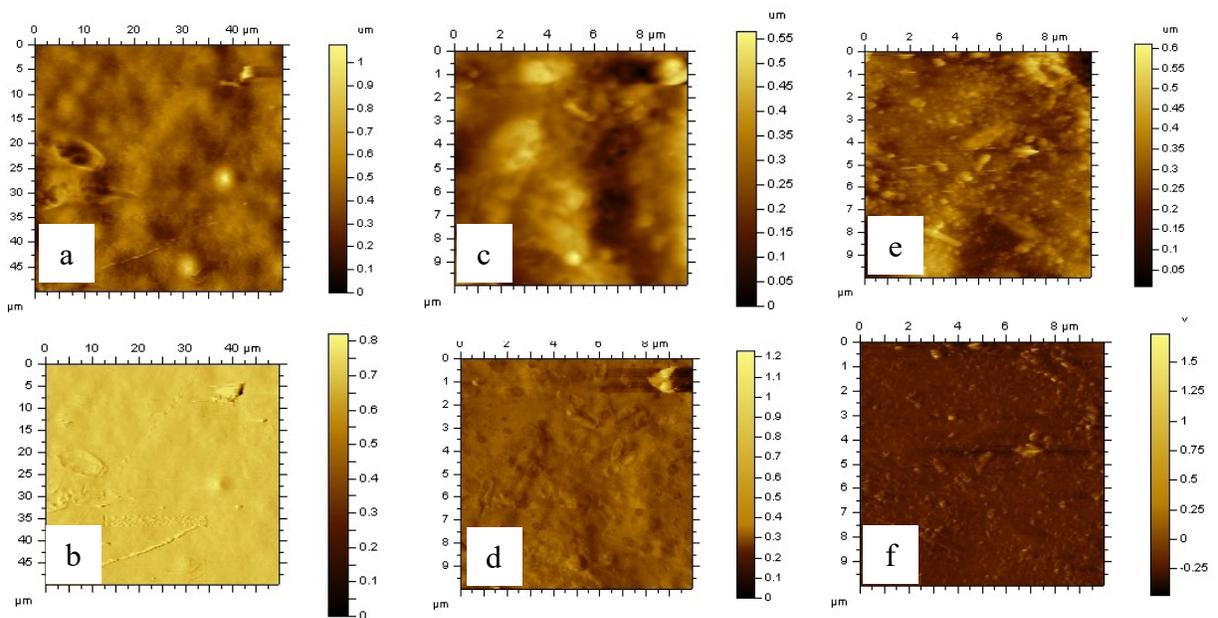


Figure II.15 : Images de la topographie et de friction du cantilever obtenues respectivement sur une membrane vierge (a & b), des membranes colmatées par des colloïdes (c & d) et des substances humiques (e et f).

Les images de topographie (fig. II.15 a, c et e) montrent que les membranes colmatées par des substances humiques et des colloïdes présentent une rugosité plus faible que les membranes neuves, respectivement 45, 70 et 90 μm . Les images (fig. II.15 b, d et f) de friction (entre le levier et la surface) permettent de cartographier les interactions hydrophiles entre le levier de l'AFM et les dépôts membranaires. Ainsi, la membrane neuve hydrophile va interagir plus

fortement avec la sonde de l'AFM. Les membranes colmatées présentent donc un caractère plus hydrophobe réduisant ainsi la friction entre la sonde et la surface lors de l'analyse.

Cet exemple de résultats est représentatif des différentes études menées sur la filtration de fraction de matières organiques. Les composés de type colloïdaux, de nature type protéine à haut poids moléculaire, présentent les performances de filtration les plus faibles et les dépôts formés sont très compressibles. Les fractions de substances humiques ne conduisent pas à des colmatages important à court terme mais peuvent influencer le colmatage irréversible comme discuté dans le chapitre II-section II.1.1.

Durant la thèse de G. Collet (2013), nous nous sommes intéressés à l'étude des mécanismes de colmatage résultant de la filtration de particules d'argile et de matières organiques. Différentes fractions de matières organiques ont été filtrées en présence d'argiles de deux types : smectite et kaolinite. Ces deux argiles présentent des propriétés différentes, la smectite est considérée comme une argile gonflante pouvant mener à des gels en surface des membranes lors de la filtration. La kaolinite va plutôt se comporter comme des particules discrètes et conduira à des dépôts poreux n'impliquant que très peu de chute de flux de perméat.

Dans la littérature, deux mécanismes sont communément observés lors de la filtration de suspensions mixtes. Le premier scénario est une amélioration des performances de filtration due à la présence des particules qui vont permettre de structurer le dépôt de MO. Le deuxième scénario est lié à une aggravation du colmatage, appelé effet de synergie. Très peu d'étude porte sur l'a compréhension de ce mécanisme de synergie.

A titre d'exemple, le comportement en filtration des suspensions mixtes composées de substances humiques (2 mg/L) et de Kaolinite (100 mg/L) a été étudié sur des membranes en PES ($d_p = 10$ nm). La figure II.16-a montre les chutes de flux observées en fonction du volume filtré et de la pression transmembranaire (variant de 0,5 à 1,5 bars). Comme montré, la chute de flux à 0,5 bars en présence de particules de Kaolinite est supérieure à celle obtenue pour les substances humiques seules, pour un même volume filtré. Cependant, lorsque la PTM augmente, les chutes de flux sont plus importantes mais tendent vers une valeur identique à celle prédite par la contribution des deux composés (filtrés indépendamment). Par exemple, à 0,5 bar la kaolinite

n'engendre aucune chute de flux et les substances humiques conduisent à 25 % de chute de flux pour un volume filtré de $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2$. La filtration de la suspension mixte (particule + kaolinite) implique une chute de flux d'environ 38 % pour un même volume filtré. Cette différence de résistance membrane est appelée dans la littérature « effet de synergie » et a été expliquée par une possible déstabilisation des particules d'argiles par la présence des matières organiques. Cependant, aucune preuve expérimentale de ce phénomène n'a été apportée par les auteurs (Jerman et al. 2007, 2008).

Les travaux menés pendant la thèse de G.Collet (2013) ont permis de développer un modèle phénoménologique permettant de décrire cet « effet de synergie ». Ce modèle, décrit par l'équation 3, prend en compte la modification du phénomène de blocage des pores dans les premiers instants de la filtration par la formation du dépôt de particules. Comme schématisé sur la figure II.16-b, la concentration de MO arrivant à la surface de la membrane va diminuer en fonction du temps de filtration et de l'épaisseur de dépôt de particule.

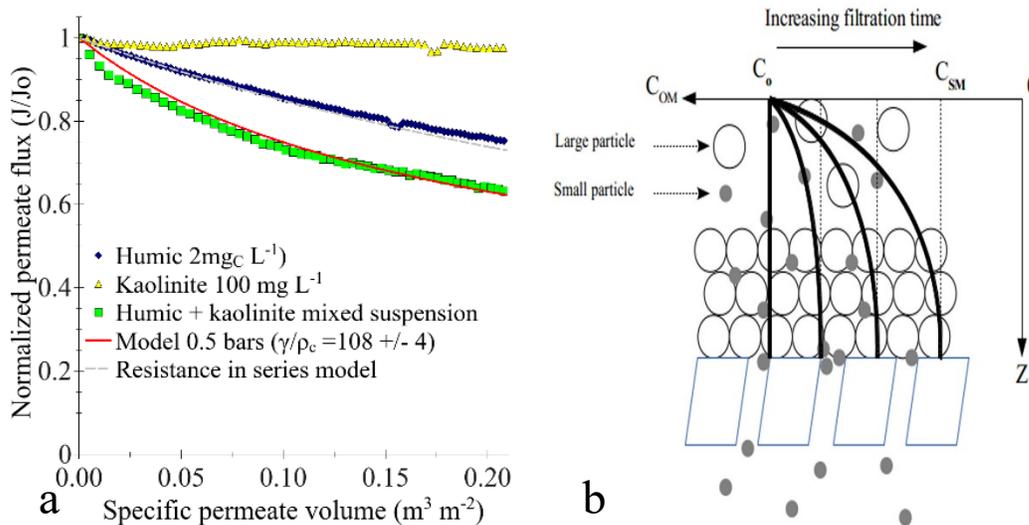


Figure II.16: (a) Chute de flux de perméat normalisée en fonction du volume filtré spécifique à 0,5 bars pour une suspension de kaolinite (100 mg/L), de substance humiques ($2 \text{ mg}_C/\text{L}$) et d'une suspension mixtes (Kaolinite + HA) aux mêmes concentrations. (b) Représentation schématique des concentrations de MO arrivant à la membrane lors de la filtration de suspensions mixtes de MO et de particules. C_0 :

Représente la concentration en MO initiale et dans le cœur de la suspension. CSM est la concentration responsable du blocage des pores de la membrane durant la filtration.

Les composés arrivant à la surface de la membrane sont alors captés par le dépôt de particules en cours de formation. Ce modèle initialement développé par Kuberkar et al. (2000) a été adapté à notre cas d'étude.

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{\frac{1}{1 - \frac{\alpha \cdot C_{OM} \cdot \rho_{cake}}{C_{part} \cdot \gamma} \left(1 - \exp\left(\frac{-\gamma \cdot C_{part} \cdot V}{\rho_{cake}}\right)\right)} + \frac{R_{OM}}{R_{mem}} \cdot C_{OM} \cdot V + \frac{R_{part}}{R_{mem}} \cdot C_{part} \cdot V} \quad \text{Eq.3}$$

Avec J/J_0 le flux de perméat normalisé par rapport au flux initial (%). α : le paramètre de blocage de pore (en m^2/kg) calculé pour les premiers instants de la filtration (volume filtré $< 0.05 m^3/m^2$). C_{OM} et C_{part} , respectivement la concentration en MO et en particules en $kg m^{-3}$. V le volume filtré spécifique en $m^3 m^{-2}$. R_{OM} , R_{part} respectivement la résistance hydraulique spécifique du dépôt de MO, de particules en $m kg^{-1}$, calculé à partir des filtrations des suspensions prises indépendamment en $m kg^{-1}$. R_{mem} la résistance hydraulique de la membrane vierge (en m^{-1}). γ est la probabilité de capture des MO (en m^{-1}) par le dépôt de particules et ρ_c est la masse volumique du dépôt de particules ($kg m^{-3}$).

Ce modèle est, comme on peut le voir, basé sur le modèle des résistances en série en ajoutant un nouveau terme lié aux blocages des pores. Un nouveau paramètre représente (γ exprimé en m^{-1}) la capacité du dépôt à capter les MO arrivant au voisinage de la membrane.

La principale hypothèse du modèle réside dans le fait que la totalité des MO arrivant à la membrane participe à la fois à la formation d'un dépôt et au blocage des pores. Cependant, il permet une première approche visant à quantifier et prédire les effets de synergie observés durant la filtration de suspensions complexes.

L'application de ce modèle sur les chutes de flux représentées sur la figure II.17-a, montre une excellente description des données expérimentales. Le modèle retourne une valeur de γ/ρ_c respectivement de 108 ± 4 , 104 ± 1 et $151 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ pour des PTM respectivement égales à 0,5 ; 1 et 1,5bars.

Ces résultats montrent que lorsque la PTM augmente le paramètre γ/ρ_c augmente et l'effet de synergie diminue. En effet, le dépôt de Kaolinite étant légèrement compressible à 1,5 bars la probabilité de capture des MO est plus grande, ce qui a pour conséquence de faire tendre le modèle vers le modèle de résistance en série. Par la suite, ce modèle a été employé dans la description de différentes données publiées dans la littérature. Les résultats sont présentés sur les figures II.17-b.

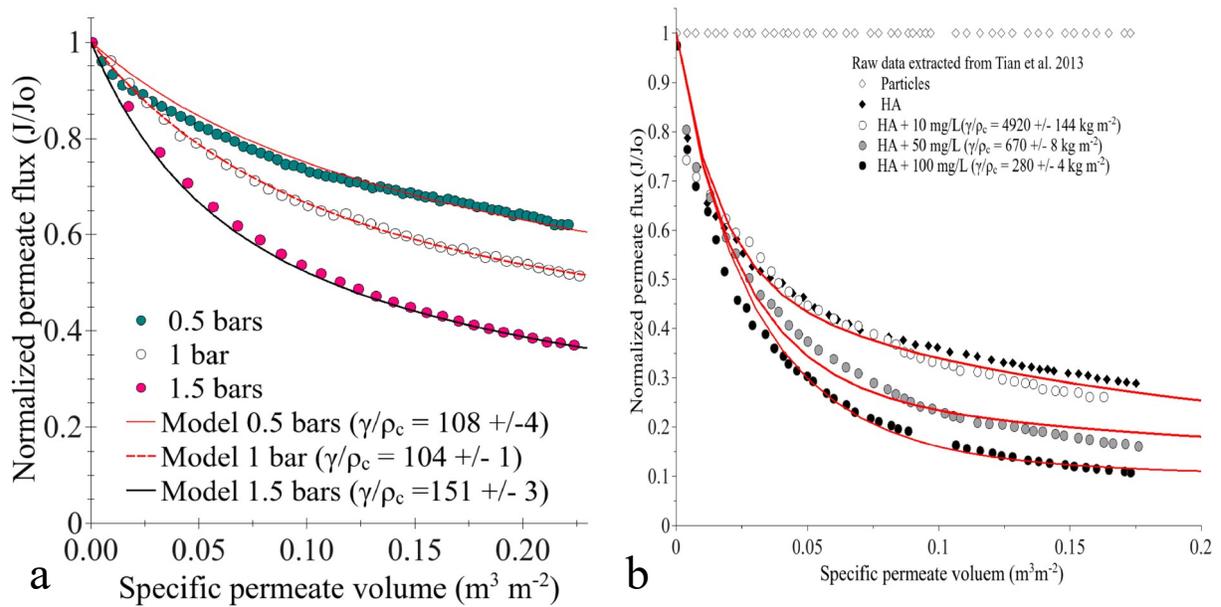


Figure II.17 : (a) Flux de perméat normalisé en fonction du volume filtré spécifique ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2}$) pour des substances humiques (2 mgC L^{-1}) filtrées en présence de Kaolinite (100 mg L^{-1}). Membrane en PES ($d_p=10 \text{ nm}$). (b) Chute de flux normalisée en fonction du volume filtré spécifique ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2}$) pour une suspension mixte composée de substances humiques ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$) et de particules de SiO₂ (10, 50, 100 mg L^{-1}). Données extraites de Tian et al. 2013.

Comme le montre les résultats de Tian et al. 2013, la filtration de particules de SiO_2 , n'engendre aucun colmatage quelque soit la masse déposée. Par ailleurs, la filtration de substances humiques implique une chute de flux d'environ 70 % dans les conditions testées pour un volume filtré de $0.15 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$. La filtration de suspension mixte présentant des concentrations en particules croissantes montre une augmentation de la chute de flux et donc des effets de synergie sur le colmatage. L'application du modèle développé (Eq.3) à ces données expérimentales permet une bonne description des données expérimentales et montre que le paramètre γ/ρ_c a tendance à diminuer avec une augmentation de la concentration en particules. La diminution du paramètre γ/ρ_c est liée à une diminution du paramètre γ puisque la masse volumique du dépôt de particules peut être considérée comme constante (la filtration est effectuée à pression constante). Ainsi, il apparaît que le dépôt de particules présente une plus faible probabilité de capture des MO à forte concentration en SiO_2 conduisant à un effet de synergie plus important. La plus faible probabilité de capture des MO par le dépôt de particule formé à forte concentration peut provenir d'une épaisseur plus importante de la couche en cours de formation. Très peu de MO sont alors capturées par rapport aux nombres de particules déposées pour un même volume filtré dV .

Par ailleurs, il est important de noter la forte dépendance du paramètre γ/ρ_c avec le ratio $\alpha C_{\text{OM}}/C_{\text{part}}$. En effet, l'application du modèle à différentes conditions de filtration montre qu'une faible valeur du ratio $\alpha C_{\text{OM}}/C_{\text{part}}$ conduit à un fort effet de synergie. Ainsi, la connaissance du rapport des concentrations des solubles par rapport aux particules peut permettre de prédire si une forte dégradation des performances de filtration va avoir lieu pendant la filtration.

II.1.2 Approche multifactorielle du colmatage membranaire : Influence de la conduite du procédé.

Hormis l'impact des matières organiques sur les performances de filtration, le colmatage est un phénomène multifactoriel. Il est influencé par les propriétés des membranes (matériaux,

formulation, charge de surface, rugosité...) et des suspensions et prétraitements utilisés sur site de production/traitement d'eaux.

Durant la thèse d'A. Touffet, nous avons pu réaliser l'autopsie d'un module d'ultrafiltration (Hydranautics, USA) provenant de l'usine de L'Haye les roses (Val-de-Marne ,France) et ayant fonctionné 5 ans. Les fibres récupérées du module usine ont été ouvertes de façon longitudinale. La photographie de la Figure II.18-a montre que la surface interne des membranes présente un dépôt de couleur noire qui s'explique par la présence de charbon actif en poudre (CAP). L'imagerie MEB de la membrane neuve montre la porosité de la surface interne (Figure II.18-b) alors que les images de la membrane usagée présentent une surface entièrement recouverte par un film composé de matière organique, de chlorure ferrique et des particules de CAP de quelques dizaines de μm (Figure II.18-c).

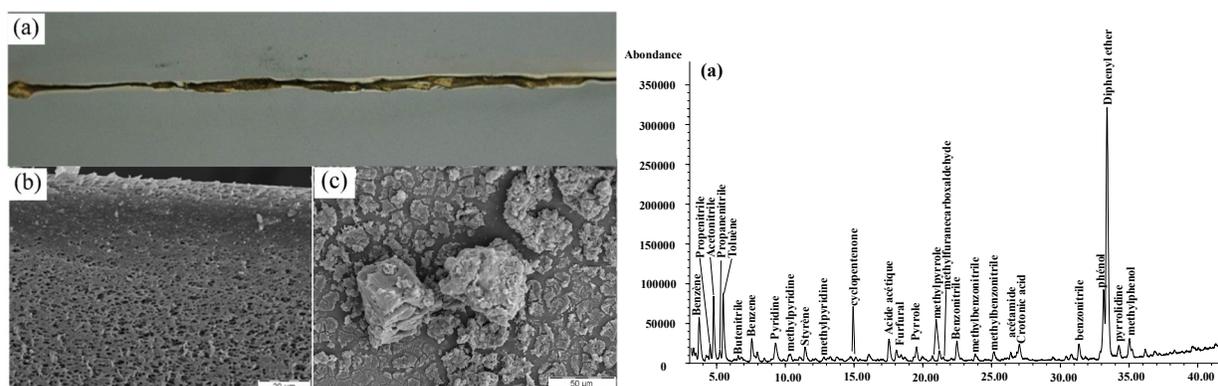


Figure II.18 : (a) Photographie d'une fibre creuse découpée provenant d'un module usagé de l'Haye les roses. (b) Image MEB d'une membrane neuve (c) Image MEB de la membrane usagée. (d) Pyrochromatogramme du dépôt des membranes usagées.

La fraction organique du dépôt a été caractérisée par pyrolyse/GC/MS. La Figure II.18-d présente le pyrochromatogramme du dépôt issu de la membrane usagée. Le pic majoritaire correspond au diphenyl-ether, identifié également dans le pyrochromatogramme de la membrane neuve et associé au polyethersulfone (PES). Lors de l'extraction du dépôt par ultrasons, des parties de membranes ont pu être récupérées ce qui expliquerait la présence de ce fragment dans

le dépôt. Un pic de faible intensité de pyrrolidinone, molécule associée au PVP de la membrane neuve est également observée à 34,3 minutes. La présence de polyvinyl-Pyrrolidone (PVP) dans le dépôt pourrait s'expliquer, comme pour le diphényl-éther, par l'effet du traitement aux ultrasons bien que cette molécule n'ait pas été observée lors de la pyrolyse de la membrane usagée. Les résultats montrent également la présence de structures nitriles en début de pyrochromatogramme ainsi que de méthylbenzonnitrile vers 25 minutes. Ces structures sont rarement rencontrées dans les pyrochromatogrammes des matières organiques naturelles (Bruchet et al., 1990 ; Biber et al., 1996). Ces résultats montrent une présence significative dans le dépôt du polymère floculant utilisé dans les étapes de prétraitements par coagulation-floculation de l'eau sur l'usine de l'Haÿe les roses.

Les autres structures identifiées dans le pyrochromatogramme sont plus classiques d'une pyrolyse de matières organiques naturelles. Les fragments type benzène et alkylbenzènes constituent le squelette des substances humiques. Les composés comme le phénol et le méthylphénol sont associés aux composés polyhydroxyaromatiques des résidus de la lignine, qui constituent également les acides humiques et fulviques. Ces deux familles sont faiblement retrouvées dans le dépôt par rapport aux structures de type pyridine, styrène, pyrrole et méthylpyrrole associées au matériel protéique et aux structures de type cyclopenténone et furfural associées au matériel polysaccharidique (Leenheer & Croué, 2003 ; Leenheer & Rostad, 2004). Les composés retrouvés dans le dépôt sont proches des fragments analysés pour des colloïdes issus de MO prélevées dans des eaux de surface (Fig. II.11 & II.12, section II.1.1.2.1).

Les membranes autopsiées ont également été caractérisées par ATR-FTIR et les résultats ont été confrontés aux spectres obtenus sur une membrane neuve. Les résultats sont reportés dans la figure II.19 et montrent qu'après 5 ans d'utilisation les bandes du spectre infrarouge sont similaires à celles d'une membrane neuve. Cependant, on peut observer l'absence d'une bande à 1650 cm^{-1} sur la membrane usée. Cette bande attribuée à la liaison $\nu(\text{C}=\text{O})$ présente dans la poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) du matériau membranaire.

La disparition de cette bande est liée aux nombreux rétrolavages au chlore réalisés en exploitation. De nombreuses études ont montré l'action de l'hypochlorite de sodium sur la PVP des matériaux membranaires [Causserand et al. 2008].

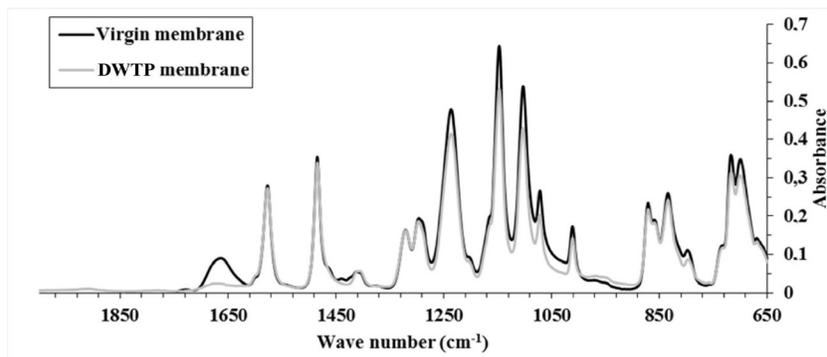


Figure II.19: Spectres ATR-FTIR obtenus sur une membrane neuve et usagée de l'usine de l'Haye les roses.

Suivant le pH et les espèces métalliques en présence, différents mécanismes réactionnels de l'action du chlore sur la PVP des membranes ont été proposés. L'élucidation de ces mécanismes d'oxydation a fait l'objet d'une thèse que j'ai co-encadré avec le Pr. Gallard en collaboration avec Eaux de Paris (Thèse J. Chokki, 2016-2019). Nous avons ainsi pu démontrer que les cinétiques d'oxydation de la PVP dans les membranes fibres creuses sont régio-selectives présentant une réaction d'ordre 1 pour les faibles doses d'exposition correspondant à la dégradation des zones les plus accessibles. La conséquence est une augmentation rapide des perméabilités des membranes ralentissant ensuite pour des doses d'exposition plus fortes [A26].

La figure II.20, regroupe les performances de filtrations obtenues sur membranes neuves et sur les membranes prélevées sur le module usine pour différentes suspensions constituées des réactifs utilisés dans l'étape de prétraitement de l'usine de l'Haye les roses. Les filtrations ont été effectuées par cycle de filtration à 96 l/h/m² pendant 20 minutes entrecoupé d'un rétrolavage au perméat pendant 1 min à 92 l/h/m². Le paramètre IFR (irreversible fouling rate) représente la variation du colmatage irréversible durant la filtration et le paramètre CFV (critical filtered volume) représente le volume filtré à partir duquel le colmatage devient irréversible (cf. section II.1.1.1). Comme on peut le voir sur la figure II.20 (gauche), les membranes neuves ne

sont que très peu impactées par les réactifs employés dans l'étape de coagulation/floculation/adsorption de l'usine. La suspension conduisant au plus fort colmatage pour ces membranes est une suspension de polymère floculant (AN905) à 1 mg/L.

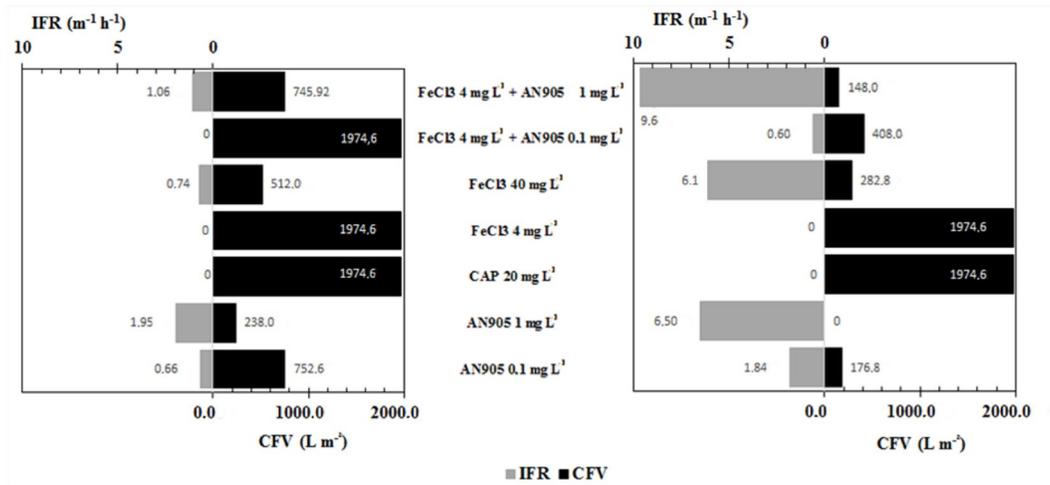


Figure II.20 : Vitesse de colmatage irréversible (IFR) et volume filtré critique (CFV) obtenus sur une membrane neuve (gauche) et usagée (droite) durant la filtration de différentes suspensions de réactifs utilisés dans l'usine de l'Haye les roses.

A l'inverse, on peut voir que les membranes usagées sont beaucoup plus sensibles (figure II.20-droite). Les conditions les plus défavorables sont observées lors de la filtration d'une suspension de FeCl₃ 4mg/L + AN905 1mg/L conduisant respectivement à un IFR et CFV de 9.6 m⁻¹h⁻¹ et 148 L m⁻².

II.1.3 Conclusions et perspectives sur l'axe I

Les travaux réalisés dans cet axe de recherche permettent d'apporter de nombreuses informations sur le phénomène de colmatage à différentes échelles. Les résultats générés dans ces études démontrent que les espèces les plus problématiques durant les étapes de séparation liquide/solide par membranes sont les composés macromoléculaires de type protéinique/polysaccharide. Ces composés peuvent être considérés comme des dérivés de protéines ou des tanins suivant leur origine (respectivement eaux usées ou eaux potables). Il a été montré que dans certaines conditions la présence de particules colloïdales peut conduire à un colmatage exacerbé du fait d'une modification des mécanismes de colmatage. Un modèle phénoménologique décrivant la capture des composés colmatants par un dépôt de particule en cours de formation sur la membrane a pu être développé.

A l'échelle plus globale, il a été montré que les variations saisonnières des ressources en eaux ainsi que la conduite du procédé, pouvaient fortement influencer les performances de filtration. Nous avons pu montrer que dans les eaux karstiques le niveau de précipitation avait un fort impact sur les MO, spécifiquement les substances humiques, ce qui conduit à une augmentation du colmatage irréversible. Lors d'importants épisodes pluvieux, l'augmentation couplée de la concentration des substances protéiniques et humiques aggrave fortement le colmatage. De plus, il a été montré que les lavages chimiques permettant de réduire ce colmatage irréversible conduit inévitablement à une modification du matériau membranaire (oxydation de la PVP), ce qui implique une sensibilité accrue des membranes vis-à-vis du colmatage irréversible.

Les perspectives de ces travaux vont porter notamment sur l'élucidation des mécanismes réactionnels d'oxydation du PVP par le chlore. Les mécanismes faisant intervenir des radicaux hydroxyles, introduits par Weink et al. 1995, semblent très peu probables en milieu liquide. Le challenge porte donc sur la quantification des éventuels radicaux formés durant la chloration des membranes dans les polymères organiques. Parallèlement, la description des mécanismes de colmatage à l'échelle nanométrique sera menée en utilisant la microscopie à force atomique en

milieu liquide. Cet outil en cours de développement dans l'équipe permettra de suivre les interactions physico-chimiques entre les MOs et les membranes durant la filtration.

Listes de mes références bibliographiques et thèses co-encadrées dans cet axe:

Filloux E., Teychene B., Tazi-Pain A., Croué J.P. Ultrafiltration of biologically treated domestic wastewater: How membrane properties influence performance. *Separation and Purification Technology* 134 (2014) 178-186.

Touffet A., Baron J., Welte B., Joyeux M., Teychene B., Gallard H. Impact of pretreatment conditions and chemical ageing on ultrafiltration membrane performances. Diagnostic of a coagulation/adsorption/filtration process. *Journal of Membrane Science* 489 (2015) 284-291.

Teychene B., Collet G., Gallard H. Modeling of combined particles and natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 505 (2016) 185-193.

Collard M., Teychené B., Lemée L.*, Improved quantitative analysis of molecular constituents of wastewater sludge pellets using double-shot thermochemolysis-GCMS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 114, (2015) 265-272. IF2015: 3.564

Collard M., Teychene B., Lemée L.*, Comparison of three different wastewater sludge and their respective drying processes: Solar, thermal and reed beds – Impact on organic matter characteristics. *Journal of Environmental Management* (2016).

Teychene B.*, Touffet A., Baron J., Welte B., Joyeux M., Gallard H., Predicting of ultrafiltration performances by advanced data analysis, *Water Research*, (2017), 129, 365-374 IF2016: 6.942.

Jacquin C., Teychene B., Lemee L., Lesage G., Heran M.*, Characteristics and fouling behaviors of Dissolved Organic Matter fractions in a full-scale submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment, *Biochemical Engineering Journal*, (2018), 132, 169-181. IF2016: 2.892.

Leo Antonio Gutierrez*, Alexander Keucken, Cyril Aubry, Noor Zaouri, Benoit Teychene, Jean-Phillipe Croué. Impact of operation conditions, foulant adsorption, and chemical cleaning on the nanomechanical properties of ultrafiltration hollow fiber membranes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 549, 34-42, 2018. IF2016: 2.714.

Thèses :

Gaëlle Collet : « Étude et Modélisation du colmatage de membranes d'ultrafiltration par des suspensions de matières organiques et de particules minérales » soutenue le 18 décembre 2013 à l'Université de Poitiers. Financement Région Poitou Charentes. *Directeur H.Gallard*. Co-Directeur de thèse (encadrement à 50 %).

Arnaud Touffet « Étude des performances d'unités d'ultrafiltration : impact de la qualité de la ressource, des prétraitements et des lavages chimiques » soutenue le 3 avril 2014 à l'Université de Poitiers, Financement Eaux de Paris. *Directeur H.Gallard*. Co-Directeur de thèse (encadrement à 50 %).

Marie Collard « Étude de la matière organique de boues de Station d'Épuration - Influence de différents procédés de traitement des boues » Soutenue le 26 octobre 2015 à l'Université de Poitiers, Financement MESR. *Directeur L.Lemee*. Co-directeur de thèse (encadrement à 50 %).

Jeannette Chokki, « Vulnérabilité du procédé Cristal® vis-à-vis de vieillissement membranaire et des micropolluant organique polaire », (2016-2019). *Directeur H.Gallard*. Co-directeur de thèse (encadrement à 50 %).

II.2. Axe II : Contrôle des performances de filtration & apport des nanotechnologies.

Les connaissances approfondies, sur les matrices complexes en traitement des eaux et leurs conséquences sur les performances de filtration des membranes, sont employées dans cet axe afin de développer des prétraitements, des couplages d'opération ou des matériaux membranaires innovants permettant de limiter les effets du colmatage.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'action de procédé d'oxydation avancée sur les MOs en vue de réduire leurs effets sur les performances de filtration dans une application de réutilisation des eaux usées. Conjointement, je m'intéresse depuis 2012 à l'apport des nanomatériaux sur les procédés membranaires dans l'objectif d'obtenir des matériaux membranaires robustes et polyvalents, présentant des propriétés modulables suivant l'application recherchée. Ces recherches sont menées en collaboration avec des partenaires internationaux (Johns Hopkins University et Beijing Normal University, KIT) ainsi qu'avec des collègues de l'IC2MP travaillant en électrocatalyse et catalyse hétérogène.

II.2.1. Couplage d'opération unitaire

Afin de lutter contre le colmatage membranaire, des prétraitements permettant de changer les propriétés des fluides à filtrer peuvent être employés (oxydation, coagulation, adsorption). Parmi les différentes opérations unitaires disponibles, les procédés d'oxydation avancée (POA) semblent les plus prometteurs. Depuis plusieurs années, l'action des POA sur les matières organiques a été étudiée intensivement par la communauté scientifique ((Fujishima, 1971; Glaze et al., 1987, 1992; Legrini et al., 1993; Fukushima et al., 2001; Thomson et al., 2002; Suty et al., 2004). L'objectif des recherches menées dans cet axe est de mieux appréhender les mécanismes radicalaires pouvant modifier les composés principalement colmatant et d'identifier l'impact sur les performances du procédé de séparation. Les espèces radicales générées par ces procédés (principalement OH°) présentent des constantes de vitesse de réaction avec des espèces organiques de l'ordre de 10^8 - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Parsons, 2004). Ces constantes de vitesses sont de

plusieurs ordres de magnitude comparées à celles observées pour l'ozone. L'action des radicaux hydroxyles sur les MOs peut se dérouler de trois façon distinctes : (i) L'addition des radicaux OH° sur des doubles liaisons carbonées, (ii) la substitution avec un atome d'hydrogène pouvant conduire à une recombinaison de la MO, (iii) l'échange d'un électron de la MO avec le radical OH° .

L'efficacité des POA sur la MO (paramètre SUVA et COT) a été largement démontrée dans la littérature. Ils peuvent donc être employés en prétraitement ou couplés à une étape de séparation membranaire en vue de réduire le colmatage membranaire. A titre d'exemple, nous avons pu étudier l'influence de l'irradiation, par accélérateur d'électron, d'un effluent secondaire sur les performances de filtration de membrane d'ultrafiltration et d'osmose inverse. L'utilisation d'électron à haute énergie permet la création, au sein du fluide, de différentes espèces radicales dont les radicaux OH° .

Dans l'étude présentée ici, un effluent secondaire (provenant de la STEP de La Folie, Poitiers) a été irradié à deux doses égales à 1 et 5 kGy (i.e : 1 Gy = 1 J/kg). Les modifications engendrées par l'irradiation ont été suivies par les paramètres classiques incluant : le COT, l'absorbance UV, l'émission de fluorescence, la turbidité et des analyses par chromatographie d'exclusion stérique. Comme indiqué dans le tableau 3, l'irradiation ne modifie pas significativement les valeurs de COT, de turbidité. On peut tout de même observer que les valeurs les plus faibles sont observées pour la dose de radiation la plus élevée testée (5 kGy). De plus, le paramètre SUVA diminue passant respectivement de 2,6 à 2,1 $\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$ pour une dose 0 et 5 kGy. Cette observation peut être mise en relation avec la diminution du caractère aromatique des matières organiques lors du procédé d'oxydation. Les radicaux OH° s'ajoute sur la MO au niveau des doubles liaisons carbonées ou des cycles aromatiques réduisant ainsi le caractère hydrophobe des MOs.

De la même manière, les résultats des analyses par chromatographie d'exclusion stérique représentées sur la figure II.21-A montrent une extinction des signaux de fluorescence des MO relatif aux pics des substances de type protéinique. En effet, quels que soient les poids moléculaires des MOs considérées, l'intensité des bandes chromatographiques obtenues est d'autant plus réduite que la dose d'irradiation est grande. Ces résultats démontrent que l'action

des radicaux hydroxyles modifie les structures aromatiques des fluorophores de type tryptophane sans conduire à une minéralisation des MOs.

Tableau II.2 : TOC, Abs UV254, SUVA et turbidité de l'effluent secondaire brut (0 Gy) et irradié à 1 et 5 kGy.

	TOC (mg.L-1) ± 0.2	UV-254nm (cm-1)	SUVA (L mg-1 m-1)	Turbidity (NTU)
0 Gy	6.9	0.18	2.6	2.2
1 kGy	7.2	0.15	2.08	1.6
5 kGy	6.6	0.14	2.12	1.4

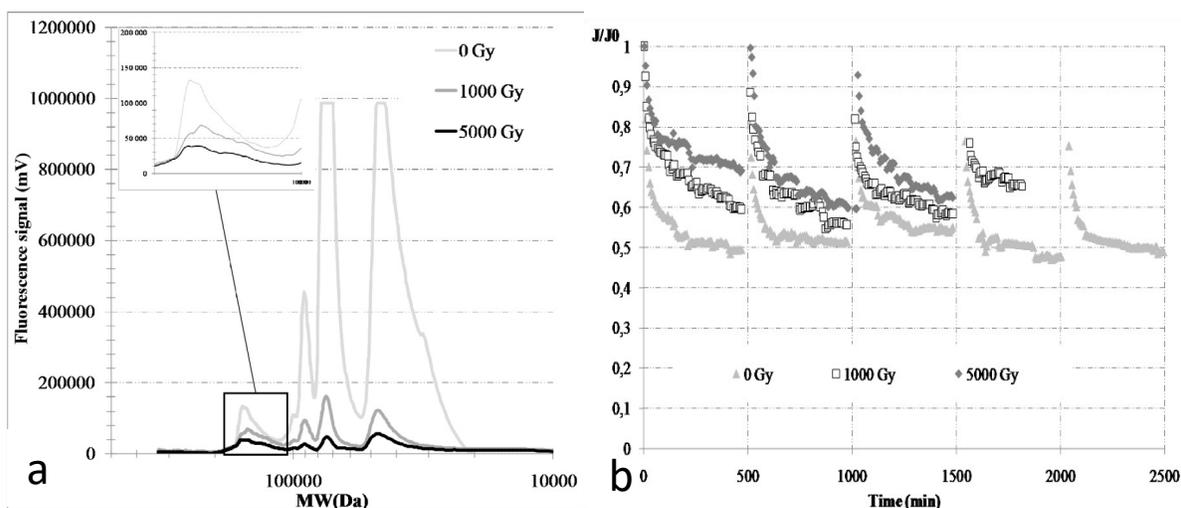


Figure II.21 : (A) HPSEC-Fluo (Ex /Em) de l'effluent secondaire brut ou irradié. (B) Chute de flux de perméat normalisé en filtration tangentielle à 0,2 bars (vitesse tangentielle $0,4 \text{ m s}^{-1}$, $T : 20^\circ\text{C}$). Les filtrations ont été stoppées lorsque 20 L de perméat ont été récoltés.

Les chutes de flux de perméat obtenues sur des membranes d'UF ($0,1 \mu\text{m}$) en mode tangentiel ($0,4 \text{ m s}^{-1}$) à pression constante (0,2 bars) sont reportées sur la figure II.21-B. Les expériences de

filtration ont été stoppées lorsque 20 L de perméat ont été récoltés. Comme le montre la figure 21-B, l'obtention de 20 L de perméat a pris respectivement pour l'effluent secondaire brut et irradié à 1 et 5 kGy, 48 h, 30 h et 25 h. L'énergie consommée par la filtration est donc réduite respectivement de 27% et 41 % pour une irradiation de 1 et 5 kGy par rapport à l'effluent secondaire brut. Ainsi, la destruction des doubles liaisons carbonées et la modification des fluorophores de type tryptophane rendant les molécules plus hydrophiles conduit à une résistance hydraulique des dépôts colmatant plus faible et par conséquent à de meilleures performances de filtration (i.e : chute de flux plus faible et meilleure rétention en carbone organique, résultats non montrés).

Afin de compléter cette étude, une analyse des consommations énergétiques du procédé d'oxydation avancée couplé à la filtration membranaire a été réalisée. L'énergie ainsi consommée durant l'étape d'UF sur l'effluent secondaire brut était de 1345 Wh m^{-3} alors que le couplage UF + irradiation conduit à respectivement 1382 et 2392 Wh m^{-3} pour les fluides irradiés à 1 et 5 kGy. Par conséquent, l'irradiation à faible dose n'influence pas la consommation énergétique globale et est suffisante pour augmenter les performances de filtration ainsi que la qualité du perméat produit. En conclusion, même si l'utilisation de l'accélérateur d'électron en prétraitement d'une étape membranaire semble à l'heure actuelle compliquée à mettre en œuvre, cet outil permet de facilement contrôler la génération de radicaux hydroxyles au sein des fluides ce qui facilite les études énergétiques (en s'affranchissant notamment des phénomènes de transfert gaz-liquide pouvant intervenir en ozonation).

II.2.2. Modification des membranes

II.2.2.1. Modification de la chimie de surface des membranes

Comme présenté précédemment l'accélérateur d'électron peut être un outil pertinent de compréhension des mécanismes d'oxydation des MOs et par conséquent du colmatage membranaire. Une autre approche développée dans mes recherches concerne la modification des membranes *via* l'irradiation par accélérateur d'électron ou plasma non thermique. Les méthodes développées permettent de greffer des molécules d'intérêt sur des membranes polymères. Les membranes polymères irradiées par accélérateur d'électron sont alors modifiées par des mécanismes de greffage, scission ou réticulation (figure II.22).

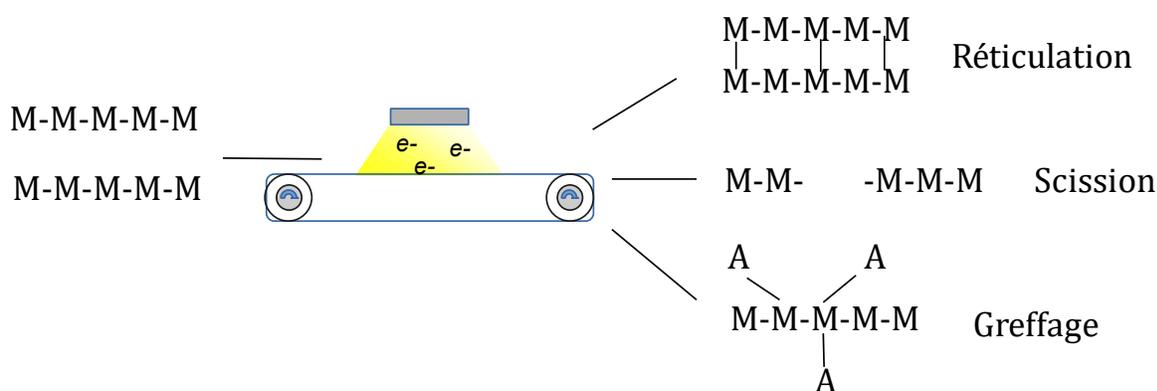


Figure II.22 : Processus d'irradiation de polymère organique

Un greffage par irradiation peut être mené de manière simultanée ou en amont du greffage. Dans une étude récente, nous avons pu étudier le greffage de zwitterions par irradiation simultanée sur membranes en PVDF et PP. Pour cela, trois zwitterions comportant chacun une fonction azotée (Phosphocholine chloride calcium salt tetrahydrate, L-Cysteine, 2-(Diméthylamino)ethyl methacrylate) ont été choisis. Les membranes ont été préalablement immergées pendant 24 h dans une solution contenant un zwitterion à 0,1 %m. L'irradiation a été ensuite réalisée à 10 kGy sous atmosphère inerte (Azote) après un séchage léger des membranes.

L'action de l'irradiation a été suivie en termes de morphologie de surface (image AFM), fonction de surface (XRD et FTIR) et propriétés thermiques (ATD/ATG). Les performances de filtration ont été évaluées à l'aide de tests de filtration standard sur cellule Amicon à 0,5 bars (20°C) en utilisant une solution d'alginate à 5 mg L⁻¹.

A titre d'exemple les résultats concernant la membrane vierge et irradiée à 10 kGy en présence de Cystéine sont présentés sur les figures II.23 et II.24. Comme indiqué sur la figure II.23-a, les membranes vierges en PVDF comportent de nombreux pores ($d_{\text{pore}} : 0,23 \pm 7\% \mu\text{m}$) et présentent une rugosité de 0,136 μm (Rq). Le spectre infrarouge révèle une empreinte classique de PVDF ainsi que la présence de PVP dans le matériau membranaire (fig. II.23-c pic à 1650 cm⁻¹). Par ailleurs, on peut voir que l'action de l'irradiation à 10 kGy en présence de Cystéine modifie la morphologie de surface des membranes, en diminuant la taille des pores ($d_{\text{pore}} : 0,17 \pm 5\% \mu\text{m}$) et la rugosité (0,071 μm) par rapport au matériau initial (fig. II.23-b).

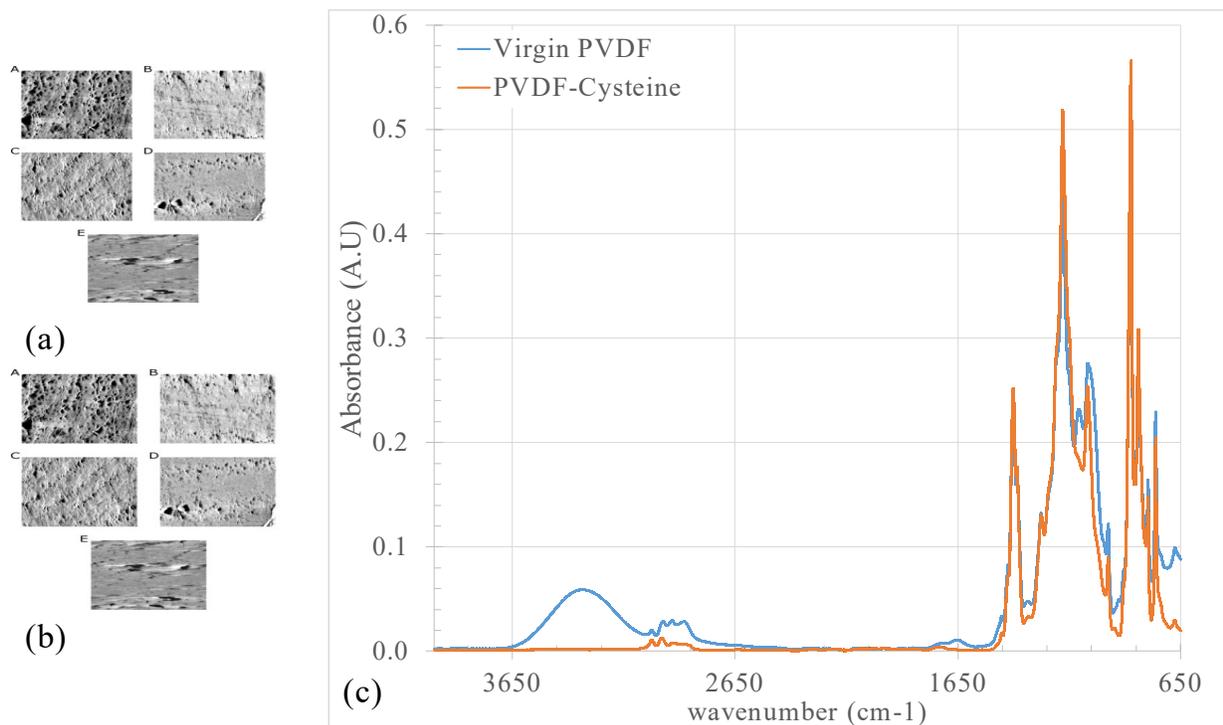


Figure II.23 : Image de phase (échelle 5x5 μm) de la surface membranaire d'une membrane PVDF (a) et PVDF irradiée en présence de Cystéine (b). Spectre FTIR d'une membrane PVDF vierge et irradiée en présence de cystéine (c).

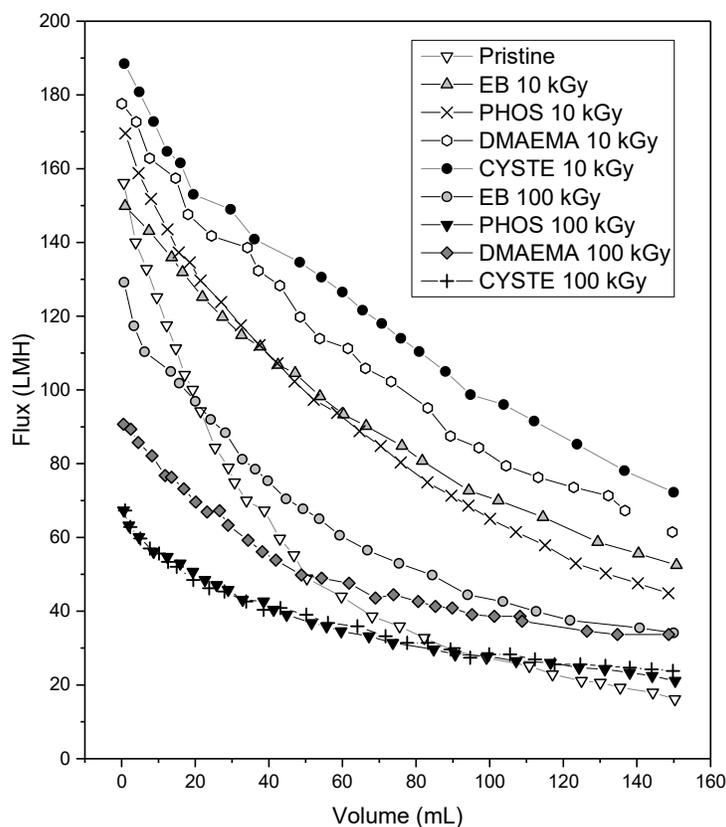


Figure II.24: Flux de perméat en fonction du volume filtré sur la membrane vierge en PVDF et les membranes irradiées uniquement (EB10 ou EB100) et en présence des zwitterions à deux doses d'irradiation 10 & 100 kGy. Filtration frontale à pression constante (0,5 bars) d'une suspension d'alginate (5 mg L⁻¹).

La spectroscopie infrarouge révèle que le pic à 1650 cm⁻¹, correspondant à la PVP, a disparu sous l'effet de l'irradiation. Cette observation souligne la forte sensibilité de la PVP aux réactions d'oxydation (cf Chapitre II section II.1.2). Cependant une analyse plus approfondie du spectre infrarouge ne permet pas de clairement montré le greffage de la cystéine sur/dans le PVDF, reflétant la faible quantité de fonction greffée durant l'irradiation. Les performances de filtration des membranes sont reportées dans la figure II.24. On peut voir que la solution d'alginate conduit à une chute de flux de 90 % ($J_0 = 156 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) avec une rétention en carbone de 60 %. Les membranes irradiées sous 10 kGy présentent toutes des flux initiaux supérieurs et un

colmatage plus faible par rapport à la membrane vierge (exemple : cystéine $J_0 = 188 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, chute de flux 62 %, rétention 60 %). Parmi les conditions testées l'irradiation à 10 kGy en présence de Cystéine conduit aux meilleures performances de filtration.

En conclusion, ces deux études montrent que l'accélérateur d'électron peut être un outil pertinent pour la compréhension des mécanismes de colmatage des membranes :

- D'une part l'utilisation de l'accélérateur d'électron sur les suspensions à filtrer peut apporter une meilleure compréhension des interactions entre les MOs et les membranes en modifiant notamment le caractère hydrophobe des MOs.
- D'autre part, en irradiant les matériaux membranaires, il est alors possible de modifier la chimie et la morphologie de surface conduisant ainsi à un changement des interactions entre les MO et le polymère membranaire.

Plus particulièrement, ces deux études soulignent le fort impact des interactions hydrophobes au voisinage des membranes lors de la filtration de suspensions complexes.

II.2.3. Apport des nanotechnologies

Les études présentées précédemment soulignent le fort impact du caractère hydrophobe des matières organiques ainsi que l'influence des interactions entre les composés particulaires et solubles prenant lieu au sein des dépôts au voisinage des membranes.

Ces deux observations ont conduit au développement de dépôt maîtrisé comportant des particules très hydrophobes afin de contrôler l'action des MOs sur les matériaux membranaires. De nombreuses études ont démontré que l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) permet de fortement réduire le colmatage membranaire [Ihsanullah et al. 2016]. Ces travaux visent dans la plupart des cas à créer une pré-couche de NTC (appelé communément « Buckypaper ») sur des membranes planes afin d'améliorer les performances de filtration en limitant la déposition des MOs et en structurant les dépôts de filtration. Malgré les bonnes performances observées, ces couches présentent de mauvaise stabilité structurelle vis-à-vis des stress hydrauliques rencontrés en filtration (rétrolavage, relaxation). Ainsi lors d'un séjour réalisé à l'Université de John Hopkins (Baltimore, USA), nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la tenue hydraulique des dépôts de NTC utilisés en filtration. L'idée originale a consisté à créer ces pré-couches de NTC sur la surface interne de membranes fibres creuses (Figure II.25). Les couches de NTC prennent alors une géométrie cylindrique permettant de mieux résister aux stress radiaux et longitudinaux ayant lieu durant les procédures lavages des membranes [Brinkert et al. 1993].

Les cylindres de NTC formés à la surface interne des fibres creuses peuvent mieux résister aux stress hydrauliques (stress radial) que subissent les membranes durant les procédures de lavage.

Comme le montre la figure II.25-a, différentes conditions de lavage ont été étudiées sur ces membranes fibres creuses modifiées (nommée HF-NTC). Ainsi, on peut voir que durant un rétrolavage (externe-interne) sur 2 h, une moyenne de 0,006 mg de NTC est délogée durant les premiers instants (0-15 min) puis cette quantité devient pratiquement nulle après une heure. Par la suite, l'augmentation du débit de rétrolavage jusqu'à $420 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ montre que seulement ce débit peut déloger les NTC (observation faite sur une seule membrane). Par ailleurs, des lavages réalisés avec une eau synthétique reconstituée peuvent déstabiliser ces dépôts de NTC. En

conclusion, l'étude de la stabilité hydraulique des dépôts menés dans cette étude montrent que seulement un maximum de 0,6% de NTC est retiré des membranes malgré les conditions très agressives utilisées.

Cette méthodologie a été exploitée par Gendel et al. (2014a) afin de créer des électrodes cylindriques composées uniquement de NTC en utilisant les membranes fibres creuses comme moule. Cette étude complémentaire de Gendel et al. (2014b) confirme la bonne tenue mécanique et hydraulique de ces dépôts cylindriques de NTC formés.

La création des dépôts cylindriques de NTC à l'intérieur de membranes fibres creuses permet l'étude des performances de filtration sur du long terme dans des conditions de filtration plus réalistes (cycle de filtration entrecoupés de rétrolavage).

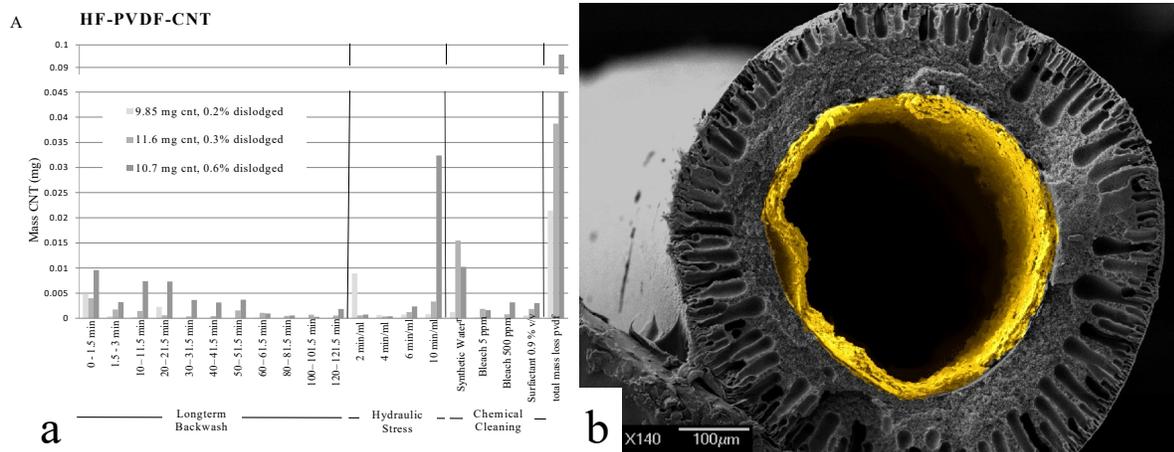


Figure II.25 : (a) Quantité de NTC délogée des membranes durant un rétrolavage de 2h suivi d'un stress hydraulique et de différents lavages « chimique ». (b) Image MEB d'une membrane PVDF fibre creuse contenant un dépôt de NTC sur sa surface interne (en jaune).

Ainsi à titre d'exemple, une membrane fibre creuse en polypropylène (taille des pores 0,2µm) a été utilisée afin de filtrer un effluent secondaire provenant de la station d'épuration de Saint Julien l'Ars (2200 eqHab, TOC = 7 mg L⁻¹). La filtration a été réalisée par cycle de filtration d'une durée de 45 min à 80 L h⁻¹ m⁻² en interne externe entrecoupés de rétrolavage au perméat à

127 L h⁻¹ m⁻² d'une durée de 2 min en externe-interne. Les résultats présentés sur la figure II.26 représente la variation de la pression transmembranaire (PTM) en fonction du temps de filtration observée pour la membrane vierge et la membrane comportant un dépôt de NTC (mase déposée de 10 g m⁻²).

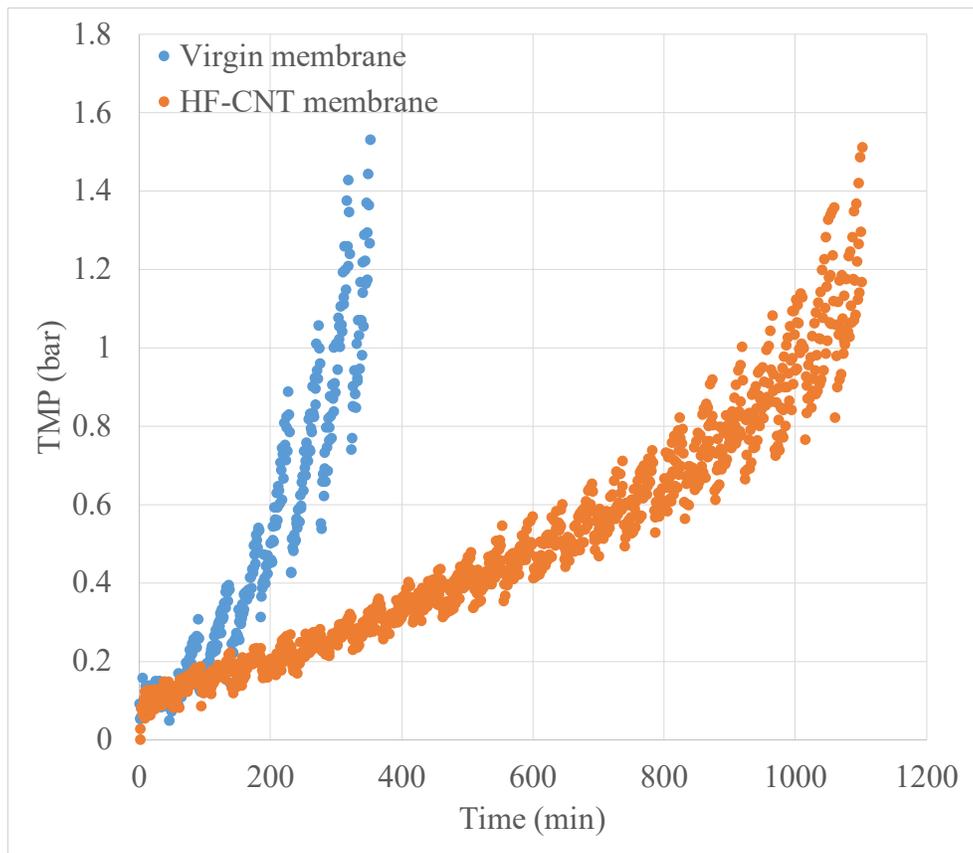


Figure II.26 : Filtration d'un effluent secondaire sur une membrane vierge en polypropylène et une membrane contenant un tapis de NTC (10 g m⁻²). Filtration à 80 L h⁻¹ m⁻² pendant 45 min entrecoupé de rétrolavage au perméat de 2 minutes à 127 L h⁻¹ m⁻².

On peut voir que la PTM augmente fortement durant la filtration de l'effluent secondaire sur la membrane vierge. La pression maximale égale à 1,5 bars est obtenue après seulement 7 cycles de filtration et une durée de 300 min (5 heures, volume filtré spécifique égal à 400 L m⁻²). En

comparaison, la membrane comportant le dépôt de NTC atteint la pression max après 1100 min (≈ 18 heures), soit 22 cycles de filtration correspondant à un volume filtré spécifique de 1467 L m^{-2}). Ces résultats montrent que les NTC permettent de fortement réduire le colmatage en limitant l'augmentation de PTM durant la filtration. L'amélioration des performances de filtration en présence de NTC peut être due : (i) à l'adsorption des composés macromoléculaires à la surface des NTC mais également (ii) à une meilleure structuration des dépôts de filtration en limitant la compressibilité des couches colmatantes. Par ailleurs, ces résultats confirment que la stabilité des dépôts de NTC durant le rétrolavage permet de maintenir les performances de filtration sur un plus long terme. Cependant, l'augmentation inévitable de la PTM malgré les nombreux lavages souligne le caractère irréversible du colmatage s'accumulant au sein du dépôt de NTC. Nous travaillons actuellement sur l'optimisation des procédures de lavage (lavages chimiques) afin de limiter l'augmentation de la PTM et améliorer la réversibilité de l'adsorption de MOs à la surface des NTC.

Ces travaux portant sur la formation de dépôt de NTC stable hydrauliquement à la surface des membranes fibres creuses ouvrent de nombreuses applications des procédés membranaires. En effet, en plus d'améliorer les performances de filtration, les propriétés conductrices d'électricité des NTCs offrent la possibilité d'appliquer un courant électrique durant la filtration ou les lavages. De la même manière, les NTC peuvent être utilisés comme support catalytique ouvrant ainsi la possibilité de création de dépôt réactif pouvant être le lieu d'une séparation/réaction.

Dans cet objectif, nous avons développé des méthodologies de synthèse de NTC sur la surface de membranes inorganiques. Ces travaux inspirés d'un brevet déposé par Liang & Xinwei. (2013) vise à synthétiser des NTC par catalyse hétérogène. Brièvement, cette méthodologie consiste à déposer un catalyseur métallique sur le matériau membranaire et de conduire la synthèse de NTC par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD). En adaptant cette méthode, nous avons pu synthétiser des NTC à la surface de membranes tubulaires céramiques commerciales constituées de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (couche active) et d' Al_2O_3 (couche support). Pour cela, la membrane tubulaire a été immergée dans une solution de FeCl_3 pendant 1h et a été ensuite séchée pendant 5 h à 105°C . Les membranes contenant le dépôt de fer sont ensuite calcinées sous $\text{H}_2:\text{He}$ à 580°C afin de réduire les oxydes métalliques. La membrane est ensuite soumise à un flux

d'éthylène (C_2H_6) 120 ml min^{-1} à 650°C afin de réaliser la synthèse de NTC pendant un minimum de 3 h.

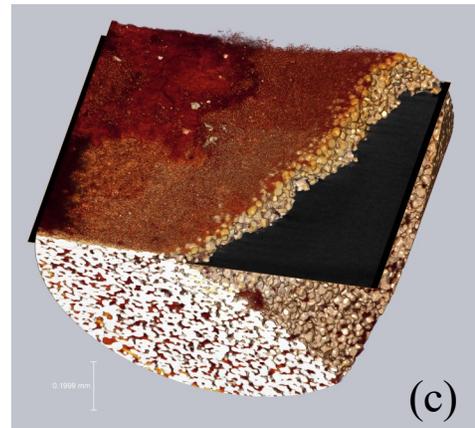
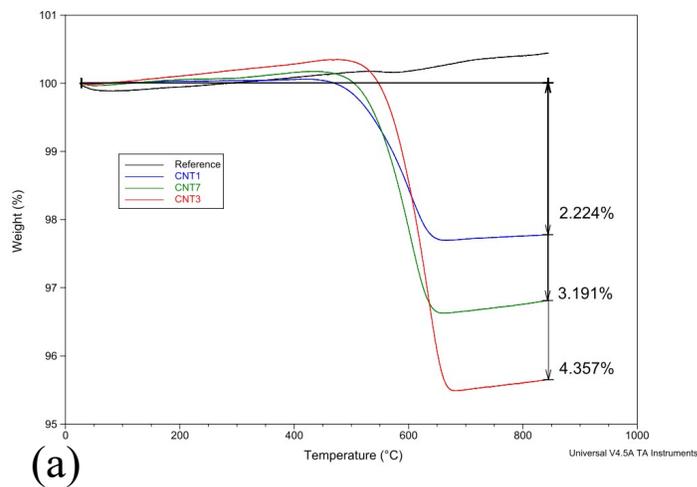


Figure II.27 : (a) Analyse ATG des membranes vierge (noir) et des membranes contenant des NTC synthétisés par CCVD. CNT1 (Catalyseur Fe, durée synthèse 3 h), CNT3 (Catalyseur Fe, durée synthèse 16 h), CNT 7 (Catalyseur Fe+Ca, durée synthèse 3 h). (b) Photo d'une membrane neuve et après synthèse. (c) Microtomographie X d'une membrane modifiée. (d) Analyse TEM des NTC synthétisés sur la membrane.

L'analyse TGA de la membrane modifiée, représentée sur la figure II.27-a, montre une perte de masse par rapport à la référence (membrane vierge) entre 500°C et 650°C . Cette perte de masse correspond à la combustion des NTC et démontre que 3,19 % en masse de NTC ont été synthétisés pour un temps de synthèse de 16 h. On peut également remarquer sur la figure II.27-

a, un fort impact de la durée de synthèse et de la nature du catalyseur utilisé. La figure II.27-b montre que la membrane après synthèse prend une coloration noire liée à la présence des NTC à sa surface. De plus, les analyses par microtomographie X et TEM (Figure II.27-c&d) indiquent que les NTC sont situées à la surface de la membrane et comportent des diamètres externes allant de 10 à 50 nm. On peut remarquer également que les particules de catalyseur peuvent se retrouver dans le volume interne des NTCs. Les mécanismes de croissance de NTC sur des supports catalytiques ne sont pas encore totalement connus et maîtrisés. Néanmoins, la communauté scientifique s'accorde sur les mécanismes schématisés sur la figure II.28. La vapeur d'hydrocarbure rencontrant la nanoparticule de métal chauffée se décompose en carbone et hydrogène. L'hydrogène s'évapore et le carbone se dissout dans le métal jusqu'à atteindre une concentration limite de solubilisation à la température de réaction. Les atomes de carbone commencent à cristalliser sous forme de cylindre. Dans le mode de croissance (« In tip growth ») (Figure II.28-a), le carbone dissous dans le métal diffuse en surface conduisant à un soulèvement du catalyseur. Dans le mode de croissance par la base (« Base-growth mode ») (Figure II.28-b) la croissance des NTC ne permettent pas de soulever les particules métalliques et les NTC sont formés en surface. Par conséquent, les interactions entre les supports et les NTC sont plus fortes dans le mode « Base-growth mode » (Dupuis, 2005).

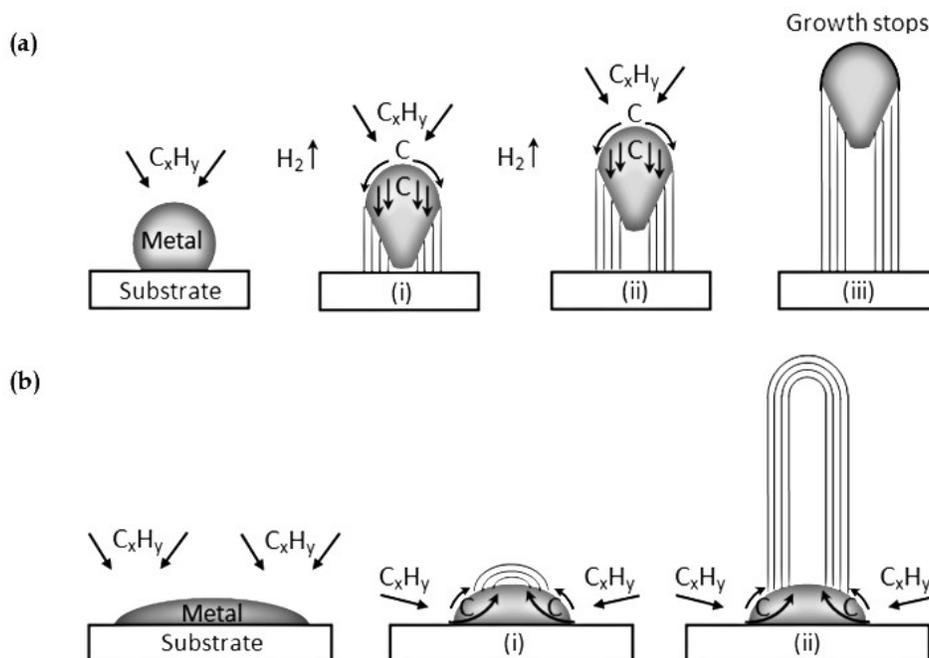


Figure II.29. Mécanismes de croissance de NTC : (a) tip growth and (b) base growth (Kumar & Ando, 2010)

La mesure de perméabilité sur les membranes vierge et modifiée montre que la procédure de synthèse conduit à une forte augmentation (60 %) de la perméabilité à l'eau (Tableau II.3). Cette augmentation peut être liée aux étapes de calcination pouvant supprimer des impuretés contenues dans les membranes commerciales. La filtration d'une suspension d'alginate sur la membrane modifiée montre une chute de perméabilité plus importante que celle observée sur une membrane vierge (Tableau II.3). De plus, les résultats du tableau II.3 montrent que la présence d'un colmatage irréversible par rétrolavage d'environ 22 % (conditions de lavage : 500 mL, solution de 1:1 NaOH 0.25M et NaClO 26% à 1 bar) sur la membrane modifiée. Concernant les rétentions, la membrane modifiée présente une rétention en carbone plus forte, que la membrane vierge, égale à 90 %.

Tableau II.3 : Performances de filtration lors de la filtration d'une suspension d'alginate à 5 mg/l en mode tangentiel interne/externe sur une membrane vierge en céramique et comportant des NTC synthétisés par CCVD.

Membranes	Perméabilité initiale (L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹)	Perméabilité après colmatage (L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹)	Perméabilité après lavages (L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹)	Rétention en Carbone (%)
Membrane vierge	830	493	830	75
Membrane-CNT	1325	258	1033	90

Ces résultats préliminaires montrent que la synthèse de NTC sur des membranes inorganiques peut être facilement réalisée. Les NTCs formés sont de type multi-parois et présente une conductivité électrique. De plus, on peut souligner que l'étape du dépôt de catalyseur métallique semble être l'étape primordiale dans le processus de synthèse. En effet, la dispersion du catalyseur va conditionner la répartition des NTCs ainsi que la quantité formée lors de la synthèse. Actuellement, ces travaux font l'objet d'une thèse que je co-encadre actuellement à

l'IC2MP en collaboration avec TOTAL et l'UFPR (Université do Paraná, Brésil). L'objectif de cette thèse est d'optimiser les conditions de synthèse des NTCs sur membranes inorganiques et d'évaluer leurs capacités de déstabilisation de microémulsions issues d'eaux de production pétrolière.

II.2.4. Conclusions et perspectives de l'axe II

Les recherches menées dans cet axe de recherche portent essentiellement sur l'optimisation des procédés membranaires. Elles s'appuient fortement sur les connaissances développées dans l'axe I. Pour cela, le couplage d'opération unitaire telle que les procédés d'oxydation avancée a été étudié. Les résultats montrent que l'accélérateur d'électron permet d'approfondir l'étude des modifications des MO par réaction radicalaire et de comprendre l'impact de ces changements sur les performances de filtration.

Parallèlement, le développement de membranes « réactives » fait l'objet de plusieurs travaux menés ces dernières années. Pour cela, je m'appuie sur les compétences et spécificités présentées au sein de l'IC2MP. Des matériaux membranaires innovants comprenant des NTC ont pu être développés. Ces recherches étant relativement récentes, elles vont faire l'objet principal des futurs travaux menés dans cet axe.

Premièrement, la modification des membranes par C-CVD fait actuellement l'objet d'une thèse que je co-encadre et financée par TOTAL. Cette thèse vise à approfondir le développement de ces matériaux hybrides (membrane inorganique et NTC) et d'évaluer les potentiels applications dans la déstabilisation de microémulsion huile dans l'eau. Egalement, ces travaux de thèse seront l'opportunité d'étudier la capacité de rétention en micropolluants de ces matériaux. Ce dernier point sera abordé dans une collaboration récente que je démarre avec KIT (Karlsruhe, Allemagne).

A plus long terme, les NTC synthétisés sur les membranes pourront être utilisés comme support catalytique à la synthèse d'autres matériaux (MnO_2 , ZnO ...) ainsi que support d'accroche de

molécules d'intérêt tel que les zwitterions ou cyclodextrines. J'essaie actuellement de développer cette thématique en collaboration avec l'université normale de Beijing (BNU, Chine).

III. Bilan des activités de recherches

Durant ces 10 dernières années au sein de l'IC2MP, mes travaux m'ont permis d'approfondir les mécanismes de colmatage membranaire par les matières organiques. Les nombreuses collaborations académiques et industrielles m'ont permis de travailler sur diverses matrices permettant de couvrir les différentes problématiques rencontrées en traitement de l'eau par procédé membranaire.

Les thèses que j'ai co-encadrées ont conforté mes compétences en procédés membranaires et traitement de l'eau. Par ailleurs, le caractère multidisciplinaire de l'IC2MP m'a permis d'acquérir de nouvelles compétences en chimie des matériaux et nanotechnologies.

Pour mener à bien mon projet, j'adopte une approche multi-échelle afin de mieux comprendre les mécanismes complexes prenant lieu durant la conduite des procédés membranaires.

Le bilan des recherches s'établi à plusieurs niveaux :

A l'échelle du fluide et des ressources : Les matières organiques contenues dans les eaux filtrées ont été identifiées comme les composés les plus problématiques vis-à-vis du transfert de matière à travers les membranes. L'impact des conditions climatiques sur la qualité des ressources a été démontré à l'aide d'analyses statistiques. Ainsi, nous avons pu montrer que suivant le niveau de précipitation, une eau peut devenir problématique vis-à-vis des procédés membranaires. Plus précisément, l'augmentation de la concentration de substances de type protéine couplée à une variation de carbone organique total lors d'épisodes pluvieux conduit à un fort colmatage irréversible des membranes. De la même manière, nous avons pu montrer que la conduite du procédé (prétraitement, lavage, etc..) pouvait fortement modifier les propriétés des matériaux membranaires et conduire à une sensibilité du colmatage accrue. Plus particulièrement, l'action

du chlore en présence d'ions fer (Fe^{3+}) sur le matériau a été identifiée. Les travaux actuels que je mène visent à clarifier les mécanismes d'oxydation du matériau membranaire en présence ou non d'ion fer.

A l'échelle du dépôt – mécanismes de colmatage : La fraction colloïdale des matières organiques a été identifiée comme la plus problématique vis-à-vis de la séparation membranaire (suivant le protocole de fractionnement utilisé). Ces composés forment des dépôts très résistants à l'écoulement qui peuvent être cependant facilement supprimés par rétrolavage des membranes. Il a été également montré que la présence de composés particulaires tels que des argiles peut exacerber les effets du colmatage. A l'aide d'un modèle phénoménologique basé sur la modification de la loi des résistances en série, nous avons pu montrer que la présence de particule modifie les mécanismes de blocage de pores en captant les MO arrivant à la membrane.

Parallèlement suivant la nature de particules utilisées, il a été montré que la formation des dépôts de MO pouvait être contrôlée. En effet, la création de dépôt de nanotubes de carbone (NTC) permet d'adsorber les composés colmatant limitant ainsi leur effet sur les performances de filtration. La formation de dépôt cylindrique de nanotubes de carbone a permis de maintenir ces dépôts de NTC durant les cycles de lavage. L'optimisation de ces dépôts de nanotubes de carbone m'a conduit à l'utilisation de la catalyse hétérogène (C-CVD) afin de synthétiser ces tapis de nanotubes sur la surface de membranes inorganiques. Les premiers résultats montrent que les membranes deviennent conductrices d'électricité et très hydrophobe. Le développement de ce nouveau matériau hybride est en cours d'optimisation dans le cadre d'une thèse en collaboration avec un partenaire industriel.

RÉFÉRENCES

AYACHE C., PIDOU M., CROUÉ J.P., LABANOWSKI J., POUSSADE Y., TAZI-PAIN A., KELLER J., GERNJAK W., (2013). IMPACT OF EFFLUENT ORGANIC MATTER ON LOW PRESSURE MEMBRANE FOULING IN TERTIARY TREATMENT. WATER. RES. 47, 2633-2642.

BAKER A., GENTY D., (1999). FLUORESCENCE WAVELENGTH AND INTENSITY VARIATIONS OF CAVE WATERS. J. HYDR. 217, 19-34.

BECHHOLD H. (1907). KOLLOIDSTUDIEN MIT DER FILTRATIONSMETHODE. ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE, 13(32), 527-533.

BEMBERIS I., HUBBARD P.J., LEONARD F.B. (1971). MEMBRANE SEWAGE TREATMENT SYSTEMS —POTENTIAL FOR COMPLETE WASTEWATER TREATMENT. AM. SOC. AGRIC. ENG. WINTER MTG., 71-878, 1-28.

BESSIERE Y., GUIGUI C., REMIZE P.J., CABASSUD C., (2005). LOW FOULING CONDITIONS IN DEAD-END FILTRATION: EVIDENCE FOR A CRITICAL FILTERED VOLUME AND INTERPRETATION USING CRITICAL OSMOTIC PRESSURE. J. MEMBR. SCI. 264, 37-47.

BIBER M.V., GULACAR F.O. AND BUFFLE J. (1996). SEASONAL VARIATIONS IN PRINCIPAL GROUPS OF ORGANIC MATTER IN A EUTROPHIC LAKE USING PYROLYSIS/GC/MS, ENV. SCI. TECH. 30 (12) 3501-3507.

BRINKERT L., ABIDINE N., APTEL P., (1993). ON THE RELATION BETWEEN COMPACTION AND MECHANICAL PROPERTIES FOR ULTRAFILTRATION HOLLOW FIBERS, J. MEMBR. SCI. 77(1) 123-131.

BRUCHET A., ROUSSEAU C. AND MALLEVIALLE J. (1990). PYROLYSIS-GC-MS FOR INVESTIGATING HIGH-MOLECULAR WEIGHT THM PRECURSORS AND OTHER REFRACTORY ORGANICS, JOURNAL AMERICAN WATER WORKS ASSOC. 82 66-74.

CAUSSERAND C., ROUAIX S., LAFAILLE J.P. AND AIMAR P. (2008). AGEING OF POLYSULFONE MEMBRANES IN CONTACT WITH BLEACH SOLUTION: ROLE OF RADICAL OXIDATION AND SOME DISSOLVED METAL IONS, CHEMICAL ENG. AND PROCESSING 47 48-56.

CHEN F., PELDZUS S., PEIRIS R.H., RUHL A.S., MEHREZ R., JEKEL M., LEGEE R.L., HUCK P.M.,

(2014). PILOT SCALE INVESTIGATION OF DRINKING WATER ULTRAFILTRATION MEMBRANE FOULING RATES USING ADVANCED DATA ANALYSIS TECHNIQUES. *WATER RES.* 48, 508-518.

CHEN, W., WESTERHOFF, P., LEENHEER, J.A., BOOKSH, K., (2003). FLUORESCENCE EXCITATION-EMISSION MATRIX REGIONAL INTEGRATION TO QUANTIFY SPECTRA FOR DISSOLVED ORGANIC MATTER. *ENV. SCI. TECH.*, 37, 5701-5710.

CHEN X., CHEN H., SUGIYAMA Y., ZHANG S., LI H.S, HO Y.Z, CHUANG C., SCHWEHR K.A, KAPLAN D., YEAGER C., ROBERTS K., HATCHER P., SANTSCHI P., (2013). NOVEL MOLECULAR-LEVEL EVIDENCE OF IODINE BINDING TO NATURAL ORGANIC MATTER FROM FOURIER TRANSFORM ION CYCLOTRON RESONANCE MASS SPECTROMETRY, *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*, 449, 244-252.

CHEN X., LIANG H., (2013). A CERAMIC MEMBRANE CONTAINING CARBON NANOTUBES WO2013/039453A1.

CHENG X. , WANG Z., JIANG X., LI T., LAU C.H., GUO Z., MA J., SHAO L., (2018).TOWARDS SUSTAINABLE ULTRAFAST MOLECULAR-SEPARATION MEMBRANES: FROM CONVENTIONAL POLYMERS TO EMERGING MATERIALS, *IN PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE*, 92, 258-283.

CLIFFORD, D.J., CARSON, D.M., MCKINNEY, D.E., BORTIATYNSKI, J.M., HATCHER, P.G., (1995). A NEW RAPID TECHNIQUE FOR THE CHARACTERISATION OF LIGNIN IN VASCULAR PLANTS: TERMOCHEMOLYSIS WITH TETRAMETHYLAMMONIUM HYDROXIDE (TMAH). *ORGANIC GEOCHEMISTRY*, 23, 169-175.

COBLE, P.G., (1996).CHARACTERIZATION OF MARINE AND TERRESTRIAL DOM IN SEAWATER USING EXCITATION-EMISSION MATRIX SPECTROSCOPY. *MARINE CHEMISTRY*, 51, 325-346.

DUPUIS A.C., (2005). THE CATALYST IN THE CCVD OF CARBON NANOTUBES—A REVIEW, *IN PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE*, 50 (8) , 929-961.

FRAUNHOFER. (2017). REVENUE OF THE MEMBRANE-BASED WATER AND WASTEWATER TREATMENT MARKET IN EUROPE FROM 2012 TO 2020* (IN MILLION US DOLLAR). IN STATISTA - THE STATISTICS PORTAL. RETRIEVED OCTOBER 11.

FUJISHIMA. A., (1971). ELECTROCHEMICAL PHOTOLYSIS OF WATER AT A SEMICONDUCTOR ELECTRODE. *NATURE*, 238, 37-38.

FUKUSHIMA M., TATSUMI K., NAGAO S. (2001). DEGRADATION CHARACTERISTICS OF HUMIC ACID DURING PHOTO-FENTON PROCESSES. ENVIRON. SCI. TECHNOL., 35, 3683-3690

GENDEL Y., DAVID O., WESSLING M., (2014A). MICROTUBES MADE OF CARBON NANOTUBES, CARBON, 68, 818-820.

GENDEL Y., ROTH H., ROMMERSKIRCHEN A., DAVID O., WESSLING M., (2014B). A MICROTUBULAR ALL CNT GAS DIFFUSION ELECTRODE, ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, 46, 44-47,.

GLAZE W.H., KANG J.W., CHAPIN D.H. (1987). THE CHEMISTRY OF WATER TREATMENT PROCESSES INVOLVING OZONE, HYDROGEN PEROXIDE AND ULTRAVIOLET RADIATION. OZONE SCI. ENG., 9, 335-352

GLAZE W.H., BELTRAN F., TUHKANEN T., KANG J.-W., (1992). CHEMICAL MODELS OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES. WATER POLLUT. RES. J. CAN., 27 (1), 23-42

GUIGUI C., ROUCH J.C., DURAND-BOURLIER L., BONNELYE V., APTEL P., (2002). IMPACT OF COAGULATION CONDITIONS ON THE IN-LINE COAGULATION/UF PROCESS FOR DRINKING WATER PRODUCTION. DESAL. 147, 95-100.

IHSANULLAH, A., TAHAR L., AAMIR A., NASSER A., FAHEEMUDDIN P., MARWAN K., MUATAZ A., HILAL N., (2016). FABRICATION AND ANTIFOULING BEHAVIOUR OF A CARBON NANOTUBE MEMBRANE, MATERIALS & DESIGN, VOLUME 89, 549-558.

ISHII S.K.L., BOYER T.H., (2012). BEHAVIOR OF REOCCURRING PARAFAC COMPONENTS IN FLUORESCENT DISSOLVED ORGANIC MATTER IN NATURAL AND ENGINEERING SYSTEMS : A CRITICAL REVIEW. ENV. SCI. & TECH. 46, 2006-2017.

JACQUIN C., (2017). CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOLUE (DOM) ET DE SES INTERACTIONS AVEC UNE SÉPARATION PAR MEMBRANE POUR L'AMÉLIORATION DU CONTRÔLE DES BIORÉACTEURS À MEMBRANES (BÂM). SOUTENUE LE 06/10/2017. UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER.

JERMANN, D., PRONK, W., MEYLAN, S., BOLLER, M., (2007). INTERPLAY OF DIFFERENT NOM FOULING MECHANISMS DURING ULTRAFILTRATION FOR DRINKING WATER PRODUCTION. WATER RES., 41, 1713–1722.

JERMANN, D., PRONK, W., KÄGI, R., HALBEISEN, M., BOLLER, M., (2008). INFLUENCE OF INTERACTIONS BETWEEN NOM AND PARTICLES ON UF FOULING MECHANISMS. WATER RES., 42, 3870–3878.

KUBERKAR, V.T., DAVIS, R.H., (2000). MODELING OF FOULING REDUCTION BY SECONDARY MEMBRANES. J. MEMBR. SCI., 168, 243–258.

KUMAR M., ANDO Y., (2010). CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF CARBON NANOTUBES: A REVIEW ON GROWTH MECHANISM AND MASS PRODUCTION. J NANOSCI NANOTECHNOL. (6), 3739-58.

LEENHEER J.A. AND CROUÉ J.P., (2003). CHARACTERIZING AQUATIC DISSOLVED ORGANIC MATTER. ENV. SCI. TECH., 37 (1), 18A-26A.

LEENHEER J.A. AND ROSTAD C.E., (2004). FRACTIONATION AND CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER IN WASTEWATER FROM A SWINE WASTE-RETENTION BASIN. SCIENTIFIC INVESTIGATIONS REPORT 2004-5217.

LEGRINI O., OLIVEROS E., BRAUN A.M., (1993). PHOTOCHEMICAL PROCESSES FOR WATER TREATMENT CHEM. REV., 83, 671-698

MA, L., DONG, X., CHEN, M., ZHU, L., WANG, C., YANG, F., & DONG, Y. (2017). FABRICATION AND WATER TREATMENT APPLICATION OF CARBON NANOTUBES (CNTs)-BASED COMPOSITE MEMBRANES: A REVIEW. MEMBRANES, 7(1), 16.

MAHLER B.J., PERSONNÉ J.C., LODS G.F., DROGUE C., (2000). TRANSPORT OF FREE AND PARTICULATE-ASSOCIATED BACTERIA IN KARST. J. HYDR. 238, 179–193.

MARKETAND MARKET.(2017). MEMBRANES MARKET BY TYPE (POLYMERIC, CERAMICS), TECHNOLOGY (RO, UF, MF, NF, PERVAPOARATION, GAS SEPARATION), APPLICATION (WATER &

WASTEWATER TREATMENT, FOOD & BEVERAGE, MEDICAL & PHARMACEUTICAL, INDUSTRIAL GAS PROCESSING), REGION - GLOBAL FORECAST TO 2021, MARKETANDMARKET,.

PAGANO T., BIDA M., KENNY J.E., (2014). TRENDS IN LEVELS OF ALLOCHTHONOUS DISSOLVED ORGANIC CARBON IN NATURAL WATER: A REVIEW OF POTENTIAL MECHANISMS UNDER A CHANGING CLIMATE. *WATER* 6, 2862-2897.

PAPI M., MAULUCCI G., ARCOVITO G., PAOLETTI P., VASSALLI M., DE SPIRITO M.,. (2008). DETECTION OF MICROVISCOSITY BY USING UNCALIBRATED ATOMIC FORCE MICROSCOPY CANTILEVERS. *APPL. PHYS. LETT.* 93, 124102.

PARSONS S., (2004). ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR WATER AND WASTEWATER TREATMENT
IWA PUBLISHING, LONDON.

PERRY, J.J., VOLKMAN, J.K., JOHNS, R.B., BAVOR, H.J. JR., (1979). FATTY ACIDS OF BACTERIAL ORIGIN IN CONTEMPORARY MARINE SEDIMENTS. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, 43, 1715-1725.

SCHMIDT W. (1856). VERSUCHE ÜBER FILTRATIONSGESCHWINDIGKEIT VERSCHIEDENER FLÜSSIGKEITEN DURCH THIERISCHE MEMBRAN. *ANNALEM DER PHYSIK*, 175(11), 337-388.

SCHMITTER J.M., ARPINO, P., GUIOCHON, G., (1978). INVESTIGATION OF HIGH-MOLECULAR WEIGHT CARBOXYLIC ACIDS IN PETROLEUM BY DIFFERENT COMBINATIONS OF CHROMATOGRAPHY (GAS AND LIQUID) AND MASS SPECTROSCOPY (ELECTRON IMPACT AND CHEMICAL IONIZATION). *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A*, 167, 149-158.

SORENSEN J.P.R., SADHU A., SAMPATH G., SUGDEN S., DUTTA GUPTA S., LAPWORTH D.J., MARCHANT B.P., PEDLEY S., (2016). ARE SANITATION INTERVENTIONS A THREAT TO DRINKING WATER SUPPLIES IN RURAL INDIA? AN APPLICATION OF TRYPTOPHAN-LIKE FLUORESCENCE. *WATER RES.*, 88, 923–932

STEDMON C.A. , MARKAGER S. , (2003). BEHAVIOUR OF THE OPTICAL PROPERTIES OF COLOURED DISSOLVED ORGANIC MATTER UNDER CONSERVATIVE MIXING. *ESTUARINE, COASTAL AND SHELF SCIENCE* 57, 973-979.

SUTY H., DE TRAVERSAY C., COST M., (2004). APPLICATIONS OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES: PRESENT AND FUTURE *WATER SCI. TECHNOL.*, 49 (4), 227-233

THOMSON J., RODDICK F.A., DRIKAS M., (2002). NATURAL ORGANIC MATTER REMOVAL BY ENHANCED PHOTO-OXIDATION USING LOW PRESSURE MERCURY VAPOUR LAMPS WATER SCI. TECHNOL.: WATER SUPPLY, 2 (5–6), 435-443

TIAN J., ERNST M., CUI F., JEKEL M., (2013). EFFECT OF PARTICLE SIZE AND CONCENTRATION ON THE SYNERGISTIC UF MEMBRANE FOULING BY PARTICLES AND NOM FRACTIONS. J. MEMBR. SCI. 446, 1–9.

TRATAR L.F., STRMČNIK E., (2016). THE COMPARISON OF HOLT–WINTERS METHOD AND MULTIPLE REGRESSION METHOD: A CASE STUDY. J. ENERGY, 109, 266-276.

VIOLLEAU, D. (1999), ‘INTÉRÊT DU FRACTIONNEMENT ET DE L'EXTRACTION DES MATIÈRES ORGANIQUES NATURELLES D'EAUX DE SURFACE POUR L'ÉTUDE DE LEURS PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET DE LEUR POUVOIR COMPLEXANT VIS-À-VIS DU CUIVRE’, PH.D. DISSERTATION

WIENK, I. M., MEULEMAN, E. E. B., MEULEMAN, E. E. B., BORNEMAN, Z., VAN DEN BOOMGAARD, A., SMOLDERS, C. A. (1995). CHEMICAL TREATMENT OF MEMBRANES OF A POLYMER BLEND: MECHANISM OF THE REACTION OF HYPOCHLORITE WITH POLY(VINYL PYRROLIDONE). JOURNAL OF POLYMER SCIENCE. PART A: POLYMER CHEMISTRY, (33), 49-54.

YANG L., HUR J., ZHUANG W., (2015). OCCURRENCE AND BEHAVIORS OF FLUORESCENCE EEM-PARAFAC COMPONENTS IN DRINKING WATER AND WASTEWATER TREATMENT SYSTEMS AND THEIR APPLICATIONS: A REVIEW ENVIRON. SCI. POLLUT. RES., 1–11.

YAO X., ZHANG Y., ZHU G. , QIN B., FENG L., CAI L., GAO G., (2011). RESOLVING THE VARIABILITY OF CDOM FLUORESCENCE TO DIFFERENTIATE THE SOURCES AND FATE OF DOM IN LAKE TAIHU AND ITS TRIBUTARIES. CHEMOSPHERE 82, 145-155.

ZSIGMONDY R. AND BACHMANN W. (1918). ÜBER NEUE FILTER. ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, 103(1), 119-128.