UNIVERSITÉ DE RENNES 1

THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE INTERNATIONALE

ENTRE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : « *Chimie : Procédé et environnement* »

Et

L'UNIVERSITE DE SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

Spécialité : « *Génie des procédés* »

Par :

« Sara OUALI »

« Etude de la dépollution des eaux par couplage des procédés : Modélisation et hydrodynamique »

Thèse présentée et soutenue à l'USTHB-Algérie, le 04 juillet 2022

Unité de recherche : « **Institut des Sciences Chimiques de Rennes** »
UMR CNRS 6226, Equipe Chimie Ingénierie des Procédés

Thèse N° :

Composition du Jury :

Présidente :	Belhaneche Naima	Professeur, ENP d'Alger
Rapportices avant soutenance :		
	Julie Mendret	HDR, Université de Montpellier
	Christel Causserand	Professeur, Université de Toulouse
Examinateur :		
	Krim Louhab	Professeur, UMBB Algérie
Co-Directeur :	Pierre-François Biard	Maitre de conférence -HDR, Université de Rennes 1
Co-Directrice :	Rachida Maachi	Professeur, USTHB
Dir. de thèse :	Anthony Szymczyk	Professeur, Université de Rennes 1
Dir.de thèse :	Noureddine Nasrallah	Professeur, USTHB
Invité (Co-encadrant) :	Patrick Loulergue	Maitre de conférence, Université de Rennes 1

Remerciements

Avant tous propos, je voudrais remercier Dieu de m'avoir accordéela santépourpouvoir effectuer ces travaux.

Le travail de thèse exposé dans ce manuscrit a été réalisé au sein de l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés -CIP de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226.

J'exprime toute ma gratitude à mes encadrants de thèse « Team Nanoz », mon directeur de thèse Anthony Szymczyk, Professeur à l'Université de Rennes 1,mon co-directeur de thèse Pierre-François Biard Maitre de Conférence-HDR à l'université de Rennes 1 et mon co-encadrant Patrick Loulergue, Maitre de Conférence a l'Université de Rennes 1 de m'avoir laissée ma chance en intégrant leur équipe. Ils ont été plus que des encadrants pour moi, ils ont toujours cru en moi ce qui m'a permis d'avancer. Je suis extrêmement reconnaissante envers eux, leurs remarques avisées, leurs rigueurs, leurs exigences et leurs compétences scientifiques m'ont permis d'acquérir des connaissances dans plusieurs domaines.
Je tiens à préciser que le nom de Patrick Loulergue apparait comme invité (co-encadrant) sur la couverture de thèse pour des raisons administratives.Cette étude n'aurait pas été possible sans sa contribution et son implication.
Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse Monsieur Noureddine Nasrallah et ma co-directrice de thèse Rachida Maachi Professeurs à l'USTHB de m'avoir soutenue toute ses années, pour leur inestimable soutien, leur patience illimitée, leur écoute et leurs conseils précieux. Ils m'ont fait découvrir et grandement apprécier le monde de la recherche.

Mes respects aux membres du Jury qui ont bien voulu me consacrer de leur temps pour juger mon travail. Merci à Madame Naima Belhaneche professeur à l'ENP pour m'avoir honorée en acceptant de présider ce jury, aux examinateurs Madame Christel Causserand professeur à l'université de Toulouse, Madame Julie Mendret Maitre de conférences-HDR à l'Université de Montpellier, et Monsieur Krim Louhab professeur à l'UMBB d'avoir accepté d'examiner le travail de thèse.

.

Je souhaite remercier l'ensemble des stagiaires qui ont participé au bon déroulement des travaux de ma thèse : Nicole Mirad Ridos, Rukun You, Nina Ramos.Je vous souhaite la meilleure réussite professionnelle possible.

Je souhaite remercier Monsieur Aboulaye Doucouré pour tous ses conseils précieux, son aide sans faille et pour sa disponibilité.

Je remercie également Dr Belhalouche Mohamed de l'université d'Oran de m'avoir donnée de son temps afin de m'aider.

Je remercie le personnel du PAT, Isabelle Soutrel, Valérie Courousséet Christelle Gardin de m'avoir aidée à faire des analyses à l'ENSCR et particulièrement Mr Pierre Largillière de m'avoir aidée à monter le pilote, de m'avoir appris à bricoler et aussi pour sa bonne humeur.

Je remercie mes deux collègues Walid et Kheireddine « The scientific team » pour leurs encouragements,leur aide,et leur bonne compagnie.

Je remercie lescollègues du bureau : Raouf, Penglin, Lucie et Houda pour leur accueil et leur sympathie à mon égard durant ces années.

Je remercie également les doctorants avec qui j'ai passé des moments inoubliable Wala, Fadwa,Taous,Samy, Islam, Davin, Simon,Fatima,Camille²,Kais, Mabrouk, Oussama, Naila,Gervais.

J'exprime mes remerciements également pour mes deux chères amies Souad et Imane pour tous les bons moments passés ensembles.

Je ne remercierai jamais assez ma mère la prunelle de mes yeux, qui a fait de moi ce que je suis, ma sœur Kenza mon rayon de soleil, mon petit loulou Farouk, mon beau-frère Rany pour leur soutien, leur aide et leurs encouragements constants.

Introduction générale 1

***Chapitre I :* Etat de l'art 9**

I.1 Micropolluants 10

I.1.1Généralités : 10

I.1.2 Problématique des micropolluants 11

I.1.3 Catégories et sources des micropolluants 12

I.1.4 Pesticides 13

I.1.5 Procédés d'élimination des micropolluants 14

I.2 Nanofiltration 27

I.2.1 Principe de la nanofiltration : 27

I.2.2 Structure des membranes de nanofiltration 27

I.2.3 Géométrie des modules de nanofiltration 29

I.2.4 Matériaux membranaires pour la nanofiltration 31

I.2.5 Fabrication des membranes de nanofiltration 33

I.2.6 Modes de fonctionnement 36

I.2.7 Grandeurs caractéristiques des membranes de nanofiltration 37

I.2.8 Potentiel zêta 39

I.2.9 Phénomène limitant le transfert de la matière 40

I.3 Le procédé d'ozonation 42

I.3.1 Réactivité de l'ozone 42

I.3.2 L'oxydation des composés organiques et inorganiques 48

I.3.3 Paramètres influençant la décomposition de l'ozone 50

I.3.4 Détermination de la concentration des radicaux hydroxyles 52

I.3.5 Transfert de l'ozone 53

I.4 Le procédé peroxone 54

I.5 Couplage nanofiltration/ozone 57

Références bibliographiques 62

***Chapitre II :* Matériels et méthodes 80**

II.1 Membranes commerciales 81

II.1.1 Présentation des membranes 81

I.1.2 Nettoyage des membranes 81

II.2 Génération de l'ozone 82

II.3 Protocole de l'étude d'exposition des membranes organiques à l'ozone 83
II.4 Procédé hybride couplant la nanofiltration et l'ozonation 85
II.4.1 Description du pilote couplant la nanofiltration et l'ozonation 85
II.4.2 Description de la cellule de filtration 88
II.4.3 Compaction des membranes 89
II.4.4 Equations utilisées pour évaluer les performances du processus hybride 90
II.4.5 Propriétés chimiques des micropolluants d'eau et méthodes analytiques étudiés 91
II.4.6 Caractéristiques des eaux étudiées 93
II.4.7 Méthodes analytiques 93
II.5 Techniques de caractérisation 98
II.5.1 Principe de mesure du courant d'écoulement tangentiel 98
II.5.2 Principe de l'angle de contact 101
II.5.3 La microscopie à force atomique 103
II.5.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) 105
II.5.5 Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) 107
II.5.6 Microscopie électronique à balayage (MEB) 108
II.5.7 Mesure de la perméabilité à l'eau 109
Références bibliographiques 110

Chapitre III : Compatibilité de l'ozone avec les membranes polymères 114

III.1 Etude de compatibilité de l'ozone avec les membranes de nanofiltration 115
III.1.1 Membranes en polyéthersulfone 115
III.1.2 Membranes en polyamide 122
III.2 Conclusion de cette étude 132
Références bibliographiques 133

Chapitre IV : Développement d'un procédé hybride couplant la nanofiltration et un procédé d'oxydation avancée à l'ozone dans une configuration monophasique. 137

IV.1 Performance de la nanofiltration seule pour le rejet des micropolluants et du peroxyde d'hydrogène 140
IV.1.1 Rétention des micropolluants 140
IV.1.2 Rétention du peroxyde d'hydrogène 142
IV.2 Nanofiltration de la solution pré-ozonée 143
IV.3 Le procédé hybride monophasique non dopé au H_2O_2 146

IV.4 Procédé hybride monophasique avec dopage en H_2O_2 lors de la filtration de l'eau du réseau 150

IV.4.1 Application à l'eau du réseau dopée en DEA 150

IV.4.2 Application à deux produits pharmaceutiques 154

IV.5 Influence de la matrice d'eau : application à l'eau de la rivière Vilaine 154

IV.6 HONF de l'eau de rivière utilisant la membrane NF 270 160

IV.7 Conclusion de cette étude 163

Références bibliographiques 165

Conclusion générale 168

Annexes 172

Communications scientifiques 182

Liste des figures

Introduction générale		
Figure 1	Représentation schématique du procédé développé dans notre étude	5
	Chapitre 1	
Figure I-1	Origine des micropolluants retrouvés dans l'environnement	12
Figure I-2	Classification des procédés membranaires selon leurs caractéristiques	17
Figure I-3	Les différents procédés d'oxydation avancée	21
Figure I-4	Membrane asymétrique	28
Figure I-5	Image d'une membrane de nanofiltration composite	28
Figure I-6	Schéma du module plan de type Ray-Flow X 100	29
Figure I-7	Schéma d'un module spiralé	30
Figure I-8	Schéma d'un module fibres creuses	31
Figure I-9	Synthèse d'une membrane par inversion de phase par immersion	35
Figure 1-10	Modes de fonctionnement d'une membrane en filtration frontale et tangentielle	36
Figure I-11	Détermination du seuil de coupure (MWCO) d'une membrane de filtration	39
Figure I-12	Forme de résonance de la molécule d'ozone	42
Figure I-13	Mécanisme de réactions de l'O_3 aqueux en présence de la matière organique naturelle par voie directe et indirecte	44
Figure I-14	Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone	55
Figure I-15	Différentes configurations du couplage de l'ozonation et de la filtration membranaire	58
Figure I-16	Représentation de différentes formes de couplage de l'ozonation catalytique	60
Chapitre 2		
Figure II-1	Système de génération et d'analyse d'ozone	83
Figure II-2	Schéma du montage utilisé pour l'exposition des membranes à l'ozone	84
Figure II-3	Photographie du montage utilisé pour l'exposition des membranes à l'ozone	85
Figure II-4	Schéma du pilote couplant la nanofiltration et l'ozonation	86
Figure II-5	Photographie du pilote couplant la nanofiltration et l'ozonation	86

Figure II-6	(a) Schéma de la cellule MemHPLC, (b) image du canal	89
Figure II-7	Photographie de l'appareil UPLC-HClass.	95
Figure II-8	COT-mètre TOC-V CPH de Shimadzu	98
Figure II-9	Représentation schématique du canal d'écoulement (Anton Paar)	99
Figure II-10	Photographie de l'appareil Surpass	100
Figure II-11	Représentation schématique de la circulation de la solution d'électrolyte dans le Surpass	100
Figure II-12	Principe de la mesure de l'angle de contact	102
Figure II-13	Photographie de l'appareil Digidrop, GBX, Modèle DS	103
Figure II-14	Représentation schématique d'un microscope AFM	104
Figure II-15	Schéma du fonctionnement d'un appareil ATR- FTIR	106
Figure II-16	Photographie de l'appareil ATR-FTIR	107
Figure II-17	(a) Photographie de l'appareil d'XPS, (b) échantillons fixés sur le porte échantillon	108
Figure II-18	Photographie et schéma de la cellule utilisée pour la mesure de la perméabilité	109
Chapitre 3		
Figure III-1	Spectres ATR-FTIR de la membrane NP10 avant et après exposition à l'ozone à différents pH	115
Figure III-2	Variation du potentiel zêta de la membrane NP10 en fonction du pH	119
Figure III-3	Images MEB des membranes NP10 avant et après l'ozonation	121
Figure III-4	Perméabilité à l'eau pure (Lp) des membranes NP10 avant et après ozonation à t_0	122
Figure III-5	Spectres ATR-FTIR des membranes TFC PA	124
Figure III-6	Potentiel zêta des membranes TFC PA	126
Figure III-7	Images MEB des membranes NF90 avant et après l'ozonation	128
Figure III-8	Images MEB des membranes NF270 avant et après l'ozonation	129
Figure III-9	Perméabilité à l'eau pure (Lp) des membranes NF90 et NF270 avant et après l'ozonation	131
Chapitre IV		
Figure IV-1	Spectres ATR-FTIR des membranes NP10 en PES (membranes vierges et membranes après nanofiltration de l'eau du réseau dopée en CBZ ou en SMX)	140
Figure IV-2	Spectres ATR-FTIR des membranes NP10 en PES (membranes vierges et membranes après nanofiltration de l'eau du réseau dopée en H_2O_2)	141

Figure IV-3	Variation de la concentration en ozone et de l'abattement en ozone entre l'alimentation, le perméat et le rétentat dans le cas de la filtration de l'eau du réseau.	143
Figure IV-4	Spectres ATR-FTIR des membranes NP10 en PES (membranes vierges et membranes après nanofiltration de la solution pré-ozonée)	144
Figure IV-5	Comparaison des efficacités d'élimination de l'ozone (a) et du DEA (b)	146
Figure IV-6	Comparaison de l'exposition aux radicaux hydroxyles (a) et du R_{ct} (b)	147
Figure IV-7	Spectres ATR-FTIR de la membrane NP10 en PES (membrane vierge et après nanofiltration de l'eau du réseau dopée en peroxyde d'hydrogène)	151
Figure IV-8	Rapport de la perméabilité de la membrane sur la perméabilité de la membrane	155
Figure IV-9	Efficacité d'elimination d'ozone dans le perméat, le rétentat et globalement pour la HONF dans l'eau de rivière pour les deux membranes organiques	157
Figure IV-10	Spectres ATR-FTIR de la membrane NP10 en PES (membrane vierge et après nanofiltration de l'eau de rivière dopée en peroxyde d'hydrogène)	158
Figure IV-11	Comparaison des efficacités d'élimination du COD (a) et du DEA (b)	159
Figure IV-12	Comparaison de l'exposition aux radicaux hydroxyles (a) et du R_{ct}(b)	159
Figure IV-13	Rapport de la perméabilité de la membrane sur la perméabilité de la membrane à t_0 lors de la nanofiltration de l'eau de rivère et lors de la HONF dopée en H_2O_2 pour les membranes NP10 PES	161
Figure IV-14	Spectres ATR-FTIR de la membrane NF 270 vierge et exposées	162

Liste des tableaux

Chapitre I		
Tableau I-1	Avantages et inconvénients des matériaux membranaires organiques les plus utilisés	28
Tableau I-2	Propriétés des matériaux membranaires inorganiques les plus utilisés	29
Tableau I-3	Potentiel standard d'oxydo-réduction de quelques espèces	29
Tableau I-4	Réactions et constantes de vitesse mises en jeu dans la décomposition de l'ozone	41
Tableau I-5	Exemple de cinétique d'oxydation de quelques composés inorganiques avec l'ozone et les radicaux hydroxyles à température ambiante	43
Tableau I-6	exemple de constantes cinétiques d'oxydation de quelques composés organiques avec l'ozone et les radicaux hydroxyles à température ambiante	48
Tableau I-7	Avantages et inconvénients des couplages entre l'ozonation et les procédés membranaires	49
Chapitre II		
Tableau II-1	Caractéristiques des membranes étudiées	60
Tableau II-2	Les différentes équations utilisées pour évaluer les performances du procedés hybride	64
Tableau II-3	Propriétés physico-chimiques des solutés impliqués dans cette étude	73
Tableau II-4	Conditions de détection des différents solutés par UPLC-HClass	76
Chapitre III		
Tableau III-1	Pourcentages atomiques des éléments détectés par XPS à la surface des membranes NP10 avant et après l'exposition	79
Tableau III-2	Angle de contact avec l'eau des membranes NP10 avant et après l'exposition à l'ozone	98
Tableau III-3	Paramètres de rugosité de la membrane NP10 avant et après exposition à l'ozone	100
Tableau III-4	Angle de contact à l'eau des membranes NF 90 et NF 270 avant et après exposition à l'ozone.	100
Chapitre IV		
Tableau IV-1	Nanofiltration de H_2O_2, DEA, CBZ, SMX dans de l'eau du réseau en utilisant la membrane PES	110
Tableau IV-2	Filtration sur membrane hybride-ozone d'eau du réseau non dopée par H_2O_2	114
Tableau IV-3	Elimination des MP dans de l'eau du réseau dopée en H_2O_2 par le procédé hybride monophasique NF/O_3	123
Tableau IV-4	Filtration monophasique sur membrane hybride-ozone (membranes NP10 PES et NF270 PA) de l'échantillon d'eau de rivière dopé avec H_2O_2 et DEA	127

Abréviation

AC	Acétate de cellulose
ATR	Réflexion Totale Atténuée
ATR	Atrazine
BRM	Bioréacteur à membrane
CAP	Charbon actif en poudre
CAG	Charbon actif en grains
CC	La couche compacte
CD	La couche diffuse
CDA	Diacétate de cellulose
CTA	Triacétate de cellulose
COT	Carbone Organique Total
DBO_5	Demande biologique en oxygène
DCE	Double couche électrique
DCO	Demande chimique en oxygène
DIO	Demande instantanéed'ozone
FAO	Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture
FTIR-ATR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier mode Réflexion Totale Atténuée
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
IR	Spectroscopie Infrarouge
MF	Microfiltration
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MON	matière organique naturelle
MPD	m-phénylènediamine
MWCO	Moecular weight cut-off (Seuil de coupure)
NDMA	*N*- nitrosodiméthylamine
NEP	Nettoyage en place
NF	Nanofiltration
OI	Osmose Inverse
OIPB	Osmose inverse basse pression
PA	Polyamide
pCBA	*p*- acide chlorobenzoïque
pcn	Point de charge nulle
PES	Polyéthersulfone
PHE	Plan d'Helmholtz Externe
PHI	Plan d'Helmholtz Interne
PI	polymérisation interfaciale
pie	Point isoélectrique
PIP	Pipérazine
POA	Procédé d'Oxydation Avancée

SPD	Sous-produits de désinfection
PSU	Polysulfone
PTM	Pression Transmembranaire
PVDF	Polyfluorure de Vinylidène
PVP	Polyvinylpyrrolidone
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
SMX	Sulfaméthoxazole
STEP	Station d'épuration
tBuOH	2-methylpropan-2-ol
TFC	Membranes composites (Thin Film Composite)
TMC	Chlorure de trimesoyle
TrOC	Contaminants organiques à l'état de traces
UF	Ultrafiltration
UPLC	Chromatographe liquide à ultra performance
US	Ultrason
UV	Ultraviolet
XPS	Spectroscopie de Photoélectrons par rayons X

Lettres romaines

A	Facteur pré-exponentiel
C_i	Concentration de l'ion i
C_p	Concentration d'une espèce dans le perméat
C_f	Concentration de la solution d'alimentation
C_m	Concentration d'une espèce à la paroi de la membrane
D	Coefficient de diffusion des solutés dans la couche limite
D_h	Diamètre hydraulique
E_a	Energie d'activation
F	Constante de Faraday
g	Constante gravitationnelle
h_{ch}	Hauteur du canal d'écoulement
I	Force ionique de la solution
I	Trajet optique de la cuve de mesure
I_s	Courant d'écoulement
J_v	Flux volumique de perméat
J_s	Flux de soluté
J_w	Flux de solvant pur
J_s^{conv}	Flux de convection
L	Longueur du canal d'écoulement
L	Longueur de tuyau
L_p	Perméabilité hydraulique de la membrane
ΔP	Différence de pression
r_p	Rayon de pore
R	Constante des gaz parfaits
R_a	Rugosité moyenne
R_m	Résistance hydraulique de la membrane
R_{int}	Rétention intrinsèque

R_{obs}	Rétention observée
R_q	Rugosité moyenne quadrique
S_m	Surface de la membrane
t	Temps
T	Température
V	Vitesse moyenne d'écoulement
V_E	Volume d'échantillons (mL)
Z_i	Valence de l'ion i

Lettres grecques :

δ	Epaisseur de la couche de polarisation
ε_r	Constante diélectrique du solvant
ε_0	Permittivité du vide
κ^{-1}	Longueur de Debye
η	Viscosité dynamique du fluide
λ_0	Conductivité électrique de la solution de cœur
λ_{sup}	Conductivité électrique de la solution dans les pores
ζ	Potentiel zêta (V)
Ψ_0	Potentiel de surface
Ψ_β	Potentiel au PHI
Ψ_d	Potentiel au PHE
ϕ_i	Coefficient de partage stérique
$\emptyset_{i,Donnan}$	Coefficient de partage électrique
$\gamma_{i,s}$	Coefficient d'activités de l'espèce i dans la solution.
$\gamma_{i,m}$	Coefficient d'activités de l'espèce i dans la membrane
$\Delta\varphi_D$	Potentiel Donnan
Δp	Perte de charge
ρ_w	Masse volumique de l'eau
μ_T	Viscosité dynamique du perméat
Λ	Longueur d'onde

Introduction générale

Introduction générale :

Les activités agricoles, industrielles et domestiques entraînent le rejet de multiples composés dissous nocifs dans les eaux usées, appelés "micropolluants". Les micropolluants sont généralement présents dans l'eau à l'état de traces. La présence de ces contaminants représente une menace importante pour l'environnement et la santé humaine, c'est pourquoi leur élimination est indispensable. De nombreux articles ont été publiés concernant l'occurrence et le devenir des micropolluants dans l'environnement aquatique (Deblonde *et al*., 2011; Grandclément *et al*., 2017; Lapworth *et al*., 2012; Luo *et al*., 2014; Miege *et al*., 2009)

Les procédés traditionnels de traitement de l'eau n'éliminent pas efficacement les micropolluants. Par exemple, les traitements d'adsorption et de coagulation-floculation-décantation ont été largement étudiés pour l'élimination des micropolluants dans l'eau, mais leurs performances dans les filières de traitement de l'eau demeurent limitées (Boehler *et al*., 2012; Huerta-Fontela *et al*., 2011; Suarez *et al*., 2009). La séparation par membrane est une technologie de séparation physique prometteuse pour la rétention des micropolluants qui s'accumule ainsi dans le concentrat (ou rétentat). Cependant, les principaux facteurs limitant pour un résultat économique intéressant sont l'accumulation de matière organique à la surface de la membrane, qui conduit rapidement à une diminution significative du flux d'eau, et la nécessité de traiter le concentrat. Pour l'élimination des micropolluants qui possèdent en général de faibles masse molaires, seules la nanofiltration (NF), voire l'osmose inverse basse pression (OIPB), peuvent être considérées.

L'utilisation des procédés membranaires est très répandue, mais il s'agit exclusivement d'une étape de séparation et ils doivent être couplés à d'autres techniques pour détruire les polluants. Il existe plusieurs travaux dans la littérature sur le couplage des procédés membranaires avec d'autres techniques de traitement telles que les procédés biologiques ou les procédés d'oxydation avancées (POA).

Les POA sont des méthodes physico-chimiques basées sur des radicaux hydroxyles générés *in-situ* comme oxydant principal pour la dégradation non sélective des matières organiques jusqu'à leur minéralisation totale en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques ou jusqu'à la formation de plus petites molécules appelées sous-produits (Glaze *et al*., 1987;

Oturan and Aaron, 2014). Ces sous-produits sont en général plus facilement biodégradables que la molécule initiale. Toutefois, leur toxicité peut être parfois supérieure à celle des micropolluants dont elles sont issues (von Gunten, 2018).

Par conséquent, le couplage des procédés membranaires avec les POA pourrait être une voie de traitement prometteuse pour le traitement des eaux car cette approche combine, non seulement les avantages des deux techniques de traitement, mais pourrait permettre d'éliminerégalement leurs inconvénients respectifs (Ganiyu *et al*., 2015). La flexibilité technique de la technologie de séparation par membrane a permis différentes configurations de couplage avec les POA : i) en prétraitement pour préserver les membranes et réduire l'encrassement sur la surface membranaire, ii) en post-traitement pour minéraliser les micropolluants concentrés dans le rétentat ; ou encore iii) en un procédé hybride dans lequel les procédés membranaires et les POA fonctionnent simultanément dans un seul et même appareil pour séparer et dégrader les polluants.

Les POA basés sur l'utilisation d'ozone sont considérés comme les plus prometteurs pour des applications industrielles. Dans le traitement des eaux, la plupart des procédés à grande échelle utilisent des procédés à base d'ozone ou à base des radicaux hydroxyles, en raison de l'étendue de leur champ d'action pour l'élimination de plusieurs types de micropolluants, de leurs maturité, et /ou de leurs demande énergétique faible, et la mise en œuvre relativement facile à l'échelle réelle (von Gunten, 2018). L'ozone est un oxydant puissant qui peut réagir avec une large gamme de micropolluants tels que les pesticides, les produits cosmétiques, les médicaments, etc. Sa réactivité est basée sur deux mécanismes : une réaction directe où l'ozone moléculaire réagit sélectivement avec la matière organique, et une réaction indirecte par le biais des radicaux hydroxyles formés lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau. Ces radicaux sont beaucoup plus réactifs que l'ozone moléculaire qui est plus sélectif et réagit préférentiellement avec les composés riches en électrons comme les composés aromatiques (Beltran, 2003; von Gunten, 2003). Plusieurs paramètres, tels que la température, la composition de l'eau, le pH, la nature ou encore la concentration de la matière organique naturelle, influencent la décomposition de l'ozone entraînant la génération de radicaux hydroxyles (Gottschalk *et al*., 2009; von Sonntag and von Gunten, 2012). En outre, l'ajout de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pendant l'ozonation (procédé peroxone) accélère fortement la décomposition de l'ozone et dope la génération des radicaux (Buffle *etal*., 2006; Sein *et al*., 2007; Staehelin and Hoigne, 1982; Tomiyasu *et al*., 1985). Ce processus est basé

sur la réaction de l'anion hydroperoxyde (la base conjuguée de H_2O_2) avec O_3 qui initie sa décomposition.

Généralement, le procédé peroxone est réalisé dans un réacteur gaz-liquide. Cette configuration diphasique, combinant le transfert d'ozone et les réactions chimiques dans un seul réacteur, semble naturelle à première vue puisque la réaction rapide de l'ozone avec H_2O_2 pourrait améliorer le transfert d'ozone dans l'eau qui peut être un facteur limitant compte-tenu de la très faible solubilité de l'ozone dans l'eau (Beltran, 2003). Un inconvénient majeur des réacteurs gaz-liquide pour appliquer le procédé peroxone est le contrôle complexe des doses d'oxydants car la vitesse de transfert de matière de l'ozone et sa vitesse de réaction sont interdépendantes (Biard et *al*., 2018). En outre, cette configuration implique qu'une majorité voire la totalité de l'ozone réagisse à l'interface gaz-liquide, engendrant une formation privilégiée des radicaux à l'interface alors que les polluants sont principalement présents dans le cœur du liquide.

Cette étude a pour but de développer une approche innovante et un système avancé intégrant "membrane et oxydation" pour le traitement des eaux. La principale innovation de cette étude réside dans l'utilisation d'une configuration monophasique où l'ozone est solubilisé à forte concentration en amont de la membrane dans une eau pure ou à faible demande en ozone. Cette étape de transfert de l'ozone est facilement optimisable en dosant au plus juste la quantité d'ozone nécessaire, sans réaction parasite. Un système innovant pour la mise en œuvre du procédé peroxone a été développé (en rupture avec la configuration traditionnelle du procédé) dans lequel une eau pré-ozonée est mélangée directement dans la solution à traiter dopée en H_2O_2 (qui a pour but de décomposer l'ozone et former des radicaux) et en traceur de radicaux (dans notre étude le deéthylatrazine) (Figure 1). Le mélange rentre par la suite en contact avec la membrane de nanofiltration qui jouera le rôle de séparateur. Le choix des membranes s'est porté sur des membranes organiques qui sont moins coûteuses que les membranes céramiques (mais cependant moins résistantes chimiquement). Dans ce type de réacteur, une formation des radicaux au cœur du liquide est donc attendue. De plus, le mélange d'une eau pré- ozonée et de l'eau à traiter chargée en polluants devraient entrainer une décomposition brutale de l'ozone et conduire à une génération intensifiée de radicaux.

La première partie de ce travail sera donc focalisée sur la compatibilité de membranes organiques de NF commerciales avec l'ozone pour choisir le matériau le plus robuste et le plus résistant à l'ozone pour le couplage des procédés.

Ensuite, un pilote à l'échelle du laboratoire, combinant le procédé peroxone et la nanofiltration, a été développé afin de démontrer la faisabilité d'une telle approche (Figure 1). Une eau pré-ozonée a été mélangée, en continu, avec de l'eau dopée avec du H_2O_2 afin d'intensifier la formation des radicaux hydroxyles et avec du déethylatrazine DEA comme traceur des radicaux. Les matrices d'eau étudiée sont l'eau du réseau de la ville de Rennes et une eau de rivière (La Vilaine), situées à l'ouest de la France.

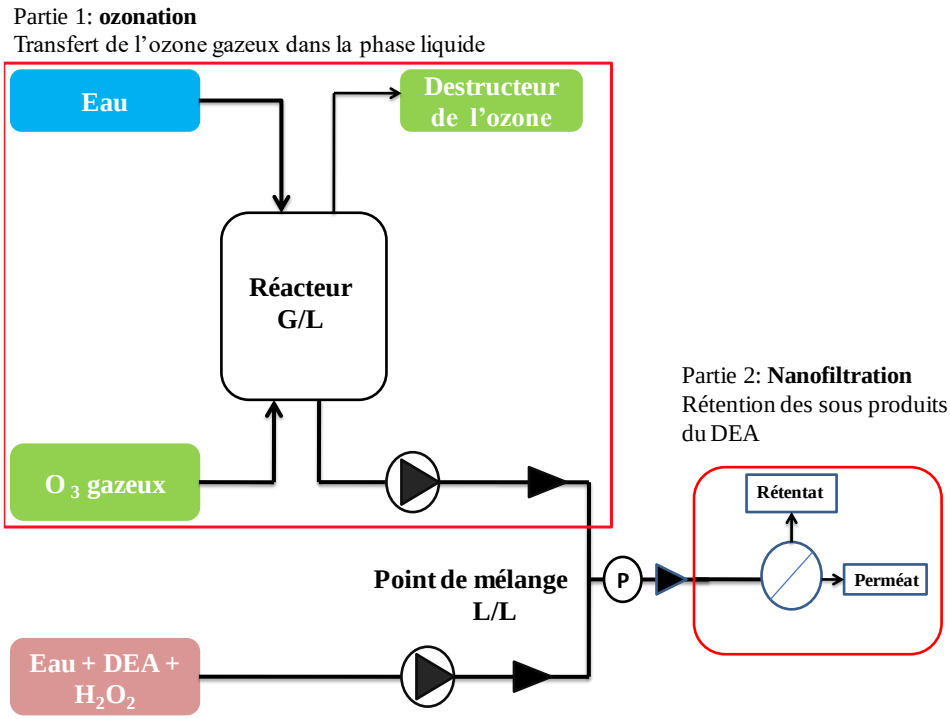


Figure 1 : Représentation schématique du procédé développé dans notre étude.

Le travail réalisé est développé dans ce manuscrit. Il est présenté sous forme de quatres chapitres complémentaires. Le premier chapitre est dédié à une revue bibliographique qui présente, (i) la problématique des micropolluants dans l'environnement et les procédés mis en œuvre pour les éliminer, (ii) les principes de base des séparations membranaires, les matériaux membranaires, la fabrication des membranes ainsi que les grandeurs caractéristiques des membranes, (iii) le principe de l'ozonation, la réactivité de l'ozone, les facteurs favorisant la décomposition de l'ozone, (iv) le procédé peroxone et (v) le couplage des procédés.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation du protocole d'exposition des membranes organiques de NF à l'ozone à différent pH ainsi que des différentes méthodes de caractérisation utilisées pour étudier l'impact de l'ozone sur les membranes. Il détaille également le fonctionnement du pilote de traitement avec ses différents modules ainsi que les méthodes de quantification des concentrations en ozone, peroxyde d'hydrogène et micropolluants.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation, par différentes techniques, des membranes exposées à l'ozone à différent pH.

Le quatrième chapitre présente la faisabilité du procédé couplant l'ozonation et la nanofiltration en configuration monophasique, les résultats des filtrations ainsi que la caractérisation des membranes exposées dans le procédé.

Références bibliographiques :

Beltran, F.J., 2003. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. CRC Press.

Biard, P.-F., Dang, T.T., Bocanegra, J., Couvert, A., 2018. Intensification of the O3/H2O2 advanced oxidation process using a continuous tubular reactor filled with static mixers: Proof of concept. Chemical Engineering Journal 344, 574–582.

Boehler, M., Zwickenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H., 2012. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. Water Science and Technology 66, 2115–2121.

Buffle, M.-O., Schumacher, J., Meylan, S., Jekel, M., von Gunten, U., 2006. Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O_3 Dose, pH, DOM and $HO^{\bullet}$-Scavengers on Ozone Decomposition and $HO^{\bullet}$ Generation. Ozone: Science & Engineering 28, 247–259.

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health 214, 442–

Ganiyu, S.O., van Hullebusch, E.D., Cretin, M., Esposito, G., Oturan, M.A., 2015. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. Separation and Purification Technology 156, 891–914.

Glaze, W.H., Kang, J.-W., Chapin, D.H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.

Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A., 2009. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications. John Wiley & Sons.

Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., Doumenq, P., 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. Water Research 111, 297–317.

Huerta-Fontela, M., Galceran, M.T., Ventura, F., 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. Water research 45, 1432–1442.

Lapworth, D., Baran, N., Stuart, M., Ward, R., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. Environmental pollution 163, 287–303.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the total environment 473, 619–641.

Miege, C., Choubert, J., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M., 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants–conception of a database and first results. Environmental Pollution 157, 1721–1726.

Oturan, M.A., Aaron, J.-J., 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 44, 2577–2641.

Sein, M.M., Golloch, A., Schmidt, T.C., von Sonntag, C., 2007. No marked kinetic isotope effect in the peroxone ($H_2O_2/D_2O_2+ O_3$) reaction: mechanistic consequences. ChemPhysChem 8, 2065–2067.

Staehelin, J., Hoigne, J., 1982. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. Environmental Science & Technology 16, 676–681.

Suarez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2009. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. Bioresource technology 100, 2138–2146.

Tomiyasu, H., Fukutomi, H., Gordon, G., 1985. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. Inorganic Chemistry 24, 2962–2966.

von Gunten, U., 2018. Oxidation processes in water treatment: are we on track? Environmental science & technology 52, 5062–5075.

von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Research 37, 1443–1467.

von Sonntag, C., von Gunten, U., 2012. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications. IWA Publishing.

Chapitre I : Etat de l'art

I.1 Micropolluants

I.1.1Généralités :

L'eau potable reste l'une des ressources les plus précieuses de la terre, sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Cependant, la quantité d'eau disponible pour l'utilisation par l'Homme est de plus en plus diminuée en raison de ses activités.

L'eau est très utilisée dans le secteur industriel pour diverses applications (Lefebvre and Moletta, 2006). Lors de son utilisation dans différentes étapes des procédés ou lors du nettoyage des installations industrielles, l'eau se charge enpolluants. Ces composés, parfois peu ou pas biodégradables, sont d'origines chimiques très diverses, sont plus ou moins polluants et/ou toxiques, et sont ensuite déversés, directement ou indirectement, dans les milieux aquatiques naturels.

Les substances chimiques anthropiques ayant des effets néfastes sur l'eau potable sont le plus souvent des composés organiques polaires présents dans les eaux à des faibles concentrations dans la gamme du ng/L au mg/L et sont communément désignés en tant que micropolluants (Benner *et al*., 2013).

Dans la partie suivante nous définissions, ce qu'est un micropolluant, son impact sur l'Homme et l'environnement ainsi que les procédés utilisés pour les éliminer.
Il existe, dans la littérature, plusieurs définitions des micropolluants (Grandclément*et al*., 2017; Luo *et al*., 2014; Schmitt *et al*.,2020; Kim et Zoh , 2016). Cependant, elles s'accordent toutes sur le fait qu'il s'agit de substances nocives pour l'homme et l'environnement, persistantes, non biodégradables et bioaccumulables, organiques ou minérales, provenant de diverses substances utilisées quotidiennement dans la société moderne et présentes à de faibles concentrations (du ng/L au mg/L).

Plus précisément, la définition du ministère Français de l'Environnement (devenu ministère de la Transition écologique et solidaire en 2017 puis ministère de la Transition écologique en 2020) est la suivante :

« Substance indésirable détectable dans l'environnement à très faible concentration (µg/L voire ng/L). Sa présence est, au moins en partie, due à l'activité humaine (procédés industriels, pratiques agricoles ou activités quotidiennes) et peut à ces très faibles

concentrations engendrer des effets négatifs sur les organismes vivants en raison de sa toxicité, de sa persistance et/ou de sa bioaccumulation ».

I.1.2 Problématique des micropolluants

L'agriculture, l'industrie et les pratiques domestiques dans le monde libèrent de multiples composés dans les eaux usées, induisant une préoccupation environnementale croissante concernant la présence de micropolluants dans les milieux aquatiques (Deblonde*et al*., 2011; Kim *et al*., 2007).Les différentes sources de micropolluants provenant de divers secteurs sont représentées dans la Figure I-1.

Les micropolluants sont des composés présents dans l'environnement à l'état de traces et dont les effets sur l'environnement et la santé de l'homme sont actuellement peu connues. Ces contaminants comprennent les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels, les produits chimiques industriels, ainsi que les pesticides et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). En raison de leur persistance, certains micropolluants organiques pourraient être toxiques et bioaccumulables avec des impacts importants sur la santé humaine et l'environnement (Grandclément*et al*., 2017).

Ces composés récalcitrants remontent dans la chaîne alimentaire, et leur concentration augmente au fur et mesure qu'ils sont transformés et métabolisés dans certains tissus des organismes, ce qui accroît leur toxicité dans l'environnement (Burkhardt-Holm, 2011). La préoccupation croissante concernant l'accumulation potentielle de micropolluants dans l'environnement aquatique a déclenché de nombreuses enquêtes sur leur dégradation biologique dans les systèmes de traitement des eaux usées (Stackelberg *et al*., 2007). Cependant, les stations d'épuration actuelles (STEP) utilisant des procédés biologiques classiques ne sont pas spécifiquement conçues pour éliminer les contaminants récalcitrants. Ainsi, en raison de leur persistance, beaucoup de ces molécules sont capables d'échapper aux procédés de traitement biologique des eaux usées et on les retrouve donc souvent dans l'environnement. Dans le cas des boues d'épuration, par exemple, les micropolluants peuvent se désorber et s'écouler vers les eaux de surface et donc les contaminer (Feng *et al*., 2013).

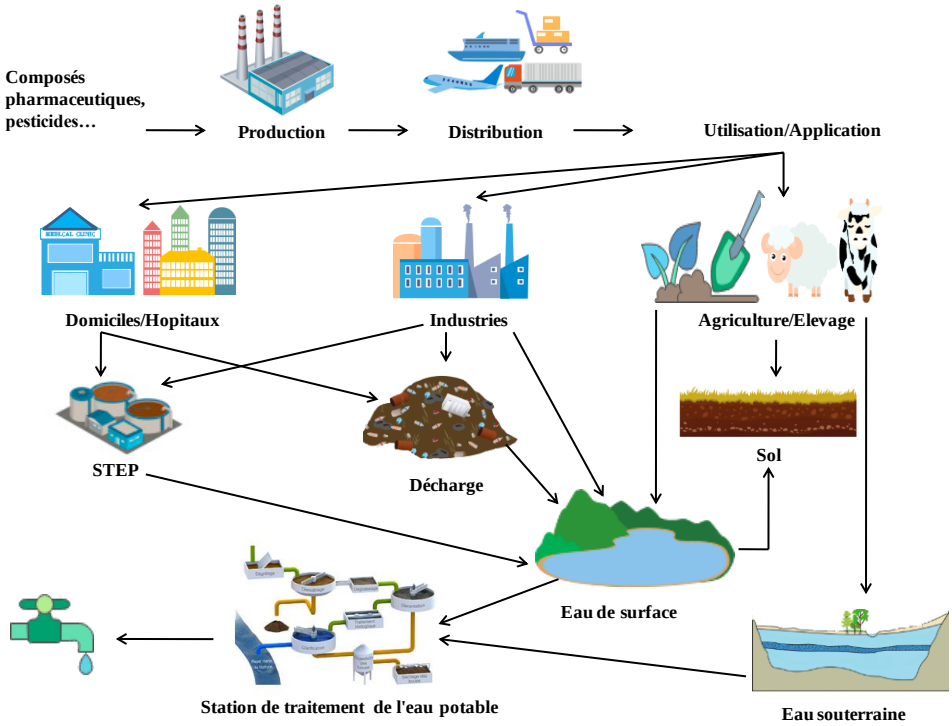


Figure I-1: Origine des micropolluants retrouvés dans l'environnement. Adapté de (Barbosa et al., 2016).

I.1.3 Catégories et sources des micropolluants

On peut distinguer trois grandes catégories de micropolluants : organiques, inorganiques et organométalliques (Chèvre and Erkman, 2011)

Les micropolluants organiques sont principalement composés de carbone et d'hydrogène. Ils sont généralement issus de synthèses industrielles. Dans cette catégorie, on trouve des pesticides, biocides, médicaments, cosmétiques, agents nettoyants, etc. provenant d'une utilisation humaine.

Les micropolluants inorganiques sont des composés contenant des métaux tels que le cuivre, le zinc, le fer, le plomb, etc. ou des métalloïdes (arsenic, silicium, bore, etc.). Les principales sources des micropolluants inorganiques sont l'extraction minière ainsi que les industries automobiles et le secteur de la construction.

Enfin les micropolluants organométalliques sont des substances intermédiaires entre les micropolluants organiques et inorganiques, combinant un métal et un composé organique tel que les organoétains, utilisés dans les années 80 dans la peinture des bateaux pour limiter la prolifération d'algues et de microorganismes sur la coque.

Parmi les micropolluants organiques, la famille des pesticides est particulièrement préoccupante pour la population, en raison de leurs effets potentiellement néfastes sur la santé, même à de très faibles concentrations (Plakas and Karabelas, 2012).

I.1.4 Pesticides

En agriculture, les pesticides sont utilisés afin d'obtenir des rendements agricoles plus élevés. D'après l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), *les pesticides sont définis comme* : ***«toute substance ou association de substances qui est destinée à repousser, détruire ou combattre les ravageurs et les espèces indésirables de plantes ou d'animaux causant des dommages ou se montrant autrement nuisibles durant la production, la transformation, le stockage, le transport ou la commercialisation des denrées alimentaires, des produits agricoles, du bois et des produits ligneux, ou des aliments pour animaux, ou qui peut être administrée aux animaux pour combattre les insectes ».***

I.1.4.1 Impact des pesticides

Sur l'Homme

Les pesticides comprennent une variété de molécules aux propriétés diverses qui leur confèrent différents degrés de persistance dans l'environnement, de mobilité, de potentiels toxiques, cancérigènes, mutagènes et tératogènes ou un effet endocrinien sur plusieurs organismes non ciblés (Armas *et al*., 2007).

La principale source d'exposition pour l'Homme est les résidus dans les aliments mais ils peuvent également être introduits dans le corps par ingestion d'eau potable, par inhalation d'air contaminé ou encore par contact avec la peau. L'absorption des pesticides se fait donc par la peau, les yeux, les poumons ou le tractus intestinal. L'ingestion peut se faire par des aliments, des ustensiles, des mains ou des cigarettes contaminées. Après ingestion, le pesticide peut être métabolisé ou stocké dans la graisse corporelle (Skinner *et al*., 1997).

La toxicité des pesticides dépend de la dose, du type de produit chimique et de ses métabolites, de la santé des individus et de leur susceptibilité génétique. Différents effets ont pu être rapportés dans la littérature.

Ainsi, l'ingestion et l'exposition aux pesticides provoquent des problèmes cardiovasculaires, des dégénérescences rétiniennes, des dégénérescences musculaires, des cancers ainsi que des leucémies chez l'Homme (Bolong*et al*., 2009; Infante-Rivard *et al*., 1999; Kettles *et al*., 1997; Ma *et al*., 2002; Vo *et al*., 2019).

Sur l'environnement

Les pesticides peuvent contaminer le sol, l'eau, l'herbe et d'autres types de végétation. En plus de tuer les insectes ou les mauvaises herbes, les pesticides peuvent être toxiques pour une multitude d'autres organismes, y compris les oiseaux, les poissons, les insectes utiles et les plantes non ciblées. Les insecticides sont généralement la classe de pesticides la plus toxique, mais les herbicides peuvent également présenter des risques (Aktar*et al*., 2009).
De nombreux pesticides sont peu dégradables, ils persistent dans le sol, s'infiltrent dans les eaux souterraines et les eaux de surface et contaminent l'environnement au sens large (Kumar *et al*., 2013).

En fonction de leurs propriétés chimiques, ils peuvent pénétrer dans les organismes, s'accumulent dans les chaînes alimentaires et par conséquent influencer l'environnement.

I.1.5 Procédés d'élimination des micropolluants

Différents procédés de traitement des micropolluants sont mis en œuvre dans le traitement des eaux usées industrielles et urbaines. Ces procédés peuvent être classés en deux catégories : les procédés séparatifs et les procédés oxydatifs. Les procédés séparatifs visent à séparer les micropolluants de l'eau à traiter alors que les procédés oxydatifs ont pour but de dégrader les polluants. Dans la partie suivante, ces différents types de procédés seront détaillés et leurs avantages et inconvénients seront présentés.

I.1.5.1 Procédés séparatifs

Les procédés séparatifs sont des techniques permettant de séparer un mélange de substances en deux ou plusieurs composants distincts. Ils sont utilisés dans le but de purifier (par extraction d'impuretés du composé d'intérêt), de concentrer (par élimination d'une partie du solvant) ou de fractionner (par séparation d'un mélange complexe en plusieurs mélanges différents) un mélange complexe. Le principe de ces techniques est de transférer les polluants vers une phase liquide ou solide. Cependant, les polluants ne sont pas détruits et un traitement ultérieur est donc nécessaire (par exemple : incinération ou mise en décharge). Il existe différents procédés séparatifs basés sur différents principes physiques.

I.1.5.1.1 Coagulation– Floculation

Le processus de coagulation et de floculation est un processus physico-chimique facile à mettre en œuvre et qui fonctionne en neutralisant les particules en suspension chargées négativement (Saritha *et al*., 2017). Par la suite, les particules déstabilisées s'agglomèrent pour former des flocs plus gros (Lee *et al*., 2012).Parmi les coagulants les plus utilisés, en raison de leur grande disponibilité et de leur efficacité de coagulation exceptionnelle, on trouve le chlorure ferrique et l'alun (Zhao *et al*., 2015). La coagulation et la floculation assurent une réduction significative de la demande biologique en oxygène (DBO_5), de la demande chimique en oxygène (DCO), du carbone organique total (COT) et un bon abattement des particules insolubles et des particules colloïdales. Cependant, les inconvénients de cette technique sont la nécessité de mettre en place un décanteur pour séparer l'eau des flocs, le risque d'envoyer du floculant dans le reste de la filière (ce qui peut provoquer le colmatage des membranes), la production d'un volume de bouede décantation important qui doit être traité et l'utilisation de produits chimiques.

Acero *et al*, ont étudié l'efficacité d'élimination de onze micropolluants des rétentats d'UF et de NF générés lors de la filtration des effluents secondaires d'une station d'épuration (Acero*et al*., 2016). Il s'avère que la coagulation a éliminé préférentiellement les composés à haut poids moléculaire, ne permettant pas d'éliminer la plupart des micropolluants.
Kooijman*et al*, ont étudié le potentiel de la coagulation / floculation pour éliminer les produits pharmaceutiques des eaux usées brutes (Kooijman *et al*., 2020). Ils ont conclu que la coagulation / floculation n'est pas une bonne méthode pour concentrer les produits pharmaceutiques pendant le traitement des eaux usées municipales.

I.1.5.1.2 L'adsorption

L'adsorption est une méthode de séparation physique pour l'élimination des polluants. Au cours de ce processus, le polluant présent dans l'eau à traiter, appelé adsorbat, est adsorbé à la surface d'un solide, appelé adsorbant. Des matériaux ayant une surface spécifique élevée et une cinétique d'adsorption rapide sont généralement utilisés comme adsorbants. Les adsorbants à forte teneur en carbone sont utilisés pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques, alors que les adsorbants à base inorganique sont utilisés pour éliminer les métaux lourds (Gupta *et al*., 2009).

L'adsorption est un traitement efficace quand la charge en polluant à traiter est importante et plutôt destiné au traitement des molécules hydrophobes ou chargées

positivement (atrazine, propiconazole, ibuprofène, benzotriazole…) (Masson, 2015). Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en traitement de l'eau. Il possède une efficacité à large spectre en raison de sa porosité élevée, de sa grande surface spécifique et du degré élevé d'interactions de surface (Rizzo *et al*., 2019). Le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG) ont tous deux étés largement utilisés dans les procédés d'adsorption en raison de leur disponibilité sur le marché. L'adsorption peut être affectée par les propriétés de l'adsorbat (pKa, taille moléculaire…) et de l'adsorbant (surface spécifique, taille et texture des pores, chimie de surface et teneur en matières minérales) (Kovalova *et al*., 2012). Cette technique a également un potentiel pour le traitement des effluents secondaires et s'est avérée plus efficace pour éliminer les micropolluants que le procédé de coagulation-floculation (Choi *et al*., 2008). Néanmoins, l'adsorption est limitée par la saturation des sites actifs de l'adsorbant ce qui nécessite son élimination par incinération, remplacement ou régénération. La régénération de l'adsorbant est coûteuse et peut entraîner une perte du solide (charbon actif).

I.1.5.1.3 Procédés membranaires

La filtration membranaire est un procédé de séparation physique en phase liquide. Elle repose sur le principe de perméation à travers une membrane permsélective. Cette membrane permsélective, selon ses caractéristiques intrinsèques et son mode d'utilisation, constitue une barrière permettant ou favorisant le transfert de certaines matières par rapport à d'autres.
Deux phases sont obtenues :

- Le *rétentat* ou *concentrat* dans lequel se concentrent les molécules et/ou particules retenues par la membrane.
- Le *perméat* ou *filtrat* contient les molécules et/ou particules qui passent à travers la membrane.

Les opérations de séparations membranaires représentent aujourd'hui une alternative crédible aux procédés traditionnels, en apportant des solutions à faible impact environnemental et en s'intégrant facilement dans les procédés industriels existants (Drioli *et al*., 2012).La force motrice pour la majorité des opérations membranaires conventionnelles telles que la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) est un gradient de pression transmembranaire. On appelle alors ces opérations « procédés baromembranaires ».

La nanofiltration ainsi que l'osmose inverse ont été largement utilisées pour la rétention des micropolluants (Arola *et al*., 2019; Licona*et al*., 2018).

La Figure I-2 montre les différents procédés membranaires classés selon leurs caractéristiques.

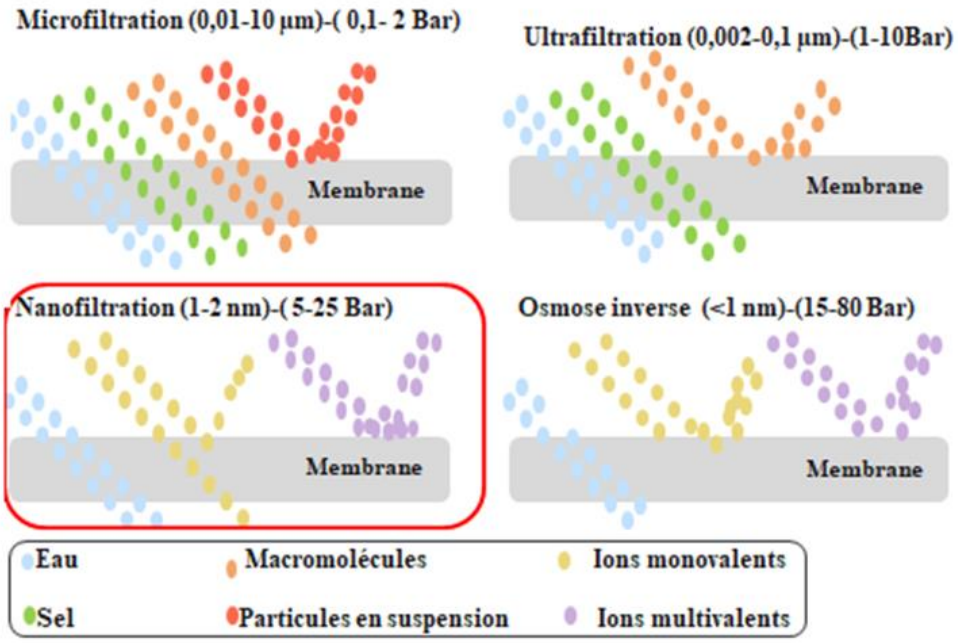


Figure I-2 : Classification des procédés membranaires selon leurs caractéristiques

La rétention des micropolluants dans les procédés membranaires peut généralement être obtenue par exclusion de taille, adsorption sur la membrane et répulsion électrostatique (Luo *et al*., 2014). Les mécanismes d'élimination dépendent d'un certain nombre de facteurs tels que le type de procédé membranaire, les caractéristiques de la membrane, les conditions opératoires, les caractéristiques spécifiques des micropolluants et le degré de colmatage de la membrane (Schäfer *et al*., 2011).

Yoon *et al*, ont étudié l'élimination des perturbateurs endocriniens et les produits pharmaceutiques ayant différentes propriétés physico-chimiques (par exemple, la taille, l'hydrophobicité et la polarité) par des membranes de nanofiltration (NF) et d'ultrafiltration (UF). Pour les composés polaires, la membrane de NF (44 à 93% d'élimination sauf le naproxène sans rejet) s'est montrée plus efficace que la membrane d'UF avec des éliminations typiques de moins de 40% à l'exception de quelques composés (triclosan, 87%, oxybenzone,

77%, progestérone, 56%) (Yoon *et al*., 2006). Ces différences sont principalement liées aux mécanismes d'exclusion stériques limités en UF.

Yangali-Quintanilla*et al,* ont comparé l'élimination de différents micropolluants (produits pharmaceutiques, pesticides, perturbateurs endocriniens et autres) par NF et OI. L'efficacité d'élimination des membranes de NF était très proche de celle réalisée par les membranes d'OI. L'efficacité moyenne de la rétention par NF était de 82% pour les contaminants neutres et de 97% pour les contaminants ioniques, tandis que l'OI a réussi à éliminer 85% des contaminants neutres et 99% des contaminants ioniques (Yangali-Quintanilla*et al*., 2011).

Le procédé de nanofiltration sera présenté plus en détails dans la partie 2 de ce chapitre.

I.1.5.2 Procédés oxydatifs

En raison de la nature réfractaire de certains micropolluants, les traitements physico-chimiques et biologiques classiques ne sont pas en mesure d'assurer une élimination complète de ces composés. Pour surmonter le problème, l'ozonation, la chloration ou encore des procédés d'oxydation avancée (POA) peuvent être envisagés. L'ozonation et la chloration sont déjà couramment mises en œuvre en traitement de l'eau potable et sont des procédés matures, tandis que les POA sont encore peu utilisés industriellement mais font l'objet de nombreuses études en raison de leur potentiel d'élimination des micropolluants.

I.1.5.2.1 Chloration

Chloration est largement utilisée dansle traitement de l'eau, en désinfection, pour inactiver les micro-organismes, car elle est efficace, bon marché et facile à mettre en œuvre (Deborde and vonGunten, 2008). Toutefois, ce réactif est très sélectif à l'égard des composés organiques et sa réactivité est généralement limitée à des sites particuliers riches en électrons (tels que les sites fonctionnels de types amines ou contenant du soufre réduit ou des cycles aromatiques activés) (Deborde and vonGunten, 2008).

Différents auteursont suggéré que la chloration peut décomposer efficacement certainsmicropolluantstels queles composés œstrogéniques, lesperturbateurs endocriniens, les antibiotiques, les filtres UV et les anti-inflammatoires non stéroïdiens (Abdallah *et al*., 2015; Gao *et al*., 2016; Hu *et al*., 2003; Negreira *et al*., 2015). La chloration permet d'initier et

d'accélérer le clivage des liaisons azoïques, de recycler l'eau et de ne pas générer de boues (Crini and Lichtfouse, 2019).

La pré-chloration (ajout de chlore dans l'eau à traiter en amont de processus ou à l'entrée de l'eau en station) peut provoquer l'oxydation des micro-contaminants en sous-produits intermédiaires qui pourraient être plus toxiques et moins éliminables que les composés d'origine (Ahmed *et al*., 2017). Ainsi, la chloration peut mener à la libération de composés volatils et d'amines aromatiques.
Gibs*et al,* ont conclu que l'élimination des agents antibiotiques parchlorationde l'eau potable nécessite un temps de contact suffisant (Gibs*et al*., 2007).

Un inconvénient majeur associé à l'utilisation du chlore comme désinfectant est son potentiel de réaction avec la matière organique naturelle (MON) présente dans les sources d'eau brute pour former un certain nombre de sous-produits de désinfection (SPD) (Chin and Bérubé, 2005). Certains de ces SPD sont liés à des risques de cancer et d'anomalies de la reproduction.

I.1.5.2.2 Traitement biologique

La dégradation biologique d'un polluant fait référence à l'élimination par l'activité métabolique des organismes vivants. On distingue deux types de traitements : traitement aérobie (en présence d'oxygène) et traitement anaérobie (en absence d'oxygène). Le traitement biologique par boues activées est largement utilisé dans les STEP. Ce procédé consiste à traiter une eau usée par un concentré de bactéries aérobies. Les bactéries consomment les polluants et les transforment en boues.

Le traitement biologique présente l'avantage d'être un procédé écologique et économique capable d'éliminer lesmolécules de phosphore, d'azoteet decarboneprésentes dans les eaux usées. Néanmoins, les procédés biologiques conventionnels ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants, en particulier pour le traitement des eaux usées industrielles, car de nombreuses substances organiques produites par l'industrie chimique sont toxiques ou résistantes au traitement biologique (Abdolkhani and Karimi, 2011; Adams *et al*., 1996; Bowers *et al*., 1988; Lapertot *et al*., 2006; Munoz and Guieysse, 2006). D'autre part, les procédés biologiques forment des boues en excès à partir du procédé de boues activées qui est l'un des problèmes les plus rencontrés dans le traitement aérobie des eaux usées (Liu and Tay, 2001).Ces boues nécessitent un traitement ultérieur.

I.1.5.2.3 Bioréacteur à membrane (BRM)

Le BRM est une technologie hybride qui couple un système biologique et une étape de séparation sur membrane poreuse (Grandclément*et al*., 2017). Cette technologie est une intensification du système biologique à boues activées qui se caractérise par le remplacement du traditionnel décanteur secondaire par une unité de filtration membranaire (Xing *et al*., 2000).

Les BRM présentent les avantages suivants par rapport aux traitements biologiques classiques des eaux usées (Ngo *et al*., 2012) : qualité élevée des effluents traités, excellente capacité de séparation microbienne, bonne maitrise du temps de rétention des boues et du temps de rétention hydraulique, teneur élevée en biomasse, faible production de boues.
Cependant, l'élimination des micropolluants dans un BRM peut être affectée par un certain nombre de facteurs, tels que l'âge et la concentration des boues, l'existence de compartiments anaérobies, la composition des eaux usées, les températures de fonctionnement, le pH et la conductivité (Kovalova*et al*., 2012).

Kovalova*et al.*, ont utilisé un BRM à l'échelle pilote pour le traitement sur site des effluents hospitaliers. Ils ont constaté que la réduction globale de tous les produits pharmaceutiques et métabolites n'était que de 22% (Kovalova *et al*., 2012).

I.1.5.2.4 Les procédés d'oxydation avancés et l'ozonation

Les procédés d'oxydation avancéssont des technologies d'oxydoréduction efficaces qui présentent un certain avantage par rapport aux traitements conventionnels classiques, comme des taux de dégradation élevés et la non-sélectivité (Luo *et al*., 2014). Généralement, les POA sont basés sur la génération *in-situ* d'un oxydant très puissant, comme les radicaux hydroxyles (°OH), obtenus à une concentration suffisante pour décontaminer efficacement les eaux. Ainsi, les POA sont définis comme des techniques produisant des radicaux hydroxyles (°OH) et mis en œuvre à température et pression ambiantes. Il convient de noter qu'il se développe actuellement des POA basés sur la génération d'autre type de radicaux comme le radical $SO_4^{\bullet-}$.

Il existe de nombreux POA actuellement en développement. On peut diviser les POA en trois catégories : (i) ceux couplant l'ozone aux ultraviolets, ultrasons, peroxyde d'hydrogène, catalyseur, (ii) ceux couplant le peroxyde d'hydrogène aux ultrasons, ultraviolets ou oxyde de Fer (II) Fe^{2+}, (iii), et ceux reposant sur un phénomène physique : UV seul, photocatalyse + UV ou ultrasons. La Figure I-3 schématise les différents POA**.** Quelques procédés d'intérêt sont détaillés dans la partie suivante.

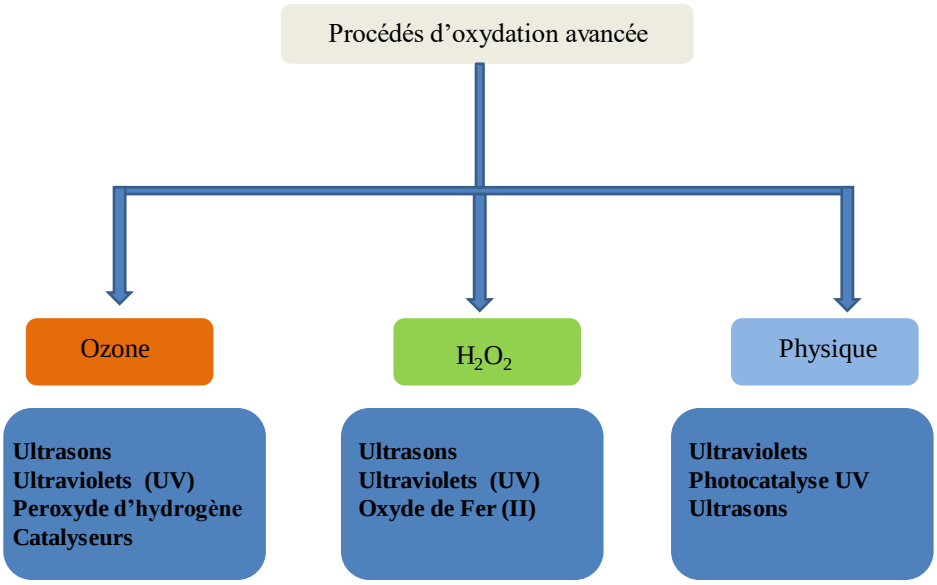


Figure I-3 : Les différents procédés d'oxydation avancée.

I.1.5.2.4 .1Fenton et photo-Fenton

La réaction de Fenton est basée sur l'utilisation d'un mélange de sels de fer (Fe^{2+}) et de H_2O_2, générant des radicaux (°OH) dans des conditions acides. Le fer agit comme un catalyseur avec uneactivité maximale à pH =3(Miklos *et al.*, 2018). Pour éviter la précipitation du fer, le procédé Fenton est limité aux conditions acides. Le procédé photo-Fenton couple les réactifs de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) avec une irradiation solaire ou UV.

Trovo*et al.*, ont examiné l'efficacité du procédés photo-Fenton utilisant un simulateur solaire pour la dégradation de l'amoxicilline en présence de deux espèces de fer différentes, le complexe de ferrioxalate et le $FeSO_4$. L'élimination complète de l'amoxicilline a été obtenue en 5 minutes en présence du complexe de ferrioxalate, alors que 15 minutes ont été nécessaires lorsque le $FeSO_4$ a été appliqué en présence de 120 mg/L d'H_2O_2 (Trovo*et al.*, 2011).

Les procédés à base de Fenton présentent certains inconvénients : ils nécessitent un faible pH (2,5-4), ce qui entraîne une augmentation des coûts d'exploitation. De plus, il forme des anions à des concentrations élevées dans les eaux usées traitées, ainsi qu'une grande quantité de boues ferreusesnécessitant un traitement supplémentaire (Goodwin *et al.*, 2017).

I.1.5.2.4 .2 Sonolyse

La sonolyse est basée sur une irradiation de l'eau à traiter par des ultrasons. Cette technique permet la production de radicaux (°OH) à partir de la pyrolyse de l'eau en raison de la forte intensité des bulles de la cavitation acoustique.

Serna-Galvis*et al,* ont étudié la dégradation de l'oxacilline par le procédé de sonolyse à une fréquence de 275 KHz. Il a été constaté une dégradation efficace de l'oxacilline et une élimination de l'activité antimicrobienne en présence et en absence d'additifs (carbonate de calcium et mannitol) (Silva *et al*., 2017).

Adityosulindro*et al.*, ont examiné l'élimination de l'ibuprofène dans les eaux usées par sonolyse et sono-Fenton. L'efficacité du procédé de sonolyse a été limitée dans les eaux usées, principalement en raison d'un pH plus élevé qui provoque une augmentation de la solubilité de la molécule (Adityosulindro *et al*., 2017).

I.1.5.2.4 .3 Photocatalyse

La photocatalyse s'est révélée être une technologie prometteuse pour dégrader divers composés organiques, notamment les composés aromatiques chlorés réfractaires (Agustina *et al*., 2005).

La photocatalyse hétérogène est un procédé faisant intervenir un catalyseur et un rayonnement UV. Le principe de la photocatalyse en phase hétérogène est basé sur la formation de paires « électron-trou » sur un catalyseur, en général un semi-conducteur (par exemple TiO_2, ZnO, CeO_2…). Le semi-conducteur doit être photo-excité par les rayons UV. Les avantages de la photocatalyse se résument en : une production *in-situ* de radicaux réactifs, peu de consommation de produits chimiques, minéralisation des polluants, dégradation des molécules récalcitrantes (colorants, antibiotiques, etc.), très bon abattement de la demande chimique en oxygène (DCO).

Mahalakshmi *et al*, ont étudié la dégradation photocatalytique du carbofuran en présence de TiO_2 ou d'oxyde de zinc (ZnO) comme photocatalyseurs. Les résultats ont montré que l'élimination, en présence de TiO_2, était plus efficace qu'en présence de ZnO. En outre, le suivi du processus de minéralisation par chromatographie à haute performance a montré que pendant la première heure, les pesticides se dégradaient en fragments plus petits, qui étaient ensuite complètement minéralisés. Les résultats ont prouvé que la dégradation photochimique

pouvait être une méthode efficace de minéralisation des pesticides avec des structures chimiques similaires (Mahalakshmi*et al*., 2007).Cependant, l'oxydation photocatalytique est une réaction lente et coûteuse en raison de l'irradiation non uniforme des catalyseurs entraînant une perte importante d'énergie (Gogate and Pandit, 2004). D'autre part, cette technique présente certains inconvénients : pas viable économiquement pour les petites et moyennes industries, formation de sous-produits qui peuvent être plus toxiques que la molécule de départ, faible débit à traiter sans oublier le dépôt de semi-conducteur en bas de réacteur. Les semi-conducteurs nécessitent une régénération pour des éventuelles réutilisations.

I.1.5.2.5 Ozonation

L'ozone (O_3) est un gaz hautement réactif et instable. Sa décomposition se fait dans des conditions environnementales normales. Son potentiel d'oxydation (2,07 V) est 1,5 fois supérieur à celui du chlore, inférieur uniquement à celui du fluor (3,06 V). Compte tenu des caractéristiques hautement oxydantes et de l'efficacité de l'ozone en tant qu'agent de désinfection et antimicrobien, il a suscité un grand intérêt dans le domaine de traitement des eaux potables et des eaux usées (vonGunten, 2003; vonSonntag and vonGunten, 2012), ainsi que dans l'industrie agro-alimentaire (da Silva *et al*., 2011). L'ozonation est un processus consistant à utiliser l'ozone pour éliminer les contaminants, soit par réaction de l'ozone moléculaire sur les contaminants (voie directe), soit par réaction avec des radicaux libres (notamment °OH) résultant de la décomposition de l'ozone dans l'eau (voie indirecte). Les radicaux libres produits sont très réactifs et moins sélectifs que les oxydants chimiques classiques (O_3, H_2O_2, chlore, etc.).L'ozonation est une technique pertinente pour réduire considérablement la charge de micropolluants des stations d'épuration à grande échelle (Hollender *et al*., 2009). L'ozonation est efficace pour décolorer divers colorants textiles et les effets toxiques des effluents textiles (Pesoutova *et al*., 2017).

Sui *et al*, ont montré dans leur étude qu'une concentration d'ozone inférieure à 5mg/L permettait une élimination élevée pour la plupart des micropolluants ciblés. Les concentrations de carbamazépine, diclofénac, indométacine, sulpiride et triméthoprime ont été considérablement réduites de plus de 95%.En revanche, le bezafibrate s'est montré très résistant à l'ozonation et n'a été éliminé que de 14% (Sui *et al*., 2010).

L'ozonation a également une limitation liée à la courte demi-vie de l'ozone, nécessitant une génération d'ozone en continu, ce qui augmente la consommation d'énergie et le coût de

fonctionnement du processus. Il est donc nécessaire d'optimiser la production d'ozone et son utilisation pour rendre le coût du processus de traitement des effluents acceptables. Afin de limiter le coût énergétique de l'ozonation et favoriser la génération du radical hydroxyle, l'ozonation peut être couplée à d'autres procédés. L'ozonation en combinaison avec du peroxyde d'hydrogène, une lumière UV, ou un catalyseur est utilisée pour augmenter la génération de radicaux hydroxyles ce qui améliore l'efficacité de la dégradation et réduit les coûts opérationnels (Gómez-Pacheco *et al*., 2011).

I.1.5.2.5.1 Ozonation/Ultrason (O_3/US)

L'oxydation synergique O_3/US est un processus d'oxydation avancée. Elle est devenue très intéressante en raison de ses avantages d'être non sélective et d'être particulièrement efficace pour éliminer les polluants persistants et bioréfractaires dans l'eau (Song *et al*., 2007). La dégradation des polluants organiques par ultrasons est un processus physico-chimique résultant de l'effet de cavitation supersonique (Ince *et al*., 2001; Joseph *et al*., 2000; Tezcanli-Güyer and Ince, 2004). Une attention a été portée sur l'utilisation des ultrasons en combinaison avec l'ozone pour le traitement des eaux usées de l'industrie textile (Pesoutova*et al*., 2017).

Song *et al*, ont conclu dans leur étude quelatechnologie de combinaison O_3/US a un effet notable sur la dégradation de l'aniline. 51% du COT et presque toute l'aniline ont été éliminés après 30minutes avec O_3/US (Song et al., 2007). Les études ont prouvé que la combinaison de l'ozone et des ultrasons est efficace pour éliminer les colorants, la DCO et le COT (Szpyrkowicz*et al*., 2001; Vajnhandl and Le Marechal, 2007).

I.1.5.2.5.2 Ozonation/ Rayons UV (O_3/UV)

Les procédés d'oxydation avancée basés sur les UV reposent sur la formation de radicaux hydroxyles °OH par les réactions directes d'ozonation et de photolyse et l'oxydation des radicaux hydroxyles (Mahdi *et al*., 2021). Il a été observé que l'ozone/UV est plus puissant pour la destruction des composés organiques réfractaires que l'ozone seul (Gurol and Vatistas, 1987).

Gurol *et al*, ont étudié les mécanismes de réaction de l'oxydation de divers composés phénoliques par l'ozone et l'ozone/UV. Les résultats expérimentaux ont indiqué que la réaction des radicaux libres est la principale voie d'oxydation des composés phénoliques. Pour

un pH spécifique, les taux d'élimination du phénol et du COTsont les plus élevés pour l'ozone/UV, suivis de l'ozone et de la lumière UV seule (Gurol and Vatistas, 1987).

Shu *et al*, ont évalué la combinaison O_3/UV sur un effluent de six colorants azoïques. Il a été constaté que plus de 95% de la couleur a été éliminée en moins de 11,5 minutes pour les six colorants azoïques (concentration initiale du colorant 20,0 mg L^{-1}, débit d'oxygène 6,0 $L.min^{-1}$) (Shu and Chang, 2005).

I.1.5.2.5.3 Ozonation catalytique

L'ozonation catalytique, consiste en l'ajout d'un catalyseur au processus d'ozonation pour améliorer la dégradation des composés organiques réfractaires présents dans l'eau à traiter. Le catalyseur favorise la décomposition de l'ozone pour produire des radicaux hydroxyles (Faria *et al*., 2009; Jeirani and Soltan, 2016). L'ozonation catalytique facilite également la réaction des composés organiques avec de l'ozone à la surface du catalyseur et donc l'augmentation de la dégradation des composés organiques (Legube and Leitner, 1999).

Selon le type de catalyseurs utilisés dans le processus, l'ozonation catalytique peut être classée en deux types : homogène ou hétérogène. Dans l'ozonation catalytique homogène, des ions de métaux de transition (Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II) et Cr(III)) sont utilisés pour décomposer l'ozone, tandis que dans l'ozonation catalytique hétérogène, des catalyseurs solides (charbon actif, alumine, oxyde de titane, silice, oxyde de cérium etc.) sont utilisés pour la décomposition de l'ozone (Ghuge and Saroha, 2018).

La catalyse homogène est limitéeen raison des ions de métaux de transition qui sont nocifs pour l'environnement et qui doivent être séparés des effluents traités. La séparation des ions de métaux de transition est une tâche difficile car leur concentration dans l'eau est très faible. Pour surmonter ces limitations, on favorise l'utilisation des catalyseurs hétérogènes car ils sont faciles à séparer et peuvent maintenir une activité catalytique plus longtemps (Ghuge and Saroha, 2018).

I.1.5.2.5.4 Procédé peroxone O_3/ H_2O_2

Le procédé peroxone a connu un énorme succès dans la dépollution des eaux. Ce procédé est abordé en détail dans la partie 4 de ce chapitre I.

I.1.5.3 Couplage de procédés

Le couplage de procédé est une combinaison de deux procédés (ou plus) utilisée pour assurer une bonne qualité d'eau traitée et éventuellement pallier les carences des opérationsunitaires individuelles. La nécessité des technologies couplées découle du fait qu'aucune des technologies de traitement utilisée seule ne peut éliminer tous les composés (Ternes *et al*., 2002). Des procédés fiables capables d'éliminer les micropolluants restent à développer. En effet, l'élimination de certains composés récalcitrants peut être améliorée grâce à la combinaison de deux processus en raison d'effets synergiques. D'autre part, un bon choix des principaux paramètres de fonctionnement, tels que le pH, la température, le débit de fonctionnement, etc. peut conduire à une amélioration substantielle des performances du couplage des procédés.

La nanofiltration a connu un succès considérable en permettant une bonne rétention des micropolluants et la production d'un perméat de bonne qualité. Cependant, les phénomènes de colmatage de la membrane et la problématique de gestion des concentrats demeurent des inconvénients de cette technique. D'autre part, les POA tels que l'ozonation sont basés sur la génération *in-situ* d'un oxydant puissant tel que les radicaux hydroxyles (°OH) permettant la dégradation des micropolluants récalcitrants. Néanmoins les POA sont susceptibles de conduire à la formation de sous-produits potentiellement plus toxiques que les composés initiaux. Le couplage de procédés séparatifs et oxydatifs peut constituer une bonne alternative pour réduire les coûts de traitement d'eaux contenant des polluants persistants, peu biodégradables et/ou toxiques.

Dans cette étude, un couplage de la nanofiltration et de l'ozonation est envisagé. Ces deux procédés seront ainsi présentés en détail dans les parties I.2 et I.3, respectivement.

I.2 Nanofiltration

I.2.1 Principe de la nanofiltration :

Les membranes de nanofiltration (NF) sont apparues sur le marché à la fin des années 80. La taille de pores des membranes de NF est généralement de l'ordre de 1 à 2 nm, ce qui correspond à un seuil de coupure de la masse moléculaire (MWCO) compris entre 100 et 1000 Da (Oatley *et al*., 2012). Les principales caractéristiques des membranes NF sont un rejet élevé des ions multivalents, un flux plus élevé que celui des membranes OI mais un faible rejet des ions monovalents (Paul and Jons, 2016). Ces propriétés ont permis à la NF d'être utilisée dans de nombreux domaines, en particulier le traitement de l'eau, l'industrie pharmaceutique, les biotechnologies, et l'industrie agro-alimentaire (Mohammad *et al*., 2015).

Par ailleurs, la NF est un processus extrêmement complexe et ses performances dépendent des phénomènes interfaciaux qui se produisent à la surface de la membrane et dans ses nanopores. La capacité de rétention des membranes de NF peut être attribuée à une combinaison d'effets stériques, de Donnan et diélectriques (Mohammad *et al*., 2015).

I.2.2 Structure des membranes de nanofiltration

I.2.2.1 Membranes asymétriques ou anisotropes

Les membranes asymétriques ont une structure hétérogène qui varie le long de leurépaisseur. La Figure I-4 représente une membrane asymétrique. Elles sont formées essentiellement de deux parties distinctes : la peau active et la sous-couche poreuse. La peau active est la partie sélective de la membrane. Elle possède la porosité la plus faible. Les performances, en filtration, de la membrane dépendent donc principalement des propriétés de la peau active qui sera en contact direct avec le fluide à filtrer. La sous-couche poreuse forme la plus grande partie de la membrane et sa porosité interne est très élevée, généralement de l'ordre de60 et 80 % (Baker, 2012). Son rôle est d'assurer la résistance mécanique de la membrane.

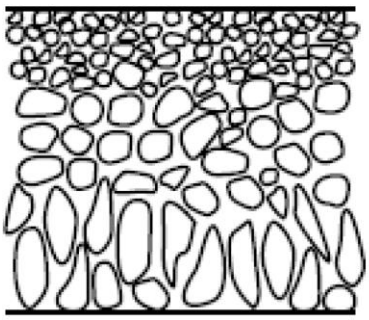


Figure I-4 : Membrane asymétrique (Baker, 2012)

I.2.2.2 Membranes composites

Les membranes composites (TFC – Thin Film Composite) de nanofiltration sont constituées de matériaux de composition chimique et de porosité différentes. Elles sont généralement composées de trois couches distinctes (Figure I-5) : (i), la peau active qui représente la partie sélective de la membrane (épaisseur inférieure à 200 nm) et qui détermine le seuil de coupure de la membrane, (ii), la sous-couche poreuse dont les pores sont d'environ 40 µm et, (iii), le support. La sous couche poreuse ainsi que le support ont pour rôle d'assurer la résistance mécanique de la membrane (Maruf *et al*., 2011; Wei *et al*., 2008)

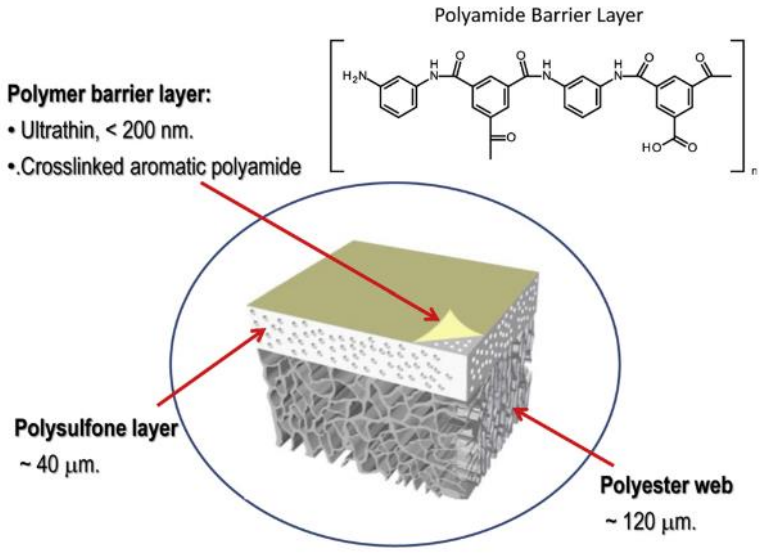


Figure I-5 : Image d'une membrane de nanofiltration composite (Maruf *et al*., 2011)

I.2.3 Géométrie des modules de nanofiltration

Les membranes de nanofiltration les plus commercialisées sont souvent des membranes planes enroulées en spirale constituant ainsi des modules spiralés. Cependant, les premières membranes de NF de type fibres creuses ont été développées récemment (Echaide-Górriz *et al.*, 2020; Goh *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2015; Wan *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2020). De nos jours quelques sociétés ont commencé la commercialisation des membranes NF en fibres creuses telles que la société De.mem.

I.2.3.1 Modules plans

Les modules plans sont constitués de multiples membranes en feuilles plates empilées selon le principe d'un filtre-presse (Suzana Pereira Nunes, 2006). Ce genre de module est peu compact, se colmate facilement ce qui nécessite généralement une pré-filtration et est peu adapté aux débits élevés. Ils sont surtout utilisés à l'échelle du laboratoire. La Figure I-6 représente le schéma d'un module plan.

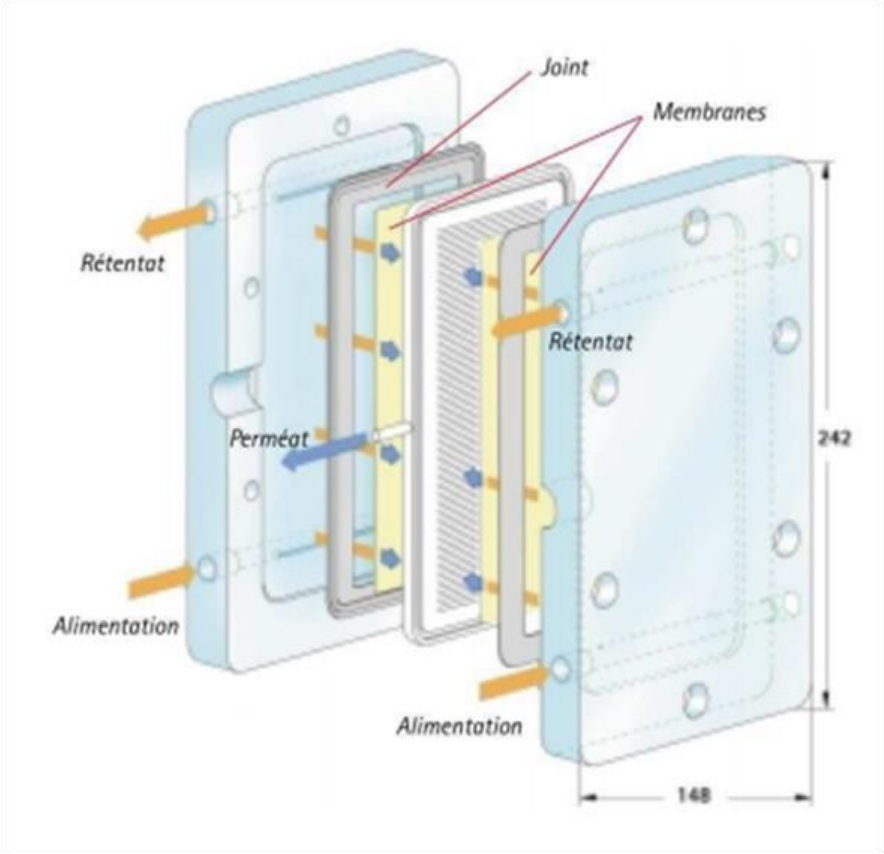


Figure I-6 : Schéma du module plan de type Ray-Flow X 100 (Delauna., 2007)

I.2.3.2 Modules spiralés

Les modules spiralés sont composés de membranes planes enroulées autours d'un tube poreux destiné à collecter leperméat. Les membranes sont intercalées avec des espaceurs rétentat et perméat. La Figure I-7 représente le schéma d'un module spiralé.

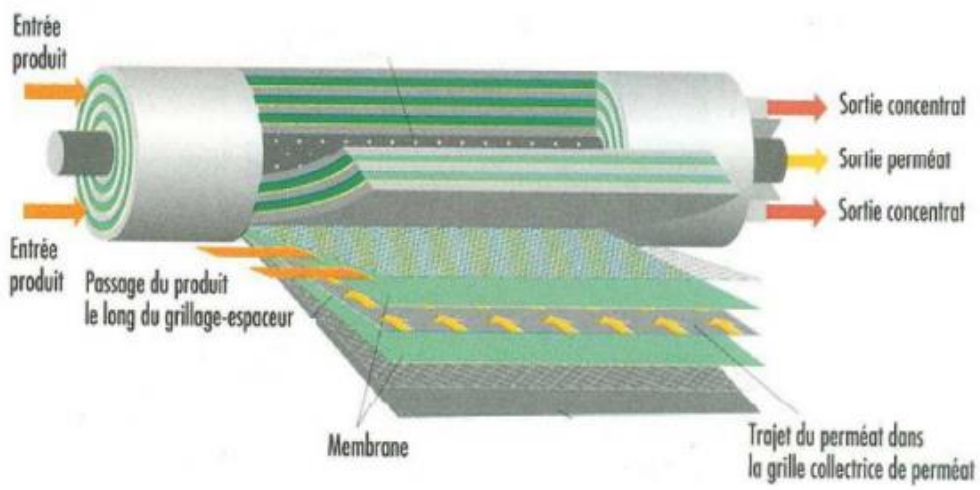


Figure I-7 : Schéma d'un module spiralé (Danis., 2003)

I.2.3.3 Module fibres creuses

Les membranes en fibres creuses sont uniquement fabriquées en matériau organique. Elles se caractérisent par l'absence de support textile. Les fibres creuses sont des tubes de diamètre interne inférieur au millimètre. La couche active de la membrane peut être sur la paroi interne ou externe (Figure I-8).

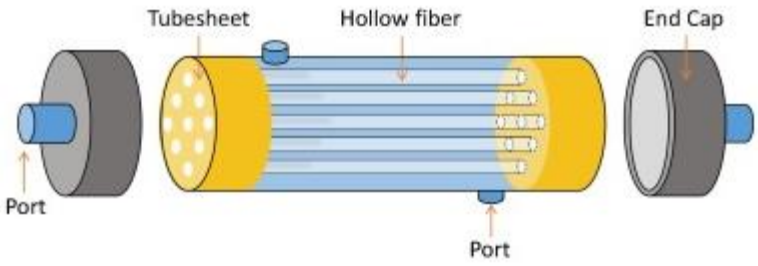


Figure I-8 : Schéma d'un module fibres creuses (Wan et al., 2017)

I.2.4 Matériaux membranaires pour la nanofiltration

Les membranes de nanofiltration sont fabriquées à partir d'une variété de matériaux différents. Il existe deux types de matériaux membranaires : les membranes organiques et inorganiques.

Le matériau le plus populaire pour la fabrication des membranes de nanofiltration est le polyamide quiconstitue généralement la couche active de la membrane (membrane TFC) (Pérez-Manríquez *et al*., 2015; Zhu *et al*., 2015).

I.2.4.1 Membranes organiques

Les matériaux utilisés sont en général des polymères naturels ou synthétiques, réticulés ou non.Ilpeut s'agir de l'acétate de cellulose ou ses polymères dérivés tel que le di ou triacétate de cellulose (CDA ou CTA) (Cui et Muralidhara, 2010). Ce sont les premiers polymères à avoir été utilisés pour réaliser des membranes dans les années 60. Les polyamides (PA) sont principalement utilisés pour la fabrication des membranes composites de NF dont ils forment la couche active. Lepoly (sulfone) (PSu) et le poly (éther sulfone) (PES) ont été utilisés comme matériaux membranaires en NF du fait de leurs bonnes résistances thermique et chimique.

Les membranes polymères sont moins onéreuses que les membranes céramiques, faciles à fabriquer, disponibles dans une large gamme de tailles de pores et elles ont été largement utilisées dans diverses industries. Néanmoins, les membranes polymériques peuvent avoir des limites sur une ou plusieurs conditions de fonctionnement (le pH, la température, la pression, la tolérance au chlore, etc.) qui limite leurs fonctionnements (Bikai, 2015).

Le tableau I-1 regroupe les avantages et les inconvénients des matériaux membranaires organiques les plus répandus.

Tableau I-1 : Avantages et inconvénients des matériaux membranaires organiques les plus utilisés (Regula*et al*., 2014)

Polymères	Acétate de cellulose et ses dérivés	Polyamide	Polysulfone/ polyéthersulfone
Avantages	Bonne perméabilité et sélectivité Hydrophile Peu colmatante Mise en œuvre assez aisée	Stabilités thermique et chimique Résistance mécanique élevée Bonne sélectivité	Stabilité thermique Stabilité chimique (pH entre 1 et 13) Résistance au chlore
Inconvénients	Faible résistance thermique Faible résistance chimique (base, chlore) Dégradé par les microorganismes	Faible perméabilité Faible résistance aux oxydants Sensible au colmatage	Faible hydrophilie Sensible au colmatage par adsorption Dégradation possible par le chlore (PSu)

I.2.4.2 Membranes inorganiques

Les membranes inorganiques de nanofiltration ont été commercialisées depuis le début des années 1990. Les plus répandues sont les membranes céramiques (Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2 et SiO_2). On trouve également du carbone poreux, des métaux et de la silice. Elles sont d'un grand intérêt en technologie membranaire grâce à leur forte résistance chimique et à leur stabilité thermique par rapport à la plupart des membranes polymériques. De plus, les membranes inorganiques peuvent être nettoyées avec des produits chimiques agressifs, des solvants organiques ou par un courant d'eau chaude (Charcosset, 2012). Néanmoins, celles-ci sont fragiles mécaniquement (cassantes, sensibles à l'abrasion).

Les propriétés des matériaux membranaires inorganiques les plus répandus sont résumées dans le Tableau I-2.

Tableau 0-2 : Propriétés des matériaux membranaires inorganiques les plus utilisées.

Membrane	T max(C°)	pH	Avantages	Inconvénients
$Al_2O_3\alpha$	> 900	1-14	Meilleure résistance, chimique et thermique par rapport aux membranes en polyamide. Stérilisation à la vapeur.	Prix élevé. Sensible à l'abrasion.
ZrO_2	400			
T_iO_2	350			

I.2.5 Fabrication des membranes de nanofiltration

Les progrès importants réalisés dans le domaine de la NF sont généralement dus au développement de meilleures membranes grâce à des méthodes telles que la polymérisation interfaciale (PI) et l'inversion de phase. Ces méthodes visent à développer des membranes plus sélectives et plus résistantes et à limiter les problèmes de colmatage (Mohammad *et al*., 2015). La polymérisation interfaciale (PI) et l'inversion de phase sont ainsi utilisées pour fabriquer des membranes commerciales de nanofiltration (Gagliardi, 2014; Lau *et al*., 2012).

I.2.5.1 Polymérisation interfaciale (PI)

La technique de polymérisation interfaciale est utilisée pour la synthèse de membranes de NF en polyamide et a conduit à d'énormes progrès dans la fabrication de membranes combinant une perméabilité et un taux de rejet en sel satisfaisants (Lau *et al*., 2012). Le développement de membranes composites à couche mince « Thin-film composite membrane (TFC) » par polymérisation interfaciale a fait l'objet d'une attention particulière au cours des dernières décennies en raison de l'amélioration significative des caractéristiques de la membrane telle que la résistance au colmatage (TulMunthae*t al*., 2017).

La polymérisation interfaciale est une technique permettant de générer une fine couche active dans la plage de 50-100 nm pour les membranes NF et OI (Seman*et al*., 2010). Les différentes couches de la membrane composite à couche mince (TFC) sont ainsi créées successivement et sont toujours de composition chimique différente (Lau *et al*., 2012).

La couche active est formée par la réaction de copolymérisation entre deux monomères réactifs. La technique de polymérisation interfaciale est basée sur une réaction de polymérisation qui a lieu à l'interface d'une phase aqueuse et une phase organique non miscibles (Liu *et al*., 2011; Seman*et al*., 2010; Yang *et al*., 2007). L'avantage de la polymérisation interfaciale est que la réaction s'auto-inhibe en raison de la diffusion de plus en plus difficile des réactifs à travers la couche très dense se formant à l'interface des phases aqueuses et organiques, conduisant à une couche extrêmement fine (TulMuntha *et al*., 2017).
En pratique, dans ce processus, le support poreux de la membrane est tout d'abord imbibé par une solution de monomères en phase aqueuse, qui comprend souvent de la pipérazine (PIP) ou de la m-phénylènediamine (MPD) puis l'excès de solution est éliminé de la surface. Ensuite, la solution de monomères en phase organique, qui comprend généralement du chlorure de trimesoyle (TMC), est mise en contact avec le support poreux. Une couche fine est rapidement formée à l'interface (Paul and Jons, 2016).

Il existe plusieurs types de monomères pouvant être utilisés dans le procédé PI mais la PIP et le TMC sont les plus couramment utilisés pour fabriquer des membranes de NF.

I.2.5.2 Inversion de phase pour les PES

Le procédé d'inversion de phase est une méthode largement répandue à l'échelle industrielle car elle permet d'élaborer des membranes qui couvrent toute la gamme de filtration, de la MF à la NF (Suzana Pereira Nunes, 2006).Un avantage de cette technique est qu'elle est moins compliquée et nécessite moins d'étapes que la polymérisation interfaciale. En fait, la couche active des membranes TFC est en général formée sur un support poreux préalablement obtenu par inversion de phase (Paul and Jons, 2016).

La synthèse d'une membrane par inversion de phase nécessite la dissolution du polymère constitutif de la membrane et d'éventuels additifs dans un solvant ou un mélange de solvants : le mélange obtenu est appelé le collodion. Afin de synthétiser la membrane, le collodion est ensuite étalé (cas des membranes planes) sur un support et une inversion de phase est induite.
L'inversion de phase peut être réalisée de plusieurs façons (Paul and Jons, 2016) :
La précipitation par immersion à lieu lorsqu'une solution de collodion est immergée dans un bain de coagulation contenant un non-solvant du polymère, et dans lequel le solvant est miscible. Le solvant du polymère migre dans le non-solvant et provoque une séparation de phase.

Une séparation de phase induite par évaporation est provoquée par augmentation de la concentration du polymère par l'évaporation du solvant du polymère.

La séparation de phase induite par la vapeur se produit lorsque la solution de polymère est exposée à un non-solvant dans l'atmosphère (généralement de l'eau). L'absorption de ce non-solvant provoque la démixtion / précipitation.

Une séparation de phase induite thermiquement est réalisée en modifiant (généralement en diminuant) la température, de sorte que le polymère devienne moins soluble dans le solvant. Le solvant est ensuite éliminé du collodion par extraction ou évaporation.

La partie riche en solvant formera les pores de cette membrane. Les paramètres de composition du collodion et les paramètres opératoires de fabrication vont influencer les phénomènes thermodynamiques (équilibres entre phases) et la cinétique mise en jeu lors de l'inversion de phase. Ils vont donc définir les caractéristiques finales de la membrane. Les membranes NF fabriquées par cette technique sont généralement formées par inversion de phase par immersion (Figure I-9).



Figure I-9 : Synthèse d'une membrane par inversion de phase par immersion.

I.2.6 Modes de fonctionnement

Il existe deux modes de filtration membranaire : le mode frontal etle mode tangentiel (Figure I-10).

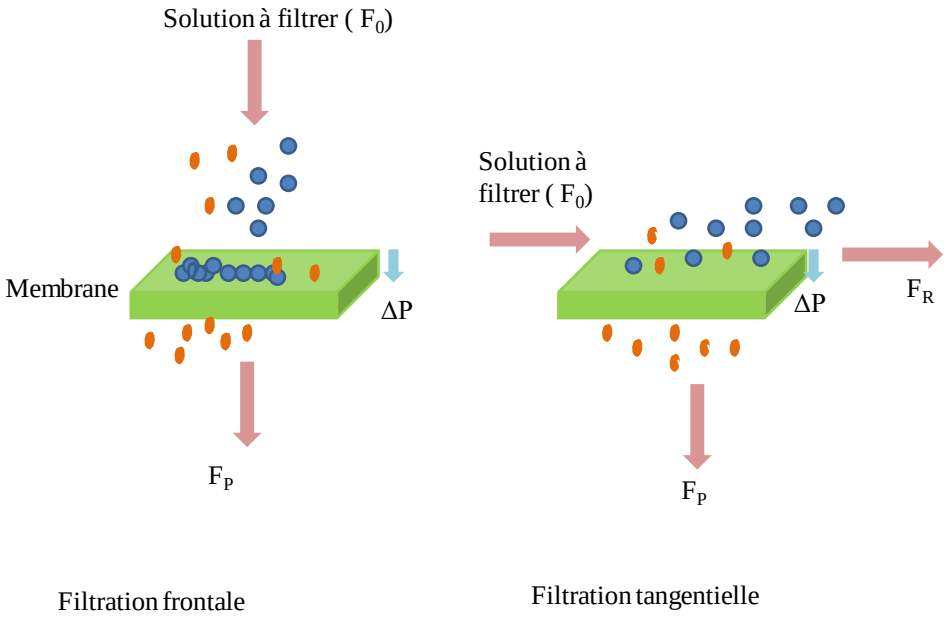


Figure 1-10 : Modes de fonctionnement d'une membrane en filtration frontale et tangentielle

I.2.6.1 Mode frontal

Le mode frontalest caractérisé par un flux d'alimentation dans la même direction que le flux de perméat (Marchetti *et al.*, 2014).Ce mode de filtration est donc caractérisé par l'absence de la recirculation du fluide à la surface de la membrane.

Les solutés retenus à la surface de la membrane entraînent une chute du flux de perméat rapide en raison du colmatage de la membrane. La filtration en mode frontal est la technologie la plus simple à mettre en œuvre et la moins coûteuse, mais elle est par contre la moins adaptée à la filtration de fluides fortement colmatants (Bikai, 2015).

Ce mode de filtration nécessite une agitation mécanique ou un bullage d'air pour minimiser la couche de colmatage sous l'effet de contraintes de cisaillement.

I.2.6.2 Mode tangentiel

La filtration tangentielle consiste à faire circuler la solution à traiter parallèlement à la membrane. Un concentrât est donc récupéré en plus du perméat. L'avantage de ce type de filtration est la réduction des phénomènes de colmatage par rapport au mode frontal,

notamment en raison du cisaillement généré par le flux tangentiel à la membrane. Cette configuration a pour inconvénient de générer des coûts énergétiques (afin de provoquer l'écoulement tangentiel) supérieurs au mode frontal. En raison de la réduction du colmatage et de la possibilité de fonctionnement en continu, ce mode de filtration est le plus utilisé dans les installations industrielles de filtration membranaire (Bikai, 2015)

I.2.7 Grandeurs caractéristiques des membranes de nanofiltration

Les performances des procédés membranaires sont directement liées aux propriétés de la membrane. La structure chimique de la membrane, ses propriétés de perméabilité, la taille, la forme et la distribution de ses pores ainsi que ses propriétés de surface sont des paramètres importants pour les fabricants et les utilisateurs (Ahoulé, 2016).

I.2.7.1 Flux volumique de perméat et perméabilité hydraulique

Le flux volumique de perméat, ou flux de perméat, (J_v) est une mesure de volume de perméat par unité de temps et par unité de surface membranaire. Le flux de perméat obéit à la loi de Darcy qui montre notamment que le flux à l'eau est proportionnel à la pression transmembranaire (ΔP) appliquée à une température donnée (Equation I-1). Le coefficient de proportionnalité est appelé coefficient de perméabilité hydraulique (ou perméance) de la membrane. Il dépend de la résistance hydraulique de la membrane.

$$J_v = \frac{1}{\mu_T R_m} PTM = L_P\ PTM \qquad \text{(Eq I-1)}$$

μ_T : Viscosité dynamique du perméat à T donnée (Pa.s)
R_m : Résistance hydraulique de la membrane (m^{-1}).
PTM : Pression transmembranaire (bar) ou (Pa).
L_p : Perméabilité à l'eau ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$) ou ($m.s^{-1}.Pa^{-1}$).

La détermination de la perméabilité de la membrane, par mesure du flux de perméat à l'eau à différentes pressions transmembranaires, est l'une des méthodes de caractérisation indispensables à l'évaluation des performances d'une membrane. Ce paramètre macroscopique dépend des propriétés intrinsèques de la membrane, de la viscosité du perméat et donc de la température du fluide filtré impliquant la mesure de la température.
Une correction de la température peut être effectuée si R_m est constante dans la gamme de température considérée :

L_p (20°C) = $\frac{\mu(T)}{\mu(20°C)} L_P(T)$ (Eq I-2)

I.2.7.2 Taux de rejet

En filtration membranaire, le taux de rétention (ou taux de rejet) d'une espèce donnée en solution, caractérise l'aptitude d'une membrane à retenir cette espèce. On distingue deux taux de rejet : les taux de rejet intrinsèque et observé.

I.2.7.2.1 Taux de rejet intrinsèque

Le taux de rejet intrinsèque (R_{int}) est calculé à partir de la concentration d'une espèce à la paroi de la membrane (C_m). Il est fonction uniquement des propriétés de la couche active de la membrane.

R_{int}= 1- $\frac{C_P}{C_m}$ (Eq I-3)

C_p : Concentration d'une espèce dans le perméat (mol.m^{-3}).

C_m : Concentration d'une espèce à la paroi de la membrane (mol.m^{-3}).

Le taux de rejet intrinsèque est caractéristique des performances réelles de séparation de la membrane vis-à-vis d'un soluté, indépendamment des conditions hydrodynamiques. Dans le cas de mélanges complexes, un taux de rejet individuel est défini pour chaque type de soluté i.

La concentration des espèces à la paroi membranaire n'étant généralement pas accessible expérimentalement, la rétention observée est généralement déterminée.

I.2.7.2.2 Taux de rejet observé

Le taux de rejet observé (R_{obs}) est calculé à partir de la concentration d'une espèce dans l'alimentation.

R_{obs}= 1 - $\frac{C_p}{C_f}$ (Eq I-4)

C_f : Concentration d'une espèce dans l'alimentation (mol.m^{-3}).

Ce taux de rétention est mesuré expérimentalement lors des essais de filtration.

Cependant sa valeur dépend des conditions hydrodynamiques lors de la filtration de la solution.

I.2.7.3 Seuil de coupure

Le seuil de coupure d'une membrane (molecularweightcut-off, MWCO) est défini comme la plus petite masse molaire d'un soluté retenu à 90% par la membrane. Il est exprimé en Dalton ($g.mol^{-1}$).La Figure I-11 illustre la détermination du seuil de coupure d'une membrane de filtration.

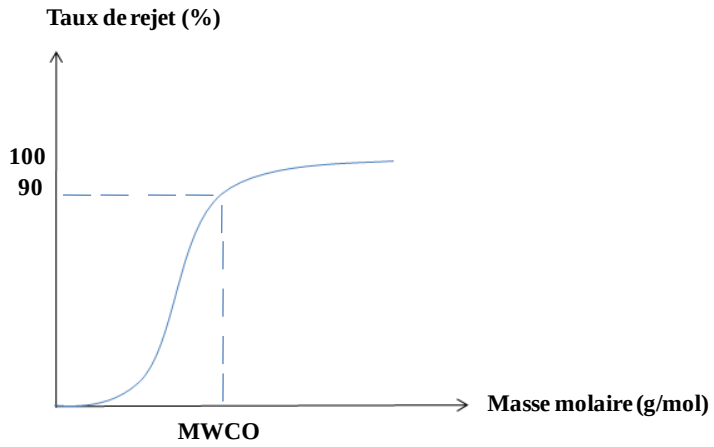


Figure I-11 : Détermination du seuil de coupure (MWCO) d'une membrane de filtration.

I.2.8 Potentiel zêta

Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, la CC reste solidaire du solide alors que la CD est entrainée par le liquide. La CD glisse par rapport à la CC, ce plan de glissement est appelé plan de cisaillement hydrodynamique. Le potentiel zêta (ζ) représente la valeur du potentiel électrostatique au niveau de ce plan de glissement (Lyklema, 1995). Souvent, le plan de cisaillement est confondu avec le PHE (Lyklema, 1995). Par conséquent, le potentiel zêta est considéré comme une estimation du potentiel au niveau du PHE (noté Ψ_D) (Hunter, 1993; Lyklema, 1995). Le point isoélectrique (pie) correspond au pH pour lequel le potentiel zêta s'annule, ou encore le pH pour lequel la charge nette de la membrane (surface physique du matériau + couche compacte) est nulle (Lyklema, 1995).

La charge nette de la membrane est positive pour un pH inférieur au pie, alors qu'elle est négative pour un pH supérieur. Le point de charge nulle exprime la neutralité de la surface physique du solide sans inclure la présence éventuelle d'espèces adsorbées dans la couche compacte. Le potentiel zêta est déterminé par les méthodes électrocinétiques du potentiel

d'écoulement et du courant d'écoulement (Elimelech*et al*., 1994; Fievet *et al*., 2004; Szymczyk *et al*., 2013, 2007).

Le potentiel zêta d'une membrane peut être déterminé à partir de mesures de potentiel d'écoulement ou de courant d'écoulement (Szymczyk *et al*., 2013).

I.2.9 Phénomène limitant le transfert de la matière

Lors de la filtration d'une solution, le flux volumique de perméat (J_v) peut diminuer par rapport au flux de solvant pur (J_w). Cette diminution peut s'expliquer par l'intervention de deux phénomènes : la polarisation de concentration et le colmatage.

Le colmatage sera décrit dans la partie suivante.

I.2.9.1 Colmatage des membranes

Le colmatage est un phénomène qui se produit à l'interface membrane/solution ou dans les pores, en raison du dépôt ou de la précipitation de matières en suspension ou dissoutes sur sa surface extérieure (Cui etMuralidhara, 2010) ou à l'intérieur des pores de la membrane (Fane *et al*., 2011). La chute des performances de la membrane (variation de la perméabilité et de la sélectivité de la membrane au cours du temps) indique un colmatage membranaire. C'est une modification qui peut être réversible ou irréversible et qui est provoquée par des interactions physiques et/ou chimiques entre la membrane et les composants présents dans la solution d'alimentation (Charcosset, 2012).

- Colmatage réversible : la matière apportée par convection à la surface de la membrane entraîne la formation d'un dépôt sur la surface (gâteau). Il est parfois facile d'éliminer ce gâteau par simple rinçage avec le solvant. Pour ce type de colmatage, les propriétés de la membrane ne sont pas modifiées.
- Colmatage irréversible : il s'agit généralement d'un colmatage en surface et en profondeur et qui nécessite un lavage chimique de la membrane.
-Colmatage biologique (bio-colmatage) : est un processus qui implique la formation et la croissance d'un biofilm attaché à la membrane (Van der Bruggen *et al*., 2008). Pour la nanofiltration appliquée pour le traitement des eaux usées, les biofilms ont une épaisseur de 20 à 30 μm (Ivnitsky *et al*., 2007).

Selon Cui et Muralidhara, plusieurs paramètres peuvent influencer le degré de colmatage d'une membrane : la nature et concentration des solutés et des solvants, le type de membrane, la distribution de la taille des pores, les caractéristiques de la surface et des matériaux membranaires et l'hydrodynamique du module (Cui and Muralidhara, 2010)

I.2.9.2 Nettoyage et techniques de limitation de l'encrassement des membranes

L'encrassement membranaire est étroitement lié à des problèmes tels que le traitement des concentrats, la stabilité et la durée de vie des membranes. Un contrôle total de l'encrassement pourrait réduire le besoin de nettoyage et améliorer le rendement du perméat (Van der Bruggen*et al*., 2008). Les effets de l'encrassement peuvent être minimisés par la sélection des bonnes membranes et par l'optimisation des paramètres de fonctionnement, mais il est également possible d'effectuer des actions de nettoyage en ligne entre deux étapes de filtration. Des techniques de nettoyage robustes peuvent être réalisées par rétrolavage assisté chimiquement, tandis que les protocoles de nettoyage en place (NEP) peuvent être utilisés pour un traitement plus doux. Pour le rétrolavage assisté chimiquement, des produits chimiques sont introduits pendant le cycle de rétrolavage (Porcelli and Judd, 2010). Le rétrolavage assisté chimiquement est utilisé pour stabiliser/maintenir la perméabilité (et est souvent appelé nettoyage "d'entretien") en empêchant l'accumulation de colmatage. Il est programmé automatiquement (quotidiennement ou hebdomadairement) et ne nécessite pas d'intervention manuelle. La concentration de réactif pendant le rétrolavage assisté chimiquement est relativement faible, les temps de trempage sont relativement courts et les conditions de température ambiante sont appliquées. Cette approche contraste avec le NEP où l'objectif est de récupérer le flux initial. Le nettoyage chimique implique des réactions chimiques telles que l'hydrolyse, la saponification, la solubilisation, la chélation et la peptisation (Trägårdh, 1989).

Le nettoyage physique peut constituer une partie importante du protocole de nettoyage et comprend le rinçage (rinçage à contre-courant, rinçage en aval, rinçage en amont), le barbotage d'air, les vibrations et la sonication (Cornelissen*et al*., 2007). Les fabricants de membranes développent souvent des stratégies et des produits de nettoyage spécifiques adaptés à leurs propres membranes. Une stratégie alternative est la modification des membranes qui est potentiellement plus attractive et durable avec le développement de membranes résistantes à l'encrassement (Al-Amoudi and Lovitt, 2007). L'idée est d'insérer des groupes hydrophiles dans une structure polymère afin que le matériau global devienne plus hydrophile et donc moins sujet à l'encrassement (organique) (Van der Bruggen *et al*., 2008).

D'autres chercheurs ont développé des membranes de nanofiltration autonettoyantes comprenant une inter-couche bifonctionnelle avec propriété autonettoyante activée par un

mécanisme photocatalytique pour la dégradation des contaminants organiques adsorbés (Shao*et al.*, 2019). Le prétraitement de la solution d'alimentation en amont du processus de filtration a connu un grand succès, notamment avec les procédés d'oxydation avancés qui sont basés sur la génération de radicaux hydroxyles. Ces procédés non sélectifs contribuent à oxyder la matière organique et donc à atténuer son dépôt ou sa cristallisation sur la surface de la membrane.

I.3 Le procédé d'ozonation

L'ozone est un oxydant puissant, d'une masse molaire de 48 $g.mol^{-1}$ dont la grande réactivité peut être attribuée à sa configuration électronique. La molécule d'ozone est composée de trois atomes d'oxygène liés par deux liaisons oxygène-oxygène de 1,278 Å et un angle de 116,8°. La molécule d'ozone possède deux structures de résonance possibles représentées sur la figure I-12.

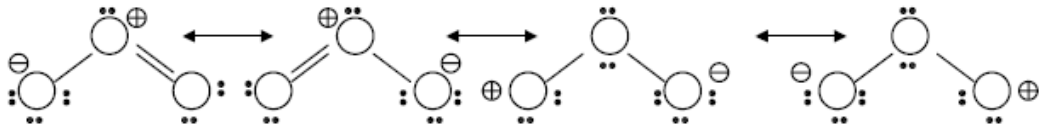


Figure I-12 : Forme de résonance de la molécule d'ozone (Beltrán, 1997).

Les charges positives sur l'atome central d'oxygène dans les deux structures de résonance expliquent le caractère électrophile de l'ozone. Cependant, l'excès de charge négative présent dans l'un des atomes terminaux attribue à l'ozone un caractère nucléophile. Ces propriétés confèrent à l'ozone une extrême réactivité avec de nombreux composés (Beltrán, 1997). En outre, la molécule d'ozone est instable dans l'eau. Cette instabilité conduit à sa décomposition et à la production de radicaux hydroxyles par un mécanisme de réaction en chaîne (Van Geluwe *et al*., 2011; vonGunten, 2003).

I.3.1 Réactivité de l'ozone

L'O_3 moléculaire peut réagir directement avec les substances dissoutes dans l'eau (voie directe) ou indirectement, par l'intermédiaire des radicaux issus de sa décomposition dans l'eau (voie indirecte). L'espèce radicalaire la plus significative dans ce processus est le radical hydroxyle (°OH) possédant un potentiel redox standard de 2,80 V, plus élevé que celui de l'O_3 (2,07 V). Contrairement à l'ozone, °OH est considéré comme un oxydant non sélectif,

réagissant très rapidement avec la grande majorité des composés organiques dans l'eau (vonGunten, 2003).

Le potentiel standard d'oxydo-réduction de quelques oxydants couramment utilisés sont présentés dans le Tableau I-3 :

Tableau I-3 : Potentiel standard d'oxydo-réduction de quelques espèces (Lin and Yeh, 1993)

Espèce oxydante	E°(V)	Potentiel relatif par rapport à l'ozone
Fluor	3,06	1,48
Radical Hydroxyle	2,80	1,35
Ozone	2,07	1,00
Oxygène atomique	2,42	1,17
Peroxyde hydrogène	1,77	0,85
Radical hydroperoxyde	1,70	0,82
Permanganate	1,67	0,81
Dioxyde de chlore	1,50	0,72
Chlore	1,36	0,66
Brome	1,09	0,53

I.3.1.1 Ozonation par voie indirecte

La voie de réaction indirecte fait intervenir divers radicaux, notamment le radical hydroxyle (°OH), le radical superoxyde ($O_2^{\circ -}$) et le radical hydroperoxyle (HO_2°). Ces radicaux sont très instables et réagissent rapidement avec d'autres molécules organiques ou inorganiques afin d'obtenir l'électron manquant.

Le modèle SBH développé par Staehelin et Hoigneest largement utilisé pour prédire la durée de vie de l'O_3 dans les eaux naturelles (Staehelin and Hoigne, 1982). La décomposition de l'ozone est un cycle radicalaire en chaine et se déroule en 3 étapes : initiation, propagation et terminaison (Staehelin and Hoigne, 1982). Ainsi, selon leur nature, les solutés peuvent agir comme initiateurs, promoteurs ou inhibiteurs (Staehelin and Hoigne, 1985). À pH acide, dans des eaux peu chargées, la décomposition de l'ozone est cinétiquement lente

Ce modèle est représenté dans la Figure I-13.

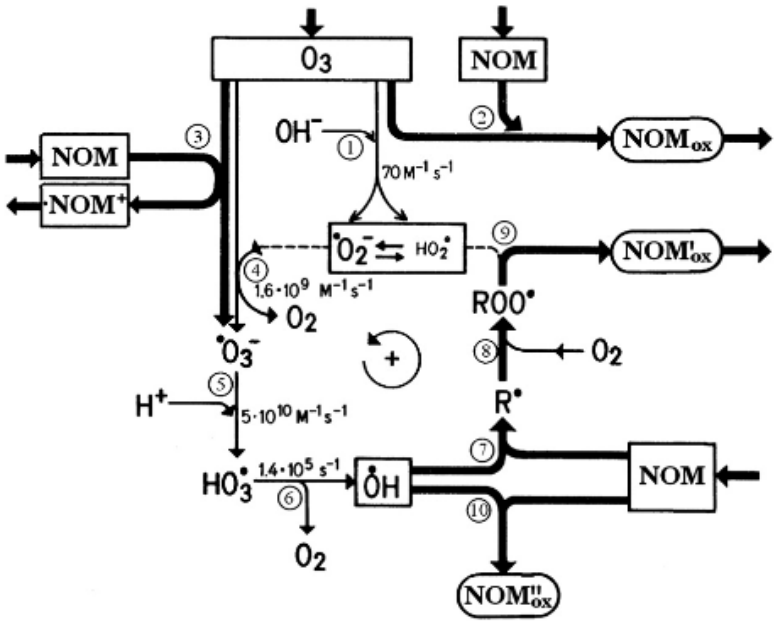


Figure I-13 : Mécanisme de réactions de l'O_3 aqueux en présence de la matière organique naturelle (MON ou NOM en anglais), par voie directe et indirecte (Staehelin and Hoigne, 1982).

Étape d'initiation :

La décomposition de l'O_3 est initiée principalement par les ions HO^-(Eq I-5), conduisant à la formation de l'anion superoxyde ($O_2^{\circ-}$) et du radical hydroperoxyle (HO_2°), qui sont en équilibre acido-basique (pKa=4,8) :

$$O_3 + OH^- \longrightarrow HO_2^- + O_2^{\circ-} \quad k=70\ M^{-1}.s^{-1} \qquad \text{(Eq I-5)}$$

Etape de propagation :

L'$O_2^{\circ-}$est un intermédiaire réactionnel hautement sélectif pour la décomposition de l'O_3 dans l'eau. La constante de vitesse avec laquelle l'$O_2^{\circ-}$ réagit avec les molécules d'O_3 est très élevée et entraîne la formation d' $O_3^{\circ-}$(Tableau I-4).

Tableau I-4 : Réactions et constantes de vitesse mises en jeu dans la décomposition de l'ozone.

Equations	Constantes cinétiques	Numérod'équation
$O_3 + O_2^{\circ-} \longrightarrow O_3^{\circ-} + O_2$	k= 1.6 × 10^9 $M^{-1}.s^{-1}$	(Eq I-6)
pH≤ 8		
$O_3^{\circ-} + H^+ \rightleftharpoons HO_3^{\circ}$	$k_{\rightharpoondown}$= 5× 10^{10} $M^{-1}.s^{-1}$ $k_{\leftharpoondown}$=3.3× 10^2 $M^{-1}.s^{-1}$	(Eq I-7)
$HO_3^{\circ} \rightarrow O_2$+ °OH	k= 1.4 × 10^5 $M^{-1}.s^{-1}$	(Eq I-8)
pH≥ 8		
$O_3^{\circ-} \rightleftharpoons O_2 + O^{\circ-}$	$k_{\rightharpoondown}$= 2.1× 10^3 s^{-1} $k_{\leftharpoondown}$=3.3× 10^9 $M^{-1}.s^{-1}$	(Eq I-9)
$O^{\circ-} + H_2O \rightarrow$°OH+ HO^-	k=1× 10^8 s^{-1}	(Eq I-10)
°OH+$O_3 \longrightarrow HO_2^{\circ}$+$O_2$	1× 10^8 M^{-1} s^{-1}<k< 2× $10^9$$M^{-1}$ s^{-1}	(Eq I-11)
$O_3^{\circ-}$ +$H^+ \longrightarrow HO_3^{\circ}$	k=1.6 10^{10} $M^{-1}.s^{-1}$	(Eq I-12)
$HO_3^{\circ} \longrightarrow$°OH+$O_2$	k=1.4 10^5 $M^{-1}.s^{-1}$	(Eq I-13)
°OH+$O_3 \longrightarrow HO_4^{\circ}$	k=2 $10^9$$M^{-1}.s^{-1}$	(Eq I-14)
$HO_4^{\circ} \longrightarrow O_2$+ HO_2°	k=2.8 10^4 s^{-1}	(Eq I-15)

Cet anion $O_3^{\circ-}$ se décompose rapidement pour former un radical hydroxyle °OH. Ces radicaux peuvent alors réagir avec l'ozone, qui est lui-même un promoteur selon les équations I-14 et I-15.

Etape de terminaison :

La présence d'inhibiteur ou « scavenger » met fin à la réaction en chaîne. Les inhibiteurs sont des composés capables de réagir avec les radicaux hydroxyles pour former de nouvelles espèces radicalaires qui ne contribuent pas à la réaction en chaîne et mettent ainsi fin aux mécanismes de la voie indirecte. Typiquement, les anions carbonates et hydrogénocarbonates naturellement présents dans les eaux naturelles jouent ce rôle d'inhibiteur.

La vitesse de consommation d'un soluté ou micropolluant par les radicaux hydroxyles (voie indirecte) dépend de la constante cinétique $k_{\circ OH}$associée selon une cinétique d'ordre 2, intégrée selon l'équation suivante (vonSonntag and vonGunten, 2012) :

$$-\ln\left(\frac{[MP]}{[Mp]_0}\right)=k_{\circ OH}\int_0^t[°OH]dt \qquad \text{(Eq I-16)}$$

[MP] : Concentration en micropolluant à l'instant t (mol/L).

$[MP]_0$: Concentration initiale en micropolluant (mol/L).

$k_{\circ OH}$: Constante cinétique d'ozonation indirecte ($mol.L^{-1}.s^{-1}$).

[°OH]: Concentration des radicaux hydroxyles à l'instant t.

I.3.1.2 Ozonation par voie directe

L'ozone moléculaire réagit de manière sélective (voie directe) principalement avec des composés à forte densité électronique tels que les composés aromatiques, les phénols, les amines ou les composants contenant des doubles liaisons (Von Gunten, 2003). Les réactions directes de l'ozone avec des composés insaturés (matière organique, certains anions inorganiques) contrôlent la décomposition de l'O_3 pendant la phase initiale de décomposition de l'ozone (d'une durée inférieure à 20 s dans les eaux naturelles et de l'ordre de la seconde dans les eaux usées). La concentration d'ozone consommée diminue de manière exponentielle lors de cette étape et est définie comme la "demande instantanée d'ozone" (DIO, ou instantaneous ozone demand IOD). Au cours de cette étape, des quantités très élevées de radicaux °OHsont générées (Buffle *et al*., 2006). La concentration en °OHest environ 10^6 à 10^8 fois plus faible que la concentration en O_3 (Buffle and vonGunten, 2006; Von Gunten, 2003) et la présence de piégesà radicaux n'exerce aucun effet significatif sur la consommation d'O_3 (Xiong and Legube, 1991). La décomposition de l'ozone dans les eaux naturelles est très rapide et ne suit pas une cinétique de premier ordre comme dans la deuxième phase (Buffle and vonGunten, 2006; Von Gunten, 2003).

Pendant la deuxième phase (t>20 s dans les eaux naturelles), lorsque les parties les plus réactives de la matière organique ont réagi avec l'O_3, la décomposition de l'O_3 est contrôlée par des réactions radicalaires en chaîne au lieu d'une réaction directe avec la MON (Buffle *et al*., 2006).

En général, la cinétique de décomposition de l'ozone est d'ordre proche de 1 et le ratio de l'exposition aux radicaux hydroxyles sur l'exposition à l'ozone (défini comme le R_{ct} partie I.3.4.1) demeure constant de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-9}.

En raison de sa configuration électronique, l'ozone possède des réactions différentes dans l'eau. Ces réactions peuvent être divisées en trois catégories :

Réaction d'oxydation/ réduction

Les réactions d'oxydoréduction se caractérisent par le transfert d'électrons d'une espèce (réducteur) à une autre (oxydant).

En raison de son potentiel redox très élevé, la molécule d'ozone a la capacité de réagir avec de nombreux composés. Cette réactivité est particulièrement importante dans le cas de certaines espèces inorganiques telles que le Fe^{2+}. Toutefois, dans la plupart des réactions il n'y a pas de

transfert d'électrons explicite, mais plutôt un transfert d'oxygène de l'ozone moléculaire à un autre composé (Beltrán, 1997).

Réaction de cycloaddition

Les réactions d'addition sont des réactions dans lesquelles l'ozone réagit sur des liaisons insaturées (Rodriguez *et al*., 2008). En pratique, il pourrait y avoir différents types de réactions d'addition comme celles entre l'ozone et les composés oléfiniques. Une telle réaction suit le mécanisme de Crieggecomportant trois étapes d'attaque de la double liaison C=C (Schéma I-1) (Criegee, 1975). Dans la première étape, la double liaison (C=C) nucléophile subit initialement une attaque électrophile par un atome d'oxygène terminal de la molécule d'ozone pour former un ozonide(I) intermédiaire. Dans un deuxième temps, des intermédiaires ioniques tels que le zwitterion (II) sont formés. En raison de la charge positive sur l'atome d'oxygène qui tend à affaiblir la liaison carbone-carbone de la structure, un zwitterion (III) et un aldéhyde ou une cétone sont formés. Dans la troisième étape, ce zwitterion réagit de différentes manières, en fonction du solvant où se développe la réaction, des conditions expérimentales et de la nature du composé oléfinique. Ainsi, dans un solvant neutre, il se décompose pour produire un autre ozonide, un peroxyde ou une cétone, et des substances polymères(Beltrán, 1997; Donnan, 1995).

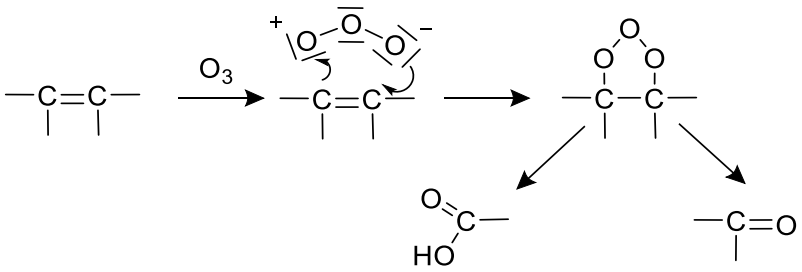


Schéma I-1 : Mécanisme de Criegee (Criegee, 1975).

Réaction électrophile

L'attaque électrophile concerne les substances à forte densité électronique tels que les composés aromatiques. Pour les composés aromatiques substitués par des groupes donneurs d'électrons (tels que -OH, $-NH_2$), l'attaque initiale des molécules d'ozone se produit en position ortho et para. Les produits finaux de ce type de réactions sont des quinoides (par exemple, la pyridoxine), et des produits aliphatiques à fonctions carbonyle et carboxyle

(Schéma I-2). En revanche, pour les composés aromatiques substitués par des groupes attracteurs d'électrons (-COOH, -NO_2), l'attaque initiale des molécules d'ozone a lieu sur la méta-position la moins désactivée (Wang *et al*., 2003).

Les composés aromatiques sont susceptibles de subir une substitution électrophile plutôt que des réactions de cycloaddition en raison de la stabilité du cycle aromatique.

Après la substitution électrophile, les propriétés aromatiques sont toujours conservées, et les molécules ont une stabilité aromatique.

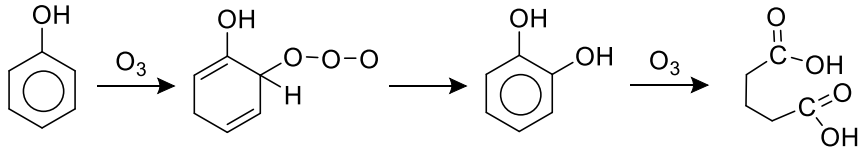


Schéma I-2 : Attaque électrophile de l'ozone sur une molécule de phénol (Gottschalk et al., 2009).

Réaction nucléophile **:**

La réaction nucléophile se produit sur les sites moléculaires montrant un déficit électronique, et plus fréquemment, sur les carbones porteurs de groupes électro-attracteurs. Par conséquent, les réactions de l'ozone moléculaire sont relativement sélectives et limitées aux composés aromatiques (benzène, toluène) et des composés aliphatiques insaturés (éthylène, chlorure de vinyle, dichloroéthylène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène), ainsi qu'à des groupes fonctionnels spécifiques (Langlais *et al*., 2019).

I.3.2 L'oxydation des composés organiques et inorganiques

La cinétique des réactions de l'ozone avec les composés inorganiques et organiques est généralement de second ordre, avec des ordres partiels pour l'ozone et le composé ciblé égaux à un (Von Gunten, 2003).

On obtient:

$$-\frac{d[S]}{dt} = K[S][O_3] \qquad \text{(EqI-17)}$$

I.3.2.1 Oxydation des composés inorganiques

L'oxydation des composés inorganiques repose sur le transfert d'un atome d'oxygène de l'ozone vers le composé inorganique. La constante de vitesse de la réaction des anions inorganiques avec l'ozone est de second ordre.

L'ozone réagit rapidement avec de nombreux composés inorganiques oxydables. Cependant, beaucoup d'entre eux sont plus ou moins bien protégés lorsque le site de réaction est protoné. Ainsi, la plupart des acides inorganiques (comme par exemple HOCl, HOBr, H_2SO_3…) ne sont réactifs que sous leur forme dissociée (Staehelin and Hoigne, 1985). L'ammoniac ne réagit également que lorsqu'il n'est pas protoné (Staehelin and Hoigne, 1985). Le tableau I-5 présente une sélection de constantes de vitesse du second ordre pour l'oxydation de micropolluants inorganiques par l'ozone et les radicaux °OH :

Tableau I-5 : Exemple de constantes cinétiques d'oxydation de quelques composés inorganiques avec l'ozone et les radicaux hydroxyles à température ambiante (Von Gunten, 2003).

Composés	$k_{O3}(M^{-1}.S^{-1})$	$k_{\cdot OH}$ $(M^{-1}.S^{-1})$
Nitrite	$3.7\ 10^5$	$6\ 10^9$
Ammoniac	20	$9.7\ 10^7$
Cyamide	10^3-10^5	$8\ 10^9$
Arsenic	>7	$8.5\ 10^9$
Bromide	160	$1.1\ 10^9$
Sulfure d'hydrogène	$3\ 10^4$	$1.5\ 10^{10}$
Soufre	$3\ 10^9$	$9\ 10^9$
Manganèse	$1.5\ 10^3$	$2.6\ 10^7$
Fer	$8.2\ 10^5$	$3.5\ 10^8$

Il s'avère que les constantes de vitesse pour l'oxydation des composés inorganiques par voie indirecte sont généralement très élevées. Seules les constantes de vitesse pour l'oxydation deNH_3, Mn(II) et Fe(II) sont relativement faibles. L'oxydation du NH_3 par l'ozone moléculaire est un processus lent, son élimination pendant l'ozonation est également lente. L'oxydation du Fe(II) et du Mn(II) pendant l'ozonation se produit principalement par réaction directe avec l'ozone (Von Gunten, 2003).

I.3.2.2 Ozonation des composés organiques

Les cinétiques de réaction d'oxydation des composés organiques avec l'ozone ont été mesurées pour plusieurs centaines de composés (Hoigné and Bader, 1983; Neta *et al*., 1988; Yao and Haag, 1991). Le Tableau I-6 montre les constantes de vitesse du second ordre pour l'oxydation de certains micropolluants naturels et anthropiques avec l'ozone et avec les radicaux hydroxyles.

Tableau I-6 : Exemple de constantes cinétiques d'oxydation de quelques composés organiques avec l'ozone et les radicaux hydroxyles à température ambiante (Von Gunten, 2003).

Composés	$k_{O3}(M^{-1}.S^{-1})$	$k_{\bullet OH}$ $(M^{-1}.S^{-1})$
Atrazine	6	$3\ 10^{9}$
Alachlor	3.8	$7\ 10^{9}$
Endrine	<0.02	$1\ 10^{9}$
Carbofurane	620	$7\ 10^{9}$
Methoxychlor	270	$2\ 10^{10}$
Tetrachloroethene	17	$2.9\ 10^{9}$
Diclofénac	$1\ 10^{6}$	$7.5\ 10^{9}$
Carbamazépine	$3\ 10^{5}$	$8.8\ 10^{9}$
Tertiobutanol	$3\ 10^{-3}$	$6\ 10^{8}$
Benzène	2	$7.9\ 10^{9}$
Toluène	14	$5.1\ 10^{9}$

Pour les pesticides, la réactivité la plus faible est observée pour l'endrine, un composé cyclique avec une double liaison chloro-substituée. Les autres pesticides présentés dans le tableau I-6 contiennent des entités aromatiques avec des hétéroatomes (atrazine) ou divers substituants. Les constantes de vitesse pour l'atrazine et l'alachlore sont assez faibles, tandis que celle du carbofurane est beaucoup plus élevée et dominée par le groupe amino secondaire. Pour les produits pharmaceutiques, l'oxydation des micropolluants par l'ozone n'est un processus efficace que pour les composés qui contiennent un groupe aminotel que le diclofénac (antiphlogistique), un cycle aromatique activé ou une double liaison comme la carbamazépine (antiépileptique). En outre, les groupes sulfurés réagissent également très rapidement avec l'ozone. Les groupes aminoprotonés ne réagissent pratiquement pas avec l'ozone.

I.3.3 Paramètres influençant la décomposition de l'ozone

Il existe plusieurs paramètres favorisant la décomposition de l'ozone moléculaire et la formation des radicaux hydroxyles qui sont plus réactifs et moins sélectif que l'ozone, tel que : l'ajout de peroxyde d'hydrogène, la température, le pH ou encore la nature de l'eau (notamment la présence d'inhibiteurs, de propagateurs ou d'initiateurs).

I.3.3.1 Effet de la température

La température est un paramètre très important qui affecte la réaction. Les constantes de vitesses k varient avec la température. Cette variation est donnée par la loi d'Arrhenius :

$k = A\ exp^{(-E/RT)}$ (Eq I-18)

A : Facteur pré-exponentiel (facteur de fréquence).

E_a : Energie d'activation ($J.mol^{-1}$).

R : Constante des gaz parfait (=8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$).

T : Température (K).

L'energie d'activation relative aux réactions avec l'ozone moléculaire est comprise entre 35 - 50 $kJ.mol^{-1}$ et entre 5 - 10 kJ mol^{-1}pour les réactions mettant en jeu le radical hydroxyle (Elovitz *et al*., 2000; Hoigné *et al*., 1985).

I.3.3.2 Effet de pH

La décomposition de l'ozone dans l'eau est fortement influencée par la valeur du pH delasolution. Les anions hydroxyde favorisent la décomposition de l'ozone et la formation des radicaux hydroxyles. Le pH basique provoque une augmentation de la décomposition de l'ozone. Pour un pH acide (pH < 3) les ions hydroxydes n'influencent pas la décomposition de l'ozone. Pour un pH neutre à basique (7 < pH < 10), l'ozone a une durée de vie typique de 15 à 25 min (Masschelein, 2020). La voie directe est généralement favorisée en milieu acide tandis que la voie indirecte est favorisée à des pH plus élevés mais ces tendances ne sont toutefois pas générales (Garoma and Matsumoto, 2009; Roustan, 2003).

I.3.3.3 Influence de l'alcalinité

Dans les processus d'ozonation, les ions bicarbonates et carbonates (HCO_3^-+CO_3^{2-}) agissent comme des inhibiteurs du cycle radicalaire (Staehelin and Hoigne, 1985). La réaction des HCO_3^-+CO_3^{2-}avec les°OH conduit à la formation de radicaux HCO_3° et $CO_3^{\circ-}$ ne permettant pas la formation ultérieure de radicaux hydroxyles (Acero and Gunten, 2000). Par ailleurs, il est important de noter que les constantes de vitesse de la réaction entre°OHet HCO_3^- ou CO_3^{2-}sont différent et, par conséquent, le pH influe sur la vitesse globale de piégeage des °OH (Acero and Gunten, 2000). Les carbonates peuvent être utilisés comme pièges à radicaux

hydroxyles dans les études d'ozonation pour vérifier l'importance de la voie indirecte (Acero and Gunten, 2000; Westerhoff *et al*., 1997).

I.3.3.4 Effet de la matrice d'eau

L'efficacité du processus d'ozonation dépend de la matrice d'eau à traiter. L'eau est un mélange avec de nombreux composés différents, à la fois organiques et inorganiques. Pendant l'ozonation, les matières organiques dissoutes peuvent réagir directement avec l'O_3 et agir comme promoteurs de réactions radicalaires en chaîne pour favoriser la décomposition de l'O_3 (Staehelin and Hoigne, 1985; vonSonntag and vonGunten, 2012). En revanche, la présence d'ions carbonates ou hydrogénocarbonates a un effet stabilisant sur la décomposition de l'O_3 en piégeant °OH et en inhibant ainsi les réactions radicalaires en chaîne. Par conséquent, la stabilité de l'O_3 augmente généralement avec l'augmentation du carbonate et diminue avec l'augmentation du carbone organique dissous de la matrice aqueuse (Acero and Gunten, 2000; vonSonntag and vonGunten, 2012).

I.3.4 Détermination de la concentration des radicaux hydroxyles

Afin de prévoir le taux de dégradation d'un polluant, il est nécessaire de connaître la concentration des espèces oxydantes, c'est-à-dire de l'ozone et/ou des radicaux hydroxyles. La concentration d'ozone peut être mesurée directement par la méthode colorimétrique au carmin d'indigo (Bader and Hoigné, 1981).

La concentration des radicaux hydroxyles n'est pas directement mesurée en raison de la faible concentration obtenue en régime permanent (typiquement de l'ordre de 10^{-10}- 10^{-12}mol.L^{-1}). Cette concentration est donc estimée par des méthodes indirectes, par exemple basée sur la mesure du R_{ct}.

I.3.4.1 Le concept de R_{ct}

Le R_{ct},proposé parElovitz*et al*, représente le rapport de l'exposition aux radicaux hydroxyles sur l'exposition à l'ozone lors d'une expérience effectuée dans un système homogène où une solution préozonée est ajoutée à l'eau à traiter (Elovitz *et al*., 2000; Elovitz and vonGunten, 1999)

$$R_{ct} = \int [°OH]dt / \int [O_3]dt \qquad \text{(Eq I-19)}$$

[°OH] : Concentration en radicaux hydroxyles (mol.L^{-1}).

[O_3] : Concentration en ozone dissous (mol.L^{-1}).

La détermination du R_{ct} est basée sur la mesure de l'oxydation d'un composé modèle jouant le rôle de sonde (par exemple l'atrazine, ledéethylatrazine ou l'acide para-chlorobenzoïque pCBA), et qui est ajoutée à une faible concentration (de l'ordre de quelques centaines de ppb) pour limiter son influence sur le cycle radicalaire en chaîne par des éventuels effets de propagation ou de terminaison. La sonde réagit principalement avec le radical hydroxyle (°OH), tandis que sa réaction avec l'ozone est négligeable. La mesure au cours du temps de la concentration de la sonde ajoutée (notée [S]) ainsi que la connaissance de la constante cinétique associée à la réaction avec le radical hydroxyle permettent de remonter indirectement à la concentration en radicaux :

$$-\frac{d[S]}{dt}=k_{(°OH/S)}[S][°OH](L.mol^{-1}.s^{-1}) \quad \text{(Eq I-20)}$$

$k_{°OH/S}$: constantes de vitesse de la sonde S avec °OH

En ré-arrangeant l'équation :

$$\ln\left(\frac{[S]}{[S]_0}\right)= -k_{(°OH/S)}\int[°OH]\,dt \quad \text{(Eq I-21)}$$

En substituant (Eq I-19) dans (Eq I-21) :

$$\ln\left(\frac{S}{[S]_0}\right)= -k_{(°OH/S)}R_{ct}\int[O_3]\,dt \quad \text{(Eq I-22)}$$

Le terme $\int[O_3]\,dt$ peut être déterminé expérimentalement par le suivi temporel de la concentration en ozone dissous.

I.3.5 Transfert de l'ozone

L'ozone (O_3) est un gaz instable qui doit être produit au point d'utilisation. Afin de mettre l'ozone en contact avec une molécule ciblée dans la phase aqueuse, il doit d'abord être transféré dans l'eau dans un contacteur gaz-liquide (Gottschalk et *al*., 2009).

Dans la plupart des applications de traitement des eaux usées et des eaux potables, les réacteurs les plus utilisés pour le transfert d'ozone sont : les colonnes à bulles, les mélangeurs statiques et les injecteurs à venturi (Schmitt et *al*., 2020). Les colonnes à bulles sont des réacteurs cylindriques dont le diamètre est très inférieur à la hauteur (rapport au moins égal à 10). L'ozone est introduit en bas de la colonne et les bulles sont en ascension libre. Elles peuvent être utilisées en mode continu ou en batch. En mode continu, le liquide peut parcourir la colonne à contre ou co-courant (Audirac, 2013).

Les mélangeurs statiques reposent sur l'injection simultanée du liquide et du gaz dans un tuyau rempli d'éléments de géométrie donnée (éléments hélicoïdaux, chicanes semi-elliptiques, maillage interne) qui permettent de créer une turbulence importante et des bulles de petite taille, ce qui augmente l'aire interfaciale d'échange (Audirac, 2013).
A l'échelle du laboratoire, des réacteurs gaz-liquide contenant des diffuseurs poreux (verre fritté par exemple) sont souvent utilisés. Ceux-ci peuvent être mécaniquement agités ou non.

En général, le transfert de l'ozone est réalisé directement dans l'eau à traiter. Le contacteur gaz/liquide joue un rôle de réacteur

I.4 Le procédé peroxone

Ce procédé d'oxydation avancée permet la génération de radicaux hydroxyles particulièrement réactifs et non sélectifs, capables de conduire à la minéralisation de nombreux polluants persistants.

L'anion hydroperoxyle (HO_2^-), la base conjuguée du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), initie la décomposition de l'ozone dans l'eau (Figure I-14) et la formation concomitante de radicaux hydroxyles selon la réaction suivante :

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons HO_2^- + H_3O^+ \qquad pKa = 11,8 \qquad \text{(Eq I-23)}$$

$$HO_2^- + O_3 \longrightarrow HO_2^\bullet + O_3^{\bullet -} \qquad k = 2,2\ 10^6\ M^{-1}.s^{-1} \qquad \text{(Eq I-24)}$$

Staehelin et Hoigne, ont déterminé la constante de vitesse de réaction du second ordre $k = (2,8 \pm 0,6) \times 10^6$ L.mol^{-1} .s^{-1} à 20 ± 1°C dans une cellule UV, en utilisant l'hydroxyde de méthylmercure comme piége à radicaux (Staehelin and Hoigne, 1982). Plus tard, Tomiyasu *et al*. confirmé cet ordre de grandeur en utilisant la méthode du « stopped-flow » avec une valeur de $k = 2,2 \times 10^6$ L. mol^{-1}. s^{-1} à 20°C (Tomiyasu et al., 1985). Aucun piège à radicaux n'a été utilisé. Récemment, Biard *et al*, ont déterminé la constante k à 20, 25, 30 et 35°C par absorption réactive. Un réacteur à cellules agitées fonctionnant en semi-continu a été utilisé à cet effet. Les valeurs trouvées à 20°C sont 1,91 ou $2,40 \times 10^6$ L .mol^{-1} .s^{-1}, selon la corrélation considérée pour calculer la constante de Henry de l'ozone (Biard *et al*., 2017). Les différentes valeurs de pKa de H_2O_2/ HO_2^- (comprises entre 11,65 et 11,80 selon les auteurs) influencent la détermination de *k* (Sein *et al*., 2007).

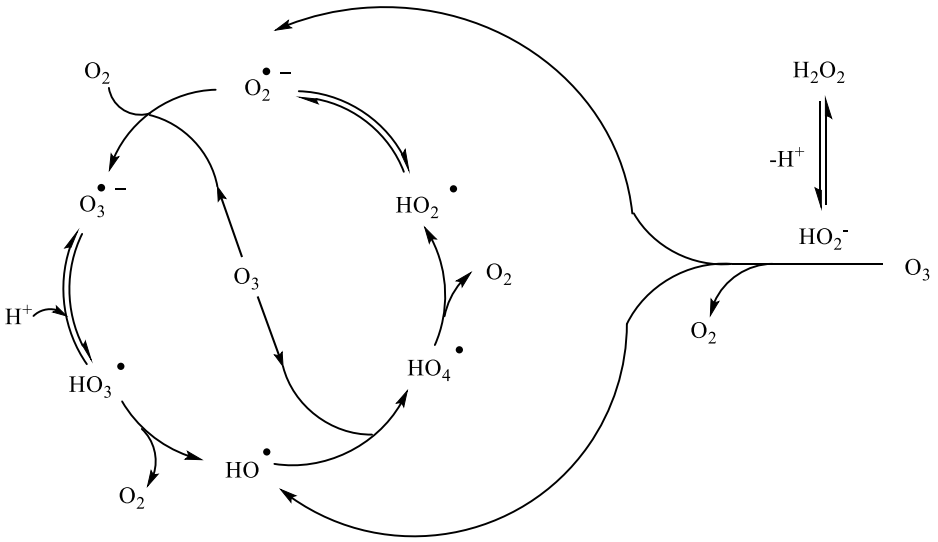


Figure I-14 : Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone (Dore, 1989).

Lorsque la concentration du peroxyde d'hydrogène est supérieure à 10^{-7} M et que le pH est inférieur à 12, HO_2^- a un effet plus important que OH^- sur la vitesse de décomposition de l'ozone dans l'eau (Gottschalk *et al*., 2009).

Staehelin *et a*l, ont observé qu'à pH acide, HO_2^- ne réagit que très lentement avec l'O_3 alors qu'à pH supérieure à 5, ils ont remarqué une forte accélération de la décomposition de l'O_3 par HO_2^- (Staehelin and Hoigne, 1982).

Le peroxyde d'hydrogène couplé à l'ozone est efficace pour éliminer les micropolluants (pesticides, antibiotiques, etc.) présents dans les eaux potables, les eaux résiduaires industrielles ou les nappes phréatiques (Chromostat *et al*., 1993; Paillard, 1994). Il existe dans la littérature de nombreux travaux portant sur l'élimination des micropolluants par le procédé peroxone.

Upelaar *et al*, ont étudié la dégradation de pesticides et herbicides avec O_3/H_2O_2 et Fe^{2+}/H_2O_2 à différents pH. Ils ont constaté qu'à des pH supérieurs à environ 8, le processus peroxone est applicable pour la purification des eaux de surface. Il a été constaté que 80 % de l'atrazine et plus de 99 % de certains herbicides à base de phénol pouvaient être dégradés avec O_3/H_2O_2 à un pH de 7-8 (Upelaar *et al*., 2000).

Katsoyiannis *et al*, ont comparé les procédés O_3/H_2O_2 et UV/H_2O_2 pour la transformation des micropolluants organiques, à savoir l'atrazine (ATR), le sulfaméthoxazole (SMX) et la *N*- nitrosodiméthylamine (NDMA) en utilisant l' acide *p*- chlorobenzoïque (pCBA) comme traceur de radical hydroxyle. Ils ont constaté que O_3/H_2O_2 augmente la vitessede transformation des composés et contribue à réduire la formation de bromate (Katsoyiannis et *al*., 2011).

Lee *et al*, ont évalué la possibilité d'ozonation conventionnelle et O_3/H_2O_2 pour l'oxydation de la *N*-nitrosodiméthylamine (NDMA), un cancérogène humain probable dans des conditions de traitement de l'eau potable. Il a été conclu que la NDMA n'a pas pu être oxydée de manière significative lors de l'ozonation conventionnelle. Avec O_3/H_2O_2, des doses d'ozone de 160 à 320 µM étaient nécessaires pour une oxydation de la NDMA> 50% (Lee *et al.*, 2007).

Beltran *et al*, ont conclu dans leur étude que le système d'oxydation O_3/H_2O_2 semblerait approprié pour les composés qui en réagissant avec l'ozone moléculaire présentent des constantes de vitesse inférieures à environ 100 M^{-1} s^{-1}, tandis que l'oxydation O_3/UV semble efficace uniquement pour éliminer les composés ayant une faible réactivité directe avec l'ozone (Beltrán, 1997) et donc ne diffuse pas au cœur du liquide.

La plupart des travaux portant sur le procédé peroxone, mentionnent que l'application du couplage O_3/H_2O_2 est mise en œuvre dans des réacteurs gaz-liquide qui sont le plus souvent des colonnes à bulles (Rivas *et al*., 2001; Suh and Mohseni, 2004). Dans cette configuration (gaz/liquide), combinant le transfert d'ozone et les réactions chimiques dans le même réacteur, l'ozone réagit rapidement avec HO_2^- à l'interface gaz-liquide (Beltrán, 1997). D'autre part, une efficacité exceptionnelle des mélangeurs statiques en tant que réacteur gaz-liquide utilisant du O_3/H_2O_2 pour l'oxydation des micropolluantsa été mise en évidence pour la première fois par Martin (Martin and Galey, 1994).

Récemment, Biard *et al*, ont mis en évidence la pertinence de dissocier l'étape de dissolution de l'ozone de celle de sa décomposition (Biard *et al*., 2018).

La dissolution de l'ozone était assurée dans une eau à faible demande en ozone dans un réacteur gaz-liquide agité mécaniquement. L'eau pré-ozonée était ensuite mélangée en ligne à l'eau à traiter dopée en peroxyde d'hydrogène dans un réacteur tubulaire rempli d'un mélangeur statique. Cette configuration monophasique permet ainsi de :

- Intensifier la production des radicaux hydroxyles avec des valeurs de R_{ct} importante en maximisant la demande instantanée en ozone ;

- Former les radicaux hydroxyles dans le cœur du liquide, et non à l'interface gaz-liquide, au plus près des polluants à traiter ;
- Contrôler les concentrations initiales d'ozone et de peroxyde d'hydrogène.

I.5 Couplage nanofiltration/ozone

Divers procédés de filtration membranaire, notamment la nanofiltration et l'osmose inverse, sont utilisés pour abaisser la concentration de micropolluants présents dans les eaux usées en dessous des normes de rejet. La NF présente des caractéristiques intéressantes, telles qu'une efficacité de rétention proche de celle des membranes OI et la possibilité de traiter les fluides à une pression plus faible, réduisant ainsi la consommation d'énergie. Elles sont également caractérisées par des taux d'encrassement plus faibles et sont moins coûteuses que les matériaux d'OI (Cartagena *et al*., 2013; Liu *et al*., 2014; Yangali-Quintanilla *et al*., 2011). Cependant, la NF est principalement limitée dans les stations d'épuration par deux facteurs qui sont (i) le colmatage membranaire qui affecte directement les performances et les coûts des procédés, et (ii) l'élimination des rétentats contenant les polluants organiques concentrés. Dans cette approche, la combinaison de la NF avec l'ozonation pourrait être une solution alternative acceptable d'un point de vue économique et efficace pour la réutilisation des eaux usées (Mendret et *al*., 2019). La configuration la plus utilisée est un réacteur gaz-liquide-solide, dans lequel l'ozone est introduit sous forme gazeuse. Cette mise en œuvre permet d'obtenir de fines bulles et de bonnes performances de transfert. Une configuration alternative a également été proposée, dans laquelle la membrane est utilisée comme un contacteur membranaire, c'est-à-dire que l'ozone gazeux est forcé de traverser la membrane pour rejoindre la phase liquide. La membrane joue ainsi le rôle d'interface entre les deux phases. Les contacteurs membranaires sont réputés pour offrir de bonnes performances de transfert et d'excellentes aires interfaciales pour tendre vers de bons rendements de transfert de l'ozone. En revanche, la membrane ne joue pas son rôle sélectif dans le tri des solutés entre le perméat et le retentât.

Il existe dans la littérature différente travaux sur le couplage des procédés membranaires, d'ozonation et le couplage entre les procédés membranaires et l'ozonation catalytique.

Trois configurations de couplage de procédés membranaires avec l'ozonation peuvent être envisagées. Dans la première configuration, l'ozonation est réalisée en amont de la filtration membranaire en tant que prétraitement (Figure I-15 (a)), l'objectif étant alors

principalement de limiter l'encrassement membranaire. Dans le deuxième cas de figure, l'ozonation est utilisée en aval de la filtration membranaire pour le traitement du perméat et/ou du rétentat comme un post traitement, permettant de préserver la membrane d'une éventuelle oxydation par l'ozone (Figure I-15 (b)). Enfin, dans la dernière configuration, le transfert de l'ozone en solution aqueuse et la filtration membranaire sont réalisées simultanément dans un procédé hybride (Figure I-15 (c)). Dans ce procédé, un catalyseur dispersé dans la matrice à traiter ou supporté sur la membrane peut être ajouté.

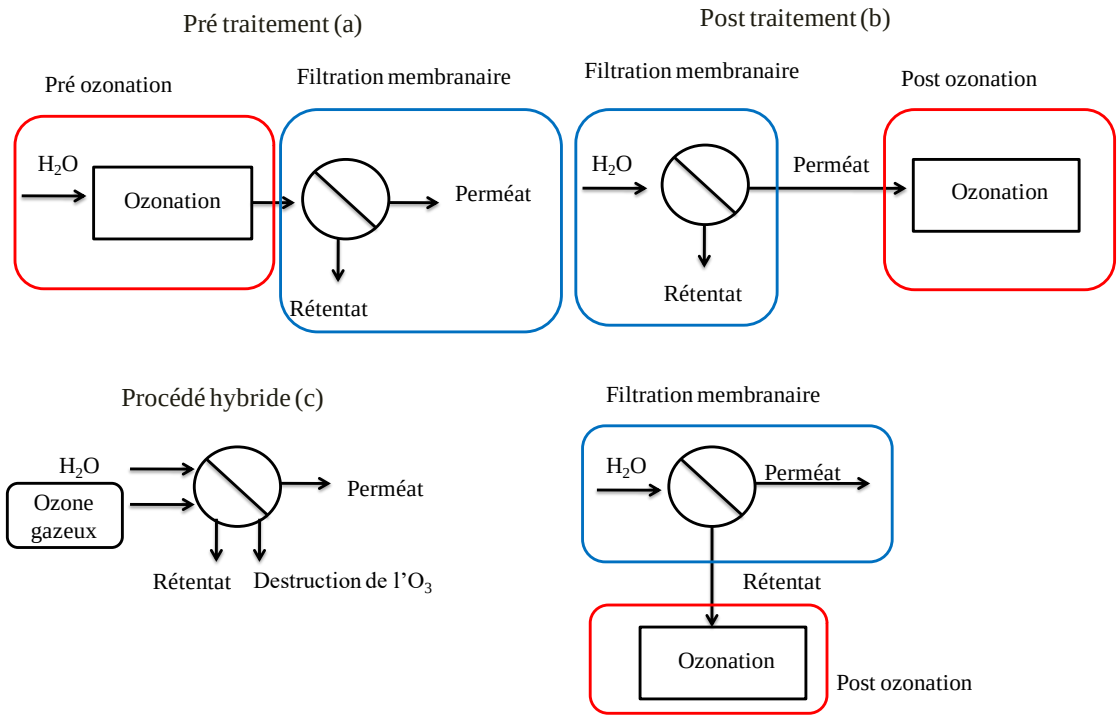


Figure I-15 : Différentes configurations du couplage de l'ozonation et de la filtration membranaire. Adapté de (Mansas et al., 2020).

Les études de Lui *et al*, affirment que le couplage d'une technique de filtration membranaire avec un traitement ultérieur à l'ozone peut être bénéfique pour une élimination améliorée de l'atrazine dans les eaux de surface. À pH acide et neutre, l'effet dépend du type de laMON et de la teneur en carbonate / bicarbonate des eaux. La combinaison de la filtration et de l'ozonation doit être envisagée pour une élimination plus efficace de l'atrazine et éventuellement d'autres micropolluants organiques dans les usines de production d'eau potable (Luis et *al*., 2011).

D'après Vatankhah *et al*, le prétraitement à l'ozone n'aboutit pas toujours à une amélioration de l'élimination des composés. Par exemple, ils ont indiqué que l'élimination du

carbone organique dissous (COD) n'augmentait pas avec la pré-ozonation mais que la fluorescence totale diminuait (Vatankhah et *al*., 2018).

Flyborg *et al,* ont indiqué une diminution du carbone organique total (COT) de 14 % pendant la pré-ozonation et une élimination du COT après la nanofiltration d'environ 56 %. En comparaison, avec la même membrane, ils ont étudié l'ozonation du perméat après filtration. Il apparaît qu'avec la filtration uniquement, l'élimination du carbone organique total (COT) est proche de 64 % et qu'après l'ozonation du perméat, l'élimination du COT atteint 69%.En termes d'élimination du carbone, le post traitement semble être plus efficace que le prétraitement (Flyborg et *al*., 2010).

Park *et al,* ont examiné la pré-ozonation pour réduire le potentiel d'encrassement d'une membrane de NF par une eau saumâtre hautement concentrée (COD~18 $mg.L^{-1}$). Avec des doses d'ozone relativement faibles (rapports de 0,1 et 0,4 mg O_3 /mg COD), une réduction significative du potentiel de colmatagea été obtenue (Park et *al*., 2017).

Acero *et al,* ont décrit l'élimination de certains micropolluants dans les eaux usées municipales en couplant la nanofiltration et l'ozonation du rétentat. Il semble que l'ozone entraîne une meilleure efficacité d'élimination des micropolluants que d'autres oxydants avec une dose d'ozone spécifique de 0,5 mg O_3/mg C, mais le niveau de minéralisation n'est pas significatif (Acero et *al*., 2016).

Pophali *et al,* ont étudié l'élimination des matières organiques réfractaires des rétentats industriels des tanneries grâce à l'ozonation. Avec ce procédé, l'élimination de la DCO a atteint 78% avant 70 min avec une concentration d'ozone égale à $[O_3]_{liq}$ = 0,232 $mg.L^{-1}$(Pophali *etal*., 2011).

La production de radicaux hydroxyles est intéressante car ces radicaux peuvent oxyder des composés organiques grâce à leur pouvoir oxydant élevé. Plusieurs espèces chimiques peuvent être utilisées pour initier la réaction radicalaire.

Zhu *et al,* ont étudié l'utilisation de nanoparticules de MgO dispersées (catalyse dispersée). Les auteurs ont observé l'augmentation de l'élimination du COD en présence d'ozone par rapport à la filtration seule, 68,1% au lieu de 52,3%. L'élimination du COD a augmenté encore plus avec l'ajout de MgO (92,7 % de l'élimination du COD) (Zhu *et al.*, 2017).

Le problème posé par cette configuration est la difficulté associée à la récupération du catalyseur. Pour y remédier, le catalyseur peut être déposé sur la couche active de la membrane, du côté de l'alimentation, ce qui est le cas le plus fréquent même si le dépôt de

catalyseur sur le côté perméat pourrait également être envisagé (Figure I-18)(Mansas *et al.*, 2020).

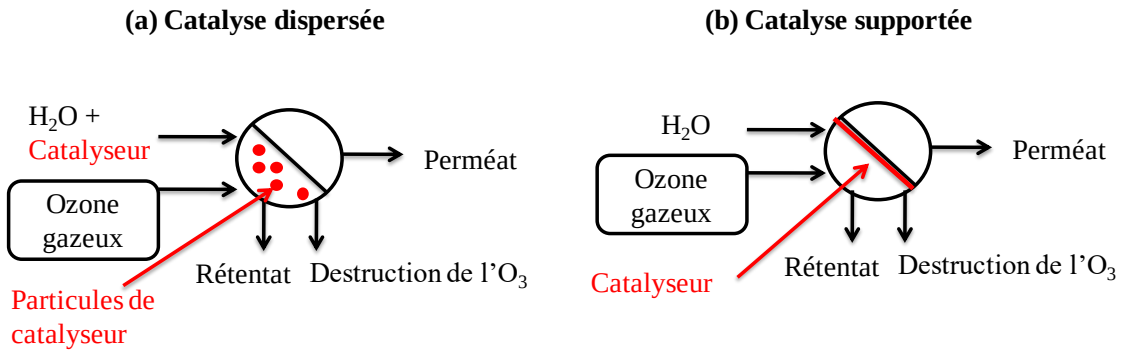


Figure I-16 : Représentation de différentes formes de couplage de l'ozonation catalytique (dispersée et supportée) avec les procédés membranaires. Adapté de (Mansas et al., 2020).

Pour améliorer les performances des membranes, certains auteurs ont utilisé des ions métalliques (catalyse homogène) ou des oxydes métalliques (catalyse hétérogène) comme catalyseurs. Cependant, il existe peu d'exemples concernant l'utilisation de membranes organiques avec un catalyseur afin d'améliorer l'efficacité de l'ozonation (Mansas *et al.*, 2020).

En ce qui concerne l'utilisation d'un catalyseur hétérogène déposé sur la surface de la membrane (catalyse hétérogène), seul le revêtement de MnO_2 a été abordé dans la littérature. Yu *et al*, ont utilisé des nanoparticules de MnO_2, d'environ 25 nm de diamètre, déposées à la surface de la membrane. L'ozone seul peut éliminer 15,7 % du COT. Avec des nanoparticules de MnO_2, l'élimination du COT est d'environ 21%, ce qui indique que le MnO_2 semble avoir une activité catalytique mesurable (Yu *et al.*, 2016).

Le tableau I-7 récapitule les avantages et inconvénients de couplages de l'ozonation avec les procédés membranaires.

Tableau I-7 : Avantages et inconvénients des couplages entre l'ozonation et les procédés membranaires.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Ozone/filtration membranaire (prétraitement)	- Réduction de la matière colmatante. - Limitation du colmatage membranaire.	- Risque d'endommager les membranes. - Faible élimination du carbone dissous par rapport au post-traitement.
Filtration membranaire / ozone (post-traitement)	- Bonne qualité de perméat -Traitement efficace du rétentat. - Bonne élimination du carbone dissous. - Préservation de la membrane de l'ozone.	-Colmatage membranaire important.
Procédé hybride ozone/ filtration membranaire en configuration diphasique (G/L)	- Réduction de la matière colmatante. - Limitation du colmatage membranaire. - Bonne qualité de perméat - Bonne élimination du carbone dissous.	- Risque d'endommager les membranes.

Dans les chapitres suivants, nous détaillerons la conception et la validation du pilote intégrant le procédé hybride en configuration monophasique où une eau ozonée a été mélangée en continu à l'eau à traiter dopée ou non en H_2O_2 et en DEA qui nous servira de traceur de radicaux. Le mélange eau ozonée/eau à traiter est filtré par la suite dans des cellules membranaires utilisant des membranes organiques.

Pour le choix des membranes organiques utilisées dans le pilote, une étude sur la compatibilité des membranes organiques de NF en polyethersulfone et en polyamide avec l'ozone a été effectuée. Cette dernière nous a permis de sélectionner le matériau le plus résistant aux attaques de l'ozone. Des caractérisations poussées des membranes neuves et vieillis ont été effectués pour comprendre le mécanisme d'attaque d'ozone.

La partie suivante présentera le matériel et les méthodes employées lors de ces deux études complémentaires.

Références bibliographiques

Abdallah, P., Deborde, M., Dossier Berne, F., Karpel Vel Leitner, N., 2015. Kinetics of Chlorination of Benzophenone-3 in the Presence of Bromide and Ammonia. Environ. Sci. Technol. 49, 14359–14367.

Abdolkhani, S.K.A., Karimi, A., 2011. Discoloration of Soda Pulping Effluent by Advanced Oxidation Processes. Eng. E-Trans. ISSN 1823-6379 6, 20–25.

Acero, J.L., Benitez, F.J., Real, F.J., Teva, F., 2016. Micropollutants removal from retentates generated in ultrafiltration and nanofiltration treatments of municipal secondary effluents by means of coagulation, oxidation, and adsorption processes. Chem. Eng. J. 289, 48–58.

Acero, J.L., Gunten, U. von, 2000. Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment.

Adams, C.D., Spitzer, S., Cowan, R., 1996. Biodegradation of nonionic surfactants and effects of oxidative pretreatment. J. Environ. Eng. 122, 477–483.

Adityosulindro, S., Barthe, L., González-Labrada, K., Jáuregui Haza, U.J., Delmas, H., Julcour, C., 2017. Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste)water. Ultrason. Sonochem. 39, 889–896.

Agustina, T.E., Ang, H.M., Vareek, V.K., 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 6, 264–273. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.12.003

Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Thomaidis, N.S., Xu, J., 2017. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. J. Hazard. Mater. 323, 274–298.

Ahoulé, D., Ghislain,Maxime, 2016. Performances comparatives des techniques de nanofiltration et d'osmose inverse pour le traitement d'eau de consommation contaminée à l'arsenic au Burkina Faso (PhD thesis). Université Montpellier ; Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement.

Aktar, W., Sengupta, D., Chowdhury, A., 2009. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. Interdiscip. Toxicol. 2, 1–12. 7

Al-Amoudi, A., Lovitt, R.W., 2007. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. J. Membr. Sci. 303, 4–28.

Armas, E.D. de, Monteiro, R.T.R., Antunes, P.M., Santos, M.A.P.F. dos, Camargo, P.B. de, Abakerli, R.B., 2007. Spatial-temporal diagnostic of herbicide occurrence in surface waters and sediments of Corumbataí River and main affluents. Quím. Nova 30, 1119–1127.

Arola, K., Van der Bruggen, B., Mänttäri, M., Kallioinen, M., 2019. Treatment options for nanofiltration and reverse osmosis concentrates from municipal wastewater treatment: A review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 49, 2049–2116.

Audirac, A., 2013. Contribution à la mise en oeuvre du procédé d'ozonation catalytique à partir d'un catalyseur supporté. Université de Poitiers, France.

Bader, H., Hoigné, J., 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. Water Res. 15, 449–456.

Baker, R.W., 2012. Membrane technology and applications. John Wiley & Sons.

Barbosa, M.O., Moreira, N.F.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. Water Res. 94, 257–279.

Beltrán, F.J., 1997. Theoretical Aspects Of The Kinetics Of Competitive First Reactions Of Ozone In The O_3/H_2O_2 And O_3/UV Oxidation Processes. Ozone: Science & Engineering 19, 13–38.

Benner, J., Helbling, D.E., Kohler, H.-P.E., Wittebol, J., Kaiser, E., Prasse, C., Ternes, T.A., Albers, C.N., Aamand, J., Horemans, B., Springael, D., Walravens, E., Boon, N., 2013. Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes? Water Res. 47, 5955–5976. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.015

Biard, P.-F., Dang, T.T., Bocanegra, J., Couvert, A., 2018. Intensification of the O3/H2O2 advanced oxidation process using a continuous tubular reactor filled with static mixers: Proof of concept. Chem. Eng. J. 344, 574–582.

Biard, P.-F., Dang, T.T., Couvert, A., 2017. Determination by reactive absorption of the rate constant of the ozone reaction with the hydroperoxide anion. Chem. Eng. Res. Des. 127, 62–71.

Bikai, J., 2015. Etude de l'évolution des propriétés de surface d'un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en œuvre dans des tests d'ultra/nanofiltration. Université de Haute -Alsace.

Blatt, W.F., Dravid, A., Michaels, A.S., Nelsen, L., 1970. Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences, and control techniques, in: Membrane Science and Technology. Springer, pp. 47–97.

Bolong, N., Ismail, A., Salim, M.R., Matsuura, T., 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Desalination 239, 229–246.

Bowers, A., Gaddipati, P., Eckenfelder Jr, W., Monsen, R., 1988. Treatment of toxic or refractory wastewaters with hydrogen peroxide, in: Water Pollution Research and Control Brighton. Elsevier, pp. 477–486.

Buffle, M.-O., Schumacher, J., Meylan, S., Jekel, M., Von Gunten, U., 2006. Ozonation and advanced oxidation of wastewater: effect of O3 dose, pH, DOM and HO•-scavengers on ozone decomposition and HO• generation. Ozone Sci. Eng. 28, 247–259.

Buffle, M.-O., von Gunten, U., 2006. Phenols and amine induced HO• generation during the initial phase of natural water ozonation. Environ. Sci. Technol. 40, 3057–3063.

Burkhardt-Holm, P., 2011. Linking water quality to human health and environment: the fate of micropollutants. Inst. Water Policy Work. Pap. 3, 2011.

Cartagena, P., El Kaddouri, M., Cases, V., Trapote, A., Prats, D., 2013. Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR–NF/RO treatment. Sep. Purif. Technol. 110, 132–143.

Chapman, D.L., 1913. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 25, 475–481.

Charcosset, C., 2012. Principles on membrane and membrane processes. Membr. Process. Biotechnol. Pharm. 1–41.

Chèvre, N., Erkman, S., 2011. Alerte aux micropolluants: pesticides, biocides, détergents, médicaments et autres substances chimiques dans l'environnement. Collection le savoir suisse.

Chin, A., Bérubé, P.R., 2005. Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. Water Res. 39, 2136–2144.

Choi, K.-J., Kim, S.-G., Kim, S.-H., 2008. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. J. Hazard. Mater. 151, 38–43.

Chromostat, N., De Laat, J., Doré, M., Suty, H., Pouillot, M., 1993. Étude de la dégradation de triazine par O_3/H_2O_2 et O_3. Cinétique et sous-produits de dégradation. Water Supply 11, 149–157.

Criegee, R., 1975. Mechanism of ozonolysis. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 745–752.

Crini, G., Lichtfouse, E., 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. Environ. Chem. Lett. 17, 145–155.

Cui, Z., Muralidhara, H., 2010. Membrane technology: a practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing. Elsevier.

da Silva, S.B., de Mello Luvielmo, M., Geyer, M.C., Prá, I., 2011. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. Semina Ciênc. Agrár. 32, 659–682.

Danis P., 2003, Dessalement de l'eau de mer, Techniques de l'Ingénieur, J2700, 15 pages.

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. Int. J. Hyg. Environ. Health 214, 442–448.

Deborde, M., von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. Water Res. 42, 13–51.

Delaunay, Nettoyage éco-efficace de membranes planes et spirales d'ultrafiltration delait écrémé. Approches physico-chimiques et hydrodynamiques concertées, Universitéde Rennes 1, 2007.

Delgado, A.V., González-Caballero, F., Hunter, R.J., Koopal, L.K., Lyklema, J., 2007. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. J. Colloid Interface Sci., Elkin 06, International Electrokinetics Conference, June 25-29, Nancy, France 309, 194–224.

Donnan, F.G., 1995. Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology. J. Membr. Sci. 100, 45–55.

Dore, M., 1989. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Technique et Documentation Editeur, Paris. Chap VII.

Drioli, E., Brunetti, A., Di Profio, G., Barbieri, G., 2012. Process intensification strategies and membrane engineering. Green Chem. 14, 1561.

Echaide-Górriz, C., Malankowska, M., Téllez, C., Coronas, J., 2020. Nanofiltration thin-film composite membrane on either the internal or the external surface of a polysulfone hollow fiber. AIChE J. 66, e16970.

Elimelech, M., Chen, W.H., Waypa, J.J., 1994. Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer. Desalination 95, 269–286.

Elovitz, M.S., von Gunten, U., 1999. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The Rct concept.

Elovitz, M.S., von Gunten, U., Kaiser, H.-P., 2000. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties. Ozone Sci. Eng. 22, 123–150.

Fane, A., Tang, C., Wang, R., 2011. Membrane technology for water: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis. Treatise Water Sci.

Faria, P., Monteiro, D., Órfão, J., Pereira, M., 2009. Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds. Chemosphere 74, 818–824.

Feng, L., van Hullebusch, E.D., Rodrigo, M.A., Esposito, G., Oturan, M.A., 2013. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. Chem. Eng. J. 228, 944–964.

Ferry, J.D., 1936. Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration. Chem. Rev. 18, 373–455.

Fievet, P., Sbaï, M., Szymczyk, A., Magnenet, C., Labbez, C., Vidonne, A., 2004. A new tangential streaming potential setup for the electrokinetic characterization of tubular membranes. Sep. Sci. Technol. 39, 2931–2949.

Flyborg, L., Björlenius, B., Persson, K.M., 2010. Can treated municipal wastewater be reused after ozonation and nanofiltration? Results from a pilot study of pharmaceutical removal in Henriksdal WWTP, Sweden. Water Sci. Technol. 61, 1113–1120.

Gagliardi, M., 2014. Global markets and technologies for nanofiltration. BCC Res. 132.

Gao, J., Huang, J., Chen, W., Wang, B., Wang, Y., Deng, S., Yu, G., 2016. Fate and removal of typical pharmaceutical and personal care products in a wastewater treatment plant from Beijing: a mass balance study. Front. Environ. Sci. Eng. 10, 491–501.

Garoma, T., Matsumoto, S., 2009. Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: effect of operational parameters. J. Hazard. Mater. 167, 1185–1191.

Ghuge, S.P., Saroha, A.K., 2018. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents-Application of mesoporous materials: A review. J. Environ. Manage. 211, 83–102.

Gibs, J., Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L., 2007. Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. Sci. Total Environ. 373, 240–249.

Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Adv. Environ. Res. 8, 501–551.

Goh, K.S., Chong, J.Y., Chen, Y., Fang, W., Bae, T.-H., Wang, R., 2020. Thin-film composite hollow fibre membrane for low pressure organic solvent nanofiltration. J. Membr. Sci. 597, 117760.

Gómez-Pacheco, C., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., López-Peñalver, J., 2011. Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation. Chem. Eng. J. 178, 115–121.

Goodwin, L., Carra, I., Campo, P., Soares, A., 2017. Treatment options for reclaiming wastewater produced by the pesticide industry. Int J Water Wastewater Treat 3.

Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A., 2009. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications. John Wiley & Sons.

Grahame, D.C., 1950. Effects of dielectric saturation upon the diffuse double layer and the free energy of hydration of ions. J. Chem. Phys. 18, 903–909.

Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., Doumenq, P., 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. Water Res. 111, 297–317.

Gupta, V.K., Carrott, P., Ribeiro Carrott, M., Suhas, 2009. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 39, 783–842.

Gurol, M.D., Vatistas, R., 1987. Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone+ UV radiation: a comparative study. Water Res. 21, 895–900.

Hoigné, J., Bader, H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I. Water Res. 17, 173–183.

Hoigné, J., Bader, H., Haag, W., Staehelin, J., 1985. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals. Water Res. 19, 993–1004.

Hollender, J., Zimmermann, S.G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C.S., Ort, C., Singer, H., Von Gunten, U., Siegrist, H., 2009. Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. Environ. Sci. Technol. 43, 7862–7869.

Hu, J., Cheng, S., Aizawa, T., Terao, Y., Kunikane, S., 2003. Products of aqueous chlorination of 17β-estradiol and their estrogenic activities. Environ. Sci. Technol. 37, 5665–5670.

Hunter, R.J., 2001. Foundations of colloid science. Oxford university press.

Hunter, R.J., 1993. Introduction to modern colloid science. Oxford University Press Oxford.

Hunter, R.J., 1981. Colloid science: zeta potential in colloid science: principles and applications.

Ince, N., Tezcanli, G., Belen, R., Apikyan, İ.G., 2001. Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. Appl. Catal. B Environ. 29, 167–176.

Infante-Rivard, C., Labuda, D., Krajinovic, M., Sinnett, D., 1999. Risk of childhood leukemia associated with exposure to pesticides and with gene polymorphisms. Epidemiology 481–487.

Ivnitsky, H., Katz, I., Minz, D., Volvovic, G., Shimoni, E., Kesselman, E., Semiat, R., Dosoretz, C.G., 2007. Bacterial community composition and structure of biofilms developing on nanofiltration membranes applied to wastewater treatment. Water Res. 41, 3924–3935.

Jeirani, Z., Soltan, J., 2016. Ozonation of oxalic acid with an effective catalyst based on mesoporous MCM-41 supported manganese and cerium oxides. J. Water Process Eng. 12, 127–134.

Joseph, J.M., Destaillats, H., Hung, H.-M., Hoffmann, M.R., 2000. The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions. J. Phys. Chem. A 104, 301–307.

Katsoyiannis, I.A., Canonica, S., von Gunten, U., 2011. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2. Water Res. 45, 3811–3822.

Kettles, M., Browning, S.R., Prince, T.S., Horstman, S.W., 1997. Triazine herbicide exposure and breast cancer incidence: an ecologic study of Kentucky counties. Environ. Health Perspect. 105, 1222–1227.

Kim, M.-K., Zoh, K.-D., 2016. Occurrence and removals of micropollutants in water environment. Environ. Eng. Res. 21, 319–332.

Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. Water Res. 41, 1013–1021.

Kooijman, G., de Kreuk, M., Houtman, C., van Lier, J., 2020. Perspectives of coagulation/flocculation for the removal of pharmaceuticals from domestic wastewater: A critical view at experimental procedures. J. Water Process Eng. 34, 101161.

Korzhova, E., Déon, S., Koubaa, Z., Fievet, P., Lopatin, D., Baranov, O., 2020. Modification of commercial UF membranes by electrospray deposition of polymers for tailoring physicochemical properties and enhancing filtration performances. J. Membr. Sci. 598, 117805.

Kovalova, L., Siegrist, H., Singer, H., Wittmer, A., McArdell, C.S., 2012. Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination. Environ. Sci. Technol. 46, 1536–1545.

Kumar, S., Sharma, A.K., Rawat, S., Jain, D., Ghosh, S., 2013. Use of pesticides in agriculture and livestock animals and its impact on environment of India. Asian J. Environ. Sci. 8, 51–57.

Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R., 2019. Ozone in water treatment: application and engineering. Routledge.

Lapertot, M., Pulgarín, C., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Pérez-Estrada, L., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S., 2006. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. Water Res. 40, 1086–1094.

Lau, W., Ismail, A., Misdan, N., Kassim, M., 2012. A recent progress in thin film composite membrane: a review. Desalination 287, 190–199.

Lee, C., Yoon, J., Von Gunten, U., 2007. Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide. Water Res. 41, 581–590.

Lee, C.O., Howe, K.J., Thomson, B.M., 2012. Ozone and biofiltration as an alternative to reverse osmosis for removing PPCPs and micropollutants from treated wastewater. Water Res. 46, 1005–1014.

Lefebvre, O., Moletta, R., 2006. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. Water Res. 40, 3671–3682.

Legube, B., Leitner, N.K.V., 1999. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. Catal. Today 53, 61–72.

Li, H., Shi, W., Zhang, H., Zhou, R., Qin, X., 2020. Preparation of internally pressurized polyamide thin-film composite hollow fiber nanofiltration membrane with high ions selectivity by a facile coating method. Prog. Org. Coat. 139, 105456.

Licona, K.P.M., Geaquinto, L.R. de O., Nicolini, J.V., Figueiredo, N.G., Chiapetta, S.C., Habert, A.C., Yokoyama, L., 2018. Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. J. Water Process Eng. 25, 195–204.

Lin, S.H., Yeh, K.L., 1993. Looking to treat wastewater? Try ozone. Chem. Eng. 100, 112.

Liu, P., Zhang, H., Feng, Y., Yang, F., Zhang, J., 2014. Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. Chem. Eng. J. 240, 211–220.

Liu, T.-Y., Bian, L.-X., Yuan, H.-G., Pang, B., Lin, Y.-K., Tong, Y., Van der Bruggen, B., Wang, X.-L., 2015. Fabrication of a high-flux thin film composite hollow fiber nanofiltration membrane for wastewater treatment. J. Membr. Sci. 478, 25–36.

Liu, Y., He, B., Li, J., Sanderson, R.D., Li, L., Zhang, S., 2011. Formation and structural evolution of biphenyl polyamide thin film on hollow fiber membrane during interfacial polymerization. J. Membr. Sci. 373, 98–106.

Liu, Y., Tay, J.-H., 2001. Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process. Biotechnol. Adv. 19, 97–107.

Luis, P., Saquib, M., Vinckier, C., Van der Bruggen, B., 2011. Effect of membrane filtration on ozonation efficiency for removal of atrazine from surface water. Ind. Eng. Chem. Res. 50, 8686–8692.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Sci. Total Environ. 473, 619–641.

Lyklema, J., 1995. Fundamentals of Interfaces and Colloid Science, Vol. II, Chaps. 3, 4.

Ma, X., Buffler, P.A., Gunier, R.B., Dahl, G., Smith, M.T., Reinier, K., Reynolds, P., 2002. Critical windows of exposure to household pesticides and risk of childhood leukemia. Environ. Health Perspect. 110, 955–960.

Mahalakshmi, M., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2007. Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. J. Hazard. Mater. 143, 240–245.

Mahdi, M.H., Mohammed, T.J., Al-Najar, J.A., 2021. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for treatment of antibiotics in wastewater: A review. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 779, 012109.

Mansas, C., Mendret, J., Brosillon, S., Ayral, A., 2020. Coupling catalytic ozonation and membrane separation: A review. Sep. Purif. Technol. 236, 116221.

Marchetti, P., Jimenez Solomon, M.F., Szekely, G., Livingston, A.G., 2014. Molecular separation with organic solvent nanofiltration: a critical review. Chem. Rev. 114, 10735–10806.

Martin, N., Galey, C., 1994. Use of static mixer for oxidation and disinfection by ozone. Ozone Sci. Eng. 16, 455–473.

Maruf, S.H., Ahn, D.U., Greenberg, A.R., Ding, Y., 2011. Glass transition behaviors of interfacially polymerized polyamide barrier layers on thin film composite membranes via nano-thermal analysis. Polymer 52, 2643–2649.

Masschelein, W.J., 2020. Unit processes in drinking water treatment. CRC Press.

Masson, S., 2015. Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. Université de Gronoble Alpe, France.

Mendret, J., Azais, A., Favier, T., Brosillon, S., 2019. Urban wastewater reuse using a coupling between nanofiltration and ozonation: Techno-economic assessment. Chem. Eng. Res. Des. 145, 19–28.

Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U., 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. Water Res. 139, 118–131.

Mohammad, A.W., Teow, Y., Ang, W., Chung, Y., Oatley-Radcliffe, D., Hilal, N., 2015. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. Desalination 356, 226–254.

Munoz, R., Guieysse, B., 2006. Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review. Water Res. 40, 2799–2815.

Negreira, N., Regueiro, J., de Alda, M.L., Barceló, D., 2015. Transformation of tamoxifen and its major metabolites during water chlorination: identification and in silico toxicity assessment of their disinfection byproducts. Water Res. 85, 199–207..

Neta, P., Huie, R.E., Ross, A.B., 1988. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 1027–1284.

Ngo, H., Guo, W., Vigneswaran, S., 2012. Membrane processes for water reclamation and reuse. Membr. Technol. Environ. Appl,239‑75.

Oatley, D.L., Llenas, L., Pérez, R., Williams, P.M., Martínez-Lladó, X., Rovira, M., 2012. Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation. Adv. Colloid Interface Sci. 173, 1–11.

Paillard, H., 1994. Étude de la minéralisation de la matière organique dissoute en milieu aqueux dilué par ozonation, oxydation avancée O3/H2O2 et ozonation catalytique hétérogène.

Park, M., Anumol, T., Simon, J., Zraick, F., Snyder, S.A., 2017. Pre-ozonation for high recovery of nanofiltration (NF) membrane system: Membrane fouling reduction and trace organic compound attenuation. J. Membr. Sci. 523, 255–263.

Paul, M., Jons, S.D., 2016. Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: A review. Polymer 103, 417–456.

Pérez-Manríquez, L., Aburabi'e, J., Neelakanda, P., Peinemann, K.-V., 2015. Cross-linked PAN-based thin-film composite membranes for non-aqueous nanofiltration. React. Funct. Polym. 86, 243–247.

Pesoutova, R., Hlavínek, P., Matysikova, J., 2017. Use of advanced oxidation processes for textile wastewater treatment–a review. Food Environ. Saf. J. 10.

Plakas, K.V., Karabelas, A.J., 2012. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes—a review. Desalination 287, 255–265.

Pophali, G.R., Hedau, S., Gedam, N., Rao, N., Nandy, T., 2011. Treatment of refractory organics from membrane rejects using ozonation. J. Hazard. Mater. 189, 273–277.

Porcelli, N., Judd, S., 2010. Chemical cleaning of potable water membranes: A review. Sep. Purif. Technol. 71, 137–143.

Regula, C., Carretier, E., Wyart, Y., Gésan-Guiziou, G., Vincent, A., Boudot, D., Moulin, P., 2014. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review. Water Res. 56, 325–365.

Rivas, J., Beltrán, F.J., García-Araya, J.F., Navarrete, V., 2001. Simazine removal from water in a continuous bubble column by O_3 and O_3/H_2O_2. Journal of Environmental Science and Health, Part B 36, 809–81

Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V.G., Đolić, M.B., Gernjak, W., Heath, E., Ivancev-Tumbas, I., Karaolia, P., Ribeiro, A.R.L., 2019. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. Sci. Total Environ. 655, 986–1008.

Roustan, M., 2003. Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux.

Saritha, V., Srinivas, N., Vuppala, N.S., 2017. Analysis and optimization of coagulation and flocculation process. Appl. Water Sci. 7, 451–460.

Sasidhar, V., Ruckenstein, E., 1982. Anomalous effects during electrolyte osmosis across charged porous membranes. J. Colloid Interface Sci. 85, 332–362.

Schäfer, A.I., Akanyeti, I., Semião, A.J., 2011. Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens. Adv. Colloid Interface Sci. 164, 100–117.

Schmitt, A., Mendret, J., Roustan, M., Brosillon, S., 2020. Ozonation using hollow fiber contactor technology and its perspectives for micropollutants removal in water: A review. Sci. Total Environ. 729, 138664.

Sein, M.M., Golloch, A., Schmidt, T.C., von Sonntag, C., 2007. No marked kinetic isotope effect in the peroxone (H_2O_2/D_2O_2+ O_3) reaction: mechanistic consequences. ChemPhysChem 8, 2065–2067.

Seman, M.A., Khayet, M., Hilal, N., 2010. Nanofiltration thin-film composite polyester polyethersulfone-based membranes prepared by interfacial polymerization. J. Membr. Sci. 348, 109–116.

Seyhi, B., Droguil, P., Buelna, G., Blais, J.-F., Heran, M., 2011. État actuel des connaissances des procédés de bioréacteur à membrane pour le traitement et la réutilisation des eaux usées industrielles et urbaines. Rev. Sci. L'eau J. Water Sci. 24, 283–310.

Shao, D.-D., Yang, W.-J., Xiao, H.-F., Wang, Z.-Y., Zhou, C., Cao, X.-L., Sun, S.-P., 2019. Self-cleaning nanofiltration membranes by coordinated regulation of carbon quantum dots and polydopamine. ACS applied materials & interfaces 12, 580–590.

Shu, H.-Y., Chang, M.-C., 2005. Decolorization effects of six azo dyes by O3, UV/O3 and UV/H2O2 processes. Dyes Pigments 65, 25–31.

Silva, L.L.S., Moreira, C.G., Curzio, B.A., Fonseca, F.V. da, 2017. Micropollutant Removal from Water by Membrane and Advanced Oxidation Processes—A Review. J. Water Resour. Prot. 09, 411.

Skinner, J., Lewis, K., Bardon, K., Tucker, P., Catt, J., Chambers, B., 1997. An overview of the environmental impact of agriculture in the UK. J. Environ. Manage. 50, 111–128.

Song, S., He, Z., Chen, J., 2007. US/O3 combination degradation of aniline in aqueous solution. Ultrason. Sonochem. 14, 84–88.

Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L., 2007. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. Sci. Total Environ. 377, 255–272.

Staehelin, J., Hoigne, J., 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. Environ. Sci. Technol. 19, 1206–1213.

Staehelin, J., Hoigne, J., 1982. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. Environ. Sci. Technol. 16, 676–681.

Stern, O., 1924. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 30, 508–516.

Stylianou, S.K., Kostoglou, M., Zouboulis, A.I., 2016. Ozone mass transfer studies in a hydrophobized ceramic membrane contactor: Experiments and analysis. Ind. Eng. Chem. Res. 55, 7587–7597.

Suh, J.H., Mohseni, M., 2004. A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1, 4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide. Water Res. 38, 2596–2604.

Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, Q., 2010. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. Water Res. 44, 417–426.

Suzana Pereira Nunes, K.V.P. (Ed.), 2006. Membranes technology in chemical industry. Wiley-VCH ; John Wiley [distributor], Weinheim : Chichester.

Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S.N., 2001. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. Water Res. 35, 2129–2136.

Szymczyk, A., 1999. Etude des propriétés électriques et électrocinétiques de membranes poreuses (These de doctorat). Besançon.

Szymczyk, A., Dirir, Y.I., Picot, M., Nicolas, I., Barrière, F., 2013. Advanced electrokinetic characterization of composite porous membranes. J. Membr. Sci. 429, 44–51.

Szymczyk, A., Fatin-Rouge, N., Fievet, P., 2007. Tangential streaming potential as a tool in modeling of ion transport through nanoporous membranes. J. Colloid Interface Sci. 309, 245–252.

Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. Environ. Sci. Technol. 36, 3855–3863.

Tezcanli-Güyer, G., Ince, N., 2004. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. Ultrasonics 42, 603–609.

Tomiyasu, H., Fukutomi, H., Gordon, G., 1985. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. Inorg. Chem. 24, 2962–2966.

Trägårdh, G., 1989. Membrane cleaning. Desalination 71, 325–335.

Trovo, A.G., Nogueira, R.F.P., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R., Malato, S., 2011. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process–chemical and toxicological assessment. Water Res. 45, 1394–1402.

Tul Muntha, S., Kausar, A., Siddiq, M., 2017. Advances in polymeric nanofiltration membrane: A review. Polym.-Plast. Technol. Eng. 56, 841–856.

Upelaar, G., Meijers, R., Hopman, R., Kruithof, J., 2000. Oxidation of herbicides in groundwater by the Fenton process: a realistic alternative for O_3/H_2O_2 treatment? Ozone Sci. Eng. 22, 607–616.

Vajnhandl, S., Le Marechal, A.M., 2007. Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5. J. Hazard. Mater. 141, 329–335.

Van der Bruggen, B., Mänttäri, M., Nyström, M., 2008. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review. Sep. Purif. Technol. 63, 251–263.

Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., Vandecasteele, C., 1999. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. J. Membr. Sci. 156, 29–41.

Van Geluwe, S., Braeken, L., Van der Bruggen, B., 2011. Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: A review. Water Res. 45, 3551–3570.

van Reis, R., Zydney, A., 2007. Bioprocess membrane technology. J. Membr. Sci. 297, 16–50.

Vatankhah, H., Murray, C.C., Brannum, J.W., Vanneste, J., Bellona, C., 2018. Effect of pre-ozonation on nanofiltration membrane fouling during water reuse applications. Sep. Purif. Technol. 205, 203–211.

Vo, H.N.P., Koottatep, T., Chapagain, S.K., Panuvatvanich, A., Polprasert, C., Nguyen, T.M.H., Chaiwong, C., Nguyen, N.L., 2019. Removal and monitoring acetaminophen-contaminated hospital wastewater by vertical flow constructed wetland and peroxidase enzymes. J. Environ. Manage. 250, 109526.

von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Res. 37, 1443–1467.

von Sonntag, C., von Gunten, U., 2012. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications. IWA Publishing.

Wan, C.F., Li, B., Yang, T., Chung, T.-S., 2017. Design and fabrication of inner-selective thin-film composite (TFC) hollow fiber modules for pressure retarded osmosis (PRO). Sep. Purif. Technol. 172, 32–42.

Wang, F., Smith, D.W., El-Din, M.G., 2003. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment–A review. J. Environ. Eng. Sci. 2, 413–427.

Wei, X.-Z., Zhu, L.-P., Deng, H.-Y., Xu, Y.-Y., Zhu, B.-K., Huang, Z.-M., 2008. New type of nanofiltration membrane based on crosslinked hyperbranched polymers. J. Membr. Sci. 323, 278–287.

Westerhoff, P., Song, R., Amy, G., Minear, R., 1997. Applications of ozone decomposition models.

Xing, C.-H., Tardieu, E., Qian, Y., Wen, X.-H., 2000. Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation. J. Membr. Sci. 177, 73–82.

Xiong, F., Legube, B., 1991. Enhancement of Radical Chain Reactions of Ozone in Water in the Presence of an Aquatic Fulvic Acid. Ozone: Science & Engineering 13, 349–363.

Yang, F., Zhang, S., Yang, D., Jian, X., 2007. Preparation and characterization of polypiperazine amide/PPESK hollow fiber composite nanofiltration membrane. J. Membr. Sci. 301, 85–92.

Yangali-Quintanilla, V., Maeng, S.K., Fujioka, T., Kennedy, M., Li, Z., Amy, G., 2011. Nanofiltration vs. reverse osmosis for the removal of emerging organic contaminants in water reuse. Desalination Water Treat. 34, 50–56.

Yao, C.D., Haag, W.R., 1991. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants. Water Res. 25, 761–773.

Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Wert, E.C., 2006. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. J. Membr. Sci. 270, 88–100.

Yu, W., Brown, M., Graham, N.J., 2016. Prevention of PVDF ultrafiltration membrane fouling by coating MnO 2 nanoparticles with ozonation. Sci. Rep. 6, 30144.

Zhang, K., Yang, K., Chen, Y., Hu, Y., 2020. Ionic and pH responsive thin film composite hollow fiber nanofiltration membrane for molecular separation. Desalination 496, 114709.

Zhao, Y., Phuntsho, S., Gao, B., Yang, Y., Kim, J.-H., Shon, H., 2015. Comparison of a novel polytitanium chloride coagulant with polyaluminium chloride: coagulation performance and floc characteristics. J. Environ. Manage. 147, 194–202.

Zhu, H., Han, Y., Ma, Wencheng, Han, H., Ma, Weiwei, 2017. Removal of selected nitrogenous heterocyclic compounds in biologically pretreated coal gasification wastewater (BPCGW) using the catalytic ozonation process combined with the two-stage membrane bioreactor (MBR). Bioresour. Technol. 245, 786–793.

Zhu, S., Zhao, S., Wang, Z., Tian, X., Shi, M., Wang, J., Wang, S., 2015. Improved performance of polyamide thin-film composite nanofiltration membrane by using polyetersulfone/polyaniline membrane as the substrate. J. Membr. Sci. 493, 263–274.

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

Ce chapitre est consacré à la présentation du protocole et des méthodes de caractérisation utilisés pour la caractérisation des matériaux membranaires exposés à l'ozone ainsi que du protocole de mise en œuvre du pilote intégrant les deux procédés de nanofiltration et d'ozonation.

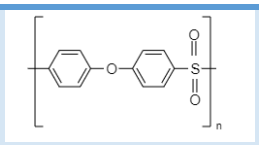
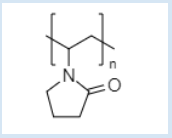
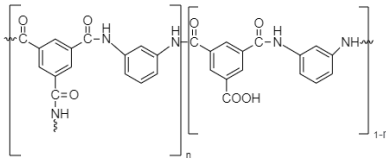
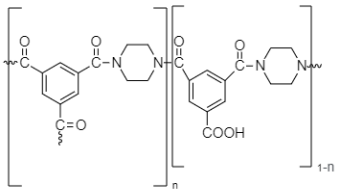
II.1 Membranes commerciales

II.1.1 Présentation des membranes

Dans ce travail, trois membranes couramment utilisées en nanofiltration ont été utilisées afin de sélectionner le matériau le plus robuste vis-à-vis d'une exposition à l'ozone : les membranes NP 10 (Microdyn-Nadir), NF270 et NF90 (Dow Filmtec).

La membrane NP10 possède une couche active en polyéthersulfone tandis que les membranes NF270 et NF90 possèdent une couche active en polyamide. Le Tableau II-1 regroupe les caractéristiques de chaque membrane.

Tableau II-1 : Caractéristiques des membranes étudiées.

Membranes	Fournisseurs	Couche active	MWCO (Da) données du fabricant	Structure chimique de la couche active
NP10	Microdyn Nadir	Polyéthersulfone (PES) + polyvinylpyrrolidone (PVP)	1000-1200	 PES  PVP (additif)
NF90	Dow Filmtec	Polyamide aromatique (PA)	100 - 200	
NF270	Dow Filmtec	Polyamide semi-aromatique (PA)	200 - 300	

I.1.2 Nettoyage des membranes

Avant utilisation, les coupons de membranes de la PESneuves ont été nettoyés pour éliminer des agents de conservation selon le protocole suivant : sonication dans un mélange 50/50 (v/v) eau/éthanol, suivie d'un rinçage à l'eau déminéralisée et sonication (deux fois

pendant 2 min). Les membranes PA ont été nettoyées avec le même protocole que la membrane PES, sauf que seule l'eau pure a été utilisée. Après le nettoyage, tous les coupons de membrane ont été conservésdans de l'eau distillée. Pour éviter un développement bactérien, l'eau distillée a été changée tous les deux jours. Les membranes ont été stockées à une température de 4°C ± 1°C.

II.2 Génération de l'ozone

Cette partie présente le module de génération du flux d'oxygène enrichi en ozone utilisé au cours de ces travaux. Le générateur d'ozone (BMT 803 N, Allemagne) est alimenté par du dioxygène du réseau de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (Air Liquide, France) (Figure 1-1 annexe 1). L'application d'une décharge électrique au flux d'oxygène permet d'en transformer une partie en ozone jusqu'à environ 10% en masse. Le débit d'oxygène gazeux a été contrôlé par la vanne V-2 (Figure II-1) et mesuré par un débitmètre massqiue situé à l'arrière du panneau de commande (Figure 1-2 annexe 1). La concentration en phase gazeuse de l'ozone est mesurée par un analyseur d'ozone BMT 964 fonctionnant en continu (pour un débit compris entre 0,1 et 0,5 $L.min^{-1}$ max). La mesure est réalisée par UV à 254 nm (longueur d'onde d'absorption maximale de l'ozone). Les vannes V-6 et V-7 permettent envoyer une partie du débit dans l'analyseur. L'analyseur est équipé d'un destructeur catalytique avant émission à l'atmosphère. Celui-ci effectue les corrections de débit et de température nécessaire pour avoir la concentration indiquée en $g.Nm^{-3}$ (dans les conditions normales à 0°C et 1 atm). Le montage est effectué de telle sorte qu'il est possible d'analyser soit le gaz en entrée du pilote (sortie de l'ozoneur), soit le gaz en sortie du pilote en basculant les vanne 3-voies V-4 et V-5 pour court-circuiter (by-pass) le réacteur gaz-liquide dans lequel est effectué la dissolution de l'ozone en phase aqueuse.

Les tubes, raccords et joints du piloteont été respectivement choisis en poly(tétrafluoroéthylène), en acier inoxydable et en Viton pour assurer une parfaite compatibilité chimique avec l'ozone. La longueur du tube entre le contacteur et l'analyseur d'ozone a été réduite au maximum, tandis que le débit traversant l'analyseur a été maximisé pour limiter autant que possible le temps mort et pour éviter la condensation de l'eau.

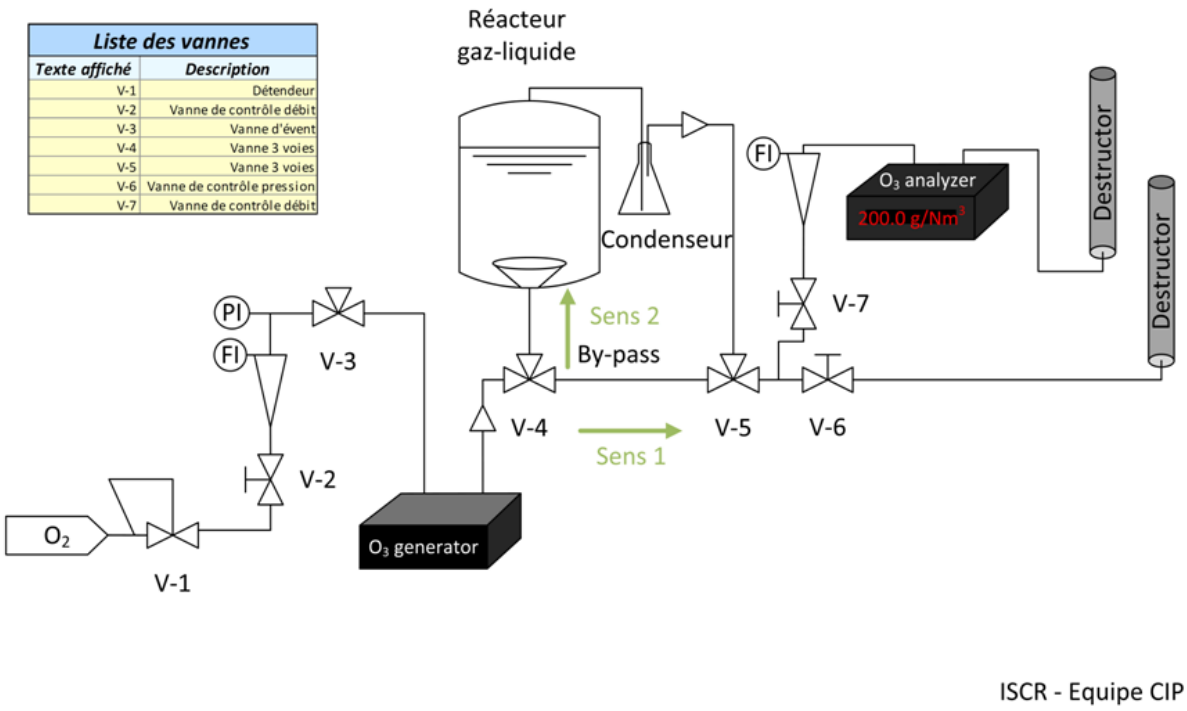


Figure II-1 : Système de génération et d'analyse d'ozone.

II.3 Protocole de l'étude d'exposition des membranes organiques à l'ozone

La première partie expérimentale de ces travaux est consacrée à l'étude de compatibilité entre l'ozone et les membranes organiques sélectionnées (Tableau II.1). Cette étude a été menée en exposant des coupons à une eau pré-ozonée pendant une durée définie d'une heure à différents pH.

Pour la préparation de la solution pré-ozonée saturée, un mélange gazeux ozone/oxygène (débit de 50 $NL.h^{-1}$(paramètre réglable sur le panneau de commande (Figure1-2, annexe1) et concentration de 50-60 $g.Nm^{-3}$) a été mis à buller dans de l'eau en continu dans un réacteur gaz-liquide (fourni en Pyrex par Cloup, France) équipé d'un diffuseur poreux en verre ainsi que d'une turbine agitée mécaniquement (Figures II-2 et II-3). Le réacteur gaz-liquide est équipé d'un double manteau dans lequel circule de l'eau provenant d'un bain thermostaté afin de maintenir la température de la solution constante à 20 ± 1 °C. Le réacteur était rempli avec environ 2 L d'eau ultra-pure ajustée à un pH de 3 ou 7 à l'aide d'acide chlorhydrique (1 M) ou d'hydroxyde de sodium (1 M). L'eau a été ozonée jusqu'à ce quel'équilibre gaz-liquide soit atteint (30 min à 1 h). Ces conditions ont permis d'atteindre une concentration d'ozone dissous à l'équilibre autour de10 ppm. La concentration d'ozone dissous à l'équilibre a été quantifiée par la méthode au carmin d'indigo (Partie II.4.7.3) avec des

échantillons prélevés directement dans le réacteur gaz-liquide au moyen d'une seringue Gas-Tight (Figure II-3). La température et le pH de la solution dans le réacteur gaz-liquide étaient contrôlés, en continu, à l'aide d'une sonde combinée pH/T fournie par SI Analytics, et connectée à un pH-mètre WTW 315i (Allemagne).

Lorsque l'équilibre gaz-liquide était atteint à l'intérieur du réacteur, une pompe à membrane (KNF, Allemagne) était mise en marche afin d'alimenter le circuitde recirculation. La ligne de recirculation est équipée d'un débitmètre à flotteur (Brooks Sho-Rate, USA), d'un analyseur d'ozone dissous (ATI Q45/H, USA) utilisé pour vérifier la concentration d'ozone dissous et un flacon en Pyrex de 500 mL contenant le coupon de membrane étudié (4,5 cm × 4,5 cm). Le débit de liquide a été maintenu constant à 18 $L.h^{-1}$ dans la ligne de recirculation. Après 1 h d'exposition, le générateur d'ozone était arrêté de façon à rapidement désorber l'ozone résiduel en solution. Une fois la concentration en ozone dissous négligeable, la pompe était arrêtée et le réacteur vidé pour récupérer le coupon exposé. Le coupon exposé était rincé avec de l'eau permutée et stockée à 4 °C.

Des manipulations en présence de tertiobutanol (tBuOH), introduit à 0,01 M et agissant comme un piège à radicaux libres ont été effectués pour la membrane en PES à pH3 et pH7

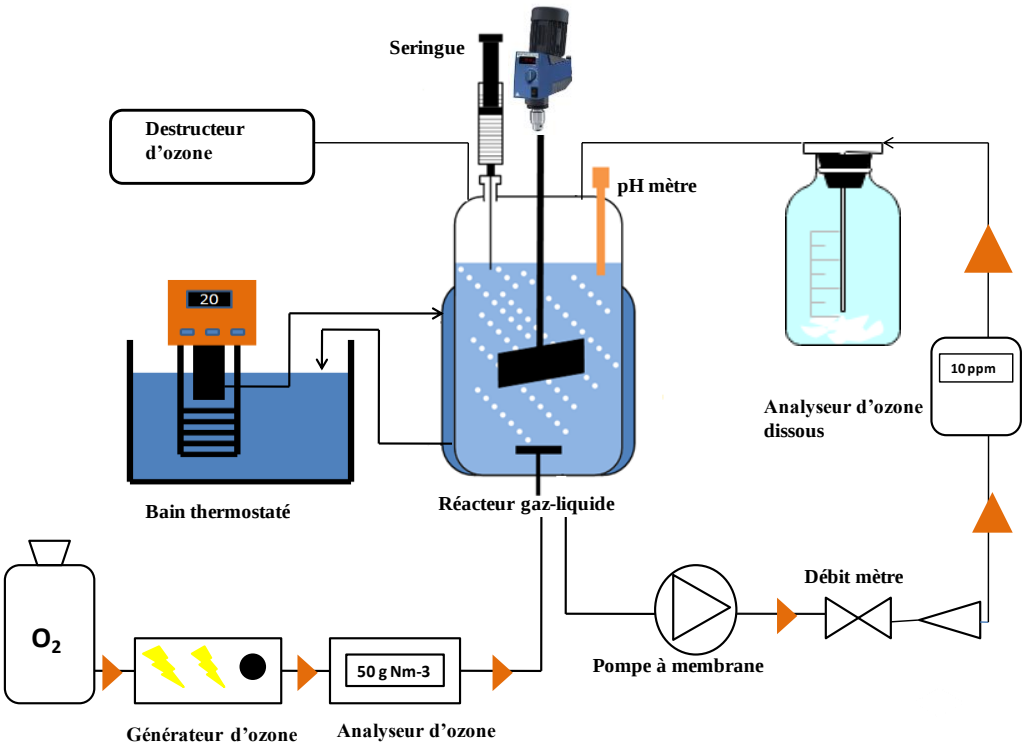


Figure II-2 : Schéma du montage utilisé pour l'exposition des membranes à l'ozone.

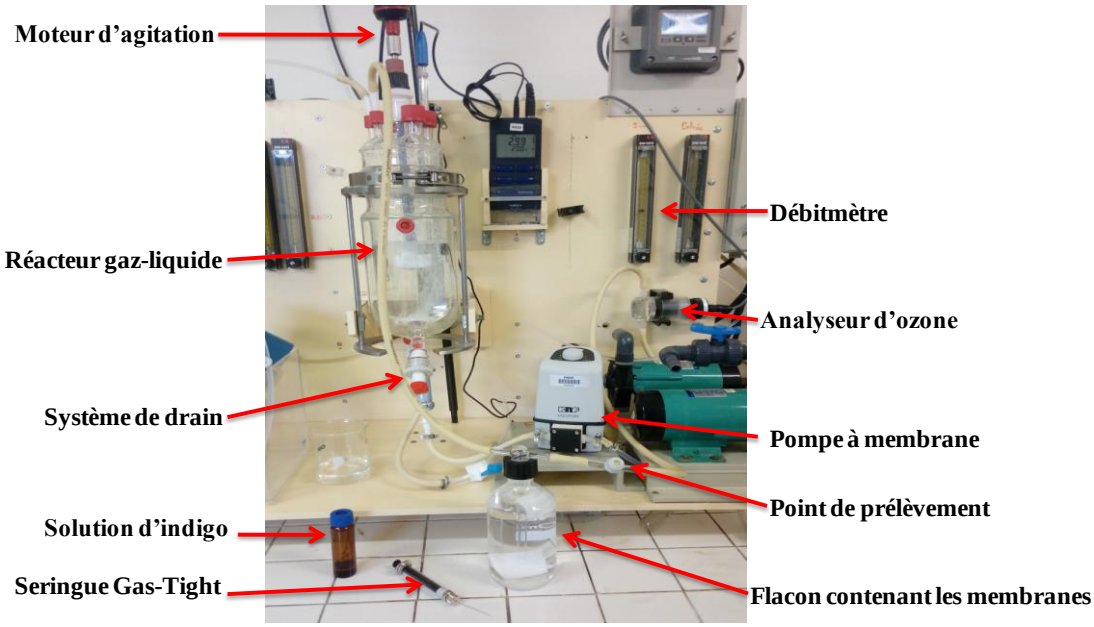


Figure II-3 : Photographie du montage utilisé pour l'exposition des membranes à l'ozone.

II.4Procédé hybride couplant la nanofiltration et l'ozonation

II.4.1 Description du pilote couplant la nanofiltration et l'ozonation

La deuxième partie de ces travaux était consacrée à l'étude du procédé hybride couplant l'ozonation et la nanofiltration. Le dispositif expérimental était composé différents modules (Figure II-4 et Figure II-5). Les photographies des 3 modules sont présentés dans l'annexe 1 (Figure1-2 et Figure 1-3).

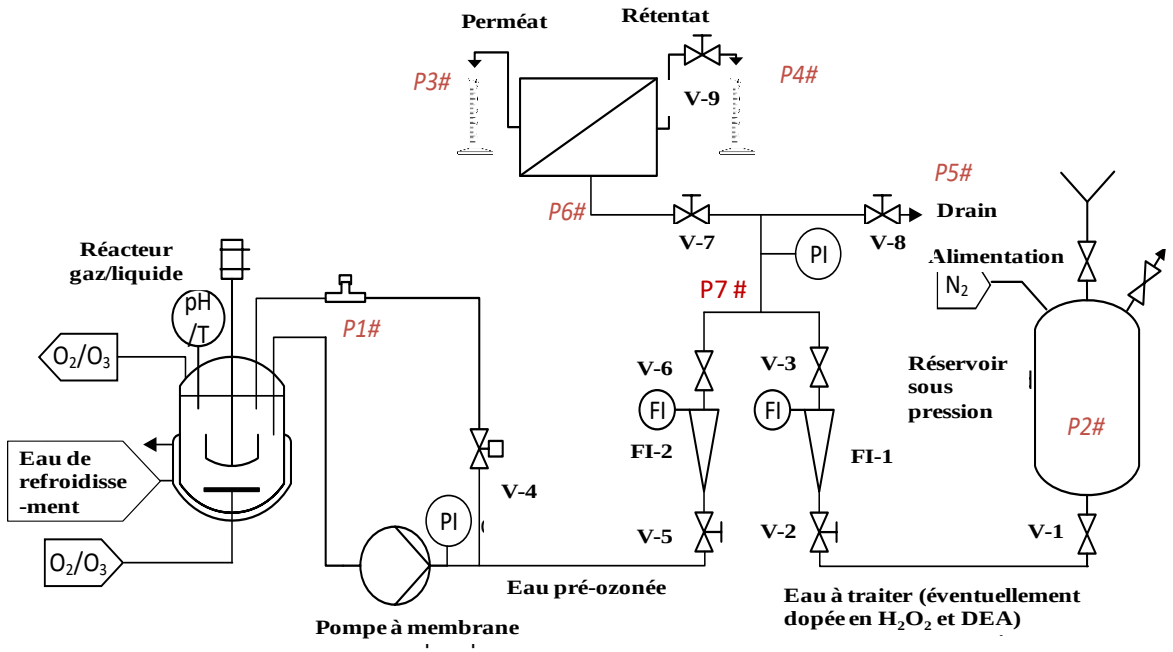


Figure II-4 : Schéma du pilote couplant la nanofiltration et l'ozonation.



Figure II-5 : photographie du pilote couplant la nanofiltration et l'ozonation.

Ces trois modules permettent (i) de générer l'ozone gazeux, (ii) de préparer une solution aqueuse pré-ozonée, (iii) de mélanger l'eau pré-ozonée à l'eau à traiter éventuellement dopée en peroxyde d'hydrogène, (iv) d'assurer la nanofiltration du mélange eau pré-ozonée/eau à traiter (Figure II-4). Le premier module, présenté en détail dans la partie 2 de ce chapitre, était

consacré à la génération d'ozone dans un flux d'oxygène (à une concentration de près de 120 $g.Nm^{-3}$et à un débit de 50 $NL.h^{-1}$).

Le deuxième module était dédié à la préparation de la solution pré-ozonée saturée et ressemble au système décrit dans la partie 3 de ce chapitre, mais avec quelques évolutions. Le réacteur gaz/liquide était rempli d'environ 2 L d'eau du réseau mise en circulation par une pompe à membrane (KNF, Allemagne)sous une pression de refoulement de 6 bars absolus réglée à l'aide d'une vanne de contrôle de pression V-4 (BP3, Go regulator, USA). Avant de mettre en fonctionnement le générateur, la vanne V-6 était ouverte afin d'alimenter la cellule membranaire et de fixer le débit souhaité (F_2, mesuré par le débitmètre FI-2, Brooks GT 1350, USA), notamment en jouant sur l'ouverture du robinet vanne V-5. Une fois le réglage effectué, la vanne V-6 était fermée pour isoler le système membranaire puis la génération d'ozone était mise en place. Après au minimum 30 min de barbotage et une fois la saturation en ozone atteinte (vers 20-25 ppm), des échantillons étaient prélevés dans le point d'échantillonnage P1# situé dans le by-pass avec une seringue étanche aux gaz (SGE, Australie) pour quantifier ensuite la concentration en ozone dissous à l'équilibre.

Le troisième module contient un réservoir de 2L en acier inoxydable dans lequel l'eau étudiée, éventuellement dopée avec du H_2O_2 et/ou un micropolluant, était stockée (Figure 1-3 annexe 1).

Ce réservoir était placé sous pression de gaz inerte (N_2, Air Liquide), ce qui permet de transférer avec précision le flux d'eau dans la cellule membranaire. Le débit d'eau à traiter (F_1) était contrôlé par le débitmètre à flotteur calibré avec vanne de contrôle intégrée FI-1 + V-2 (Brooks GT 1350, USA). Lorsque le réservoir était mis sous pression, les vannes V-1, V-3 et V-7 étaient ouvertes puis le débit souhaité (F1) et la pression transmembranaire PTM (4 à 5 bars) étaient mis en place en ajustant V-2, la pression du réservoir et V-9, la vanne de contre-pression située sur la ligne du rétentat. Pendant cette étape, la vanne V-6 était fermée pour éviter que l'eau stockée dans le réservoir ne se déverse dans la conduite d'eau pré-ozonée.

Une fois le réglage effectué, la vanne V-6 était ouverte à t_0 pour permettre l'alimentation de la cellule membranaire avec les deux solutions. La solution pré-ozonée (débit F_2) et l'eau à traiter (débit F1) étaient mélangées en continu juste avant la cellule membranaire (décrite en détail dans la partie II.4.2) dans un raccord en forme de T (Figure 1-

3 annexe 1). Si nécessaire, la PTM et les débits F_1 et F_2 étaient légèrement ajustés en jouant sur les vannes V-2, V-5 et V-9.

La pression était mesurée à l'aide d'un manomètre digital (LEO 1 Keller, Suisse) (Figure 1-3 annexe 1).Des échantillons étaient régulièrement prélevés aux sorties du perméat et du rétentat pour quantifier les concentrations d'ozone, de peroxyde d'hydrogène et des micropolluants. Les débits de perméat et de rétentat étaient également régulièrement déterminés par la mesure de la masse collectée pendant un certain temps. A la fin des expériences, la génération d'ozone était arrêtée et les vannes V-3 et V-6 étaient fermées. L'installation était vidée et nettoyée avec de l'eau du robinet. La membrane exposée a été conservée dans de l'eau pure et dans une chambre froide pour une caractérisation ultérieure. A l'exception de la ligne de by-pass qui était composée d'un tube en PTFE (4mm de diamètre interne), des tubes en acier inoxydable (1/8 pouce de diamètre externe) ont été utilisés.

II.4.2 Description de la cellule de filtration

La longueur du tube entre le point de mélange (P7#) et l'entrée de la membrane a été réduite au maximum (35 cm) afin de limiter le temps de séjour hydraulique entre ces deux points (estimé à 5 s à un débit de 0,60 $L.h^{-1}$). La cellule membranaire (MemHPLC fournie par MMS AG, Suisse) a été conçue en acier inoxydable pour des expériences de filtration tangentielle (Figure 1-4 fournie en annexe 1). Des coupons de membrane circulaires de 28 cm^2 (correspondant à un diamètre de 6 cm) ont été installés dans la cellule (Figure 1-4 annexe 1). Un support et un espaceur ont été placés sous la membrane (côté perméat). Un canal de 1 mm de diamètre interne et de 970 mm de longueur (représenté sur la figure II-6) permettait la circulation de la solution d'alimentation entre l'entrée et la sortie du rétentat. Un débit d'alimentation minimal d'environ 0,60 $L.h^{-1}$ est recommandé par le fournisseur pour obtenir une vitesse d'écoulement transversale d'environ 0,2 m s^{-1} dans la cellule, correspondant à un écoulement laminaire caractérisé par un nombre de Reynolds d'environ 200. La perte de charge longitudinale calculée à l'aide de l'équation de Darcy-Weisbach (Eq II-1) est inférieure à 0,1 bar et peut être négligée. Le temps de séjour hydraulique du rétentat dans la cellule est estimé à environ 5 s en tenant compte d'un débit d'alimentation ($F_T = F_1 + F_2$) de 0,60 $L.h^{-1}$.

$$\Delta p_c = f_D \frac{L}{D_h} \frac{V^2}{2g} \qquad \text{(EqII-1)}$$

Δp_c : Perte de charge (m)

f_D : Facteur de friction de Darcy (=64/Re en régime laminaire)

L : Longueur du tuyau (m)

D_h : Diamètre hydraulique (m)

g : Constante gravitationnelle (m .s $^{-2}$)

V : Vitesse moyenne d'écoulement (m.s^{-1})

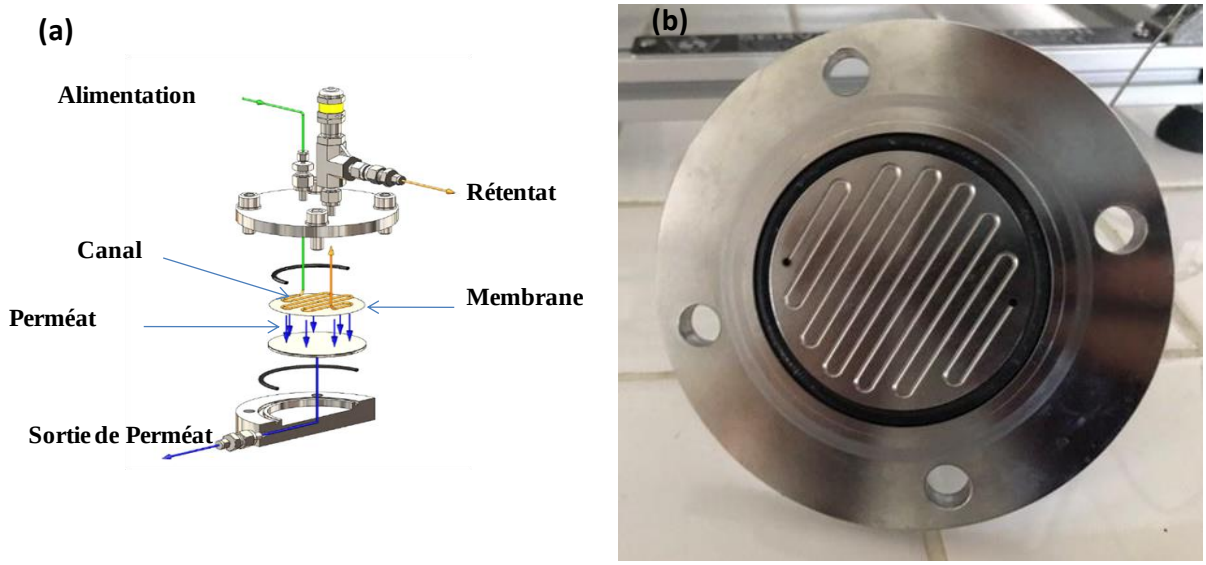


Figure II-6 : (a) Schéma de la cellule MemHPLC (fourni avec l'accord du fournisseur, MMS, Suisse). (b) Image du canal situé entre l'entrée de l'alimentation et la sortie du rétentat.

L'efficacité du mélange après le point de mélange à un débit de 600 mL h^{-1}a été évaluée grâce à des expériences de référence réalisées sans la cellule membranaire (annexe 4).

II.4.3 Compaction des membranes

Avant toute filtration, les membranes ont été compactées à une pression transmembranaire de 6 bars jusqu'à ce que le flux à l'eau soit stable en mode frontal avec de l'eau pure. Pour cette étape, seule la voie de l'eau à traiter a été utilisée.

II.4.4 Equations utilisées pour évaluer les performances du processus hybride

Tableau II-2 présentant les d-ifférentes équations utilisées pour évaluer les performances du processus hybride

	Equation	Référence
RP =Taux de récupération du perméat	F_P/F_F	(Couto et al., 2020)
R_i = Taux de rejet du constituant i	$1\text{-}C_{i,P}/C_{i,F}$	
J_p = Flux de perméat	F_p/S_m	
L_P = Perméabilité	$F_p/(S_m \times PTM)$	
$\eta_{i,P}$= Taux d'abattement du constituant i dans le perméat	$(C_{i,F} - C_{i,P})/C_{i,F}$	
$\eta_{i,R}$= Taux d'abattement du constituant i dans le rétentat	$(C_{i,F} - C_{i,R})/C_{i,F}$	
$\eta_{i,O}$= Taux d'abattement global du constituant i	$(F_F \times C_{i,F} - F_R \times C_{i,R} - F_P \times C_{i,P})/ (F_F \times C_{i,F})$	Bilan de matière
$\{\int \boldsymbol{C_{HO\cdot}dt}\}_{\boldsymbol{P}}$= Exposition aux radicaux hydroxyles dans le perméat	$\frac{1}{k_{HO\cdot}} \ln \frac{C_{DEA,F}}{C_{DEA,P}}$	(Yang et al., 2016)
$\{\int \boldsymbol{C_{HO\cdot}dt}\}_{\boldsymbol{R}}$= Exposition aux radicaux hydroxyles dans le rétentat	$\frac{1}{k_{HO\cdot}} \ln \frac{C_{DEA,F}}{C_{DEA,R}}$	(Yang et al., 2016)
$\{\int \boldsymbol{C_{Oz}dt}\}_{\boldsymbol{R}}$= Exposition à l'ozone dans le rétentat	$\frac{C_{Oz,F} + C_{Oz,R}}{2} \times (\tau_{in} + \tau_{ret})$	(Biard et al., 2018)
R_{ct}= Rapport entre l'exposition aux hydroxyles radicaux et l'exposition à l'ozone dans le rétentat	$\left\{\int \boldsymbol{C_{HO\cdot}dt}\right\}_{\boldsymbol{R}} \Big/ \left\{\int \boldsymbol{C_{Oz}dt}\right\}_{\boldsymbol{R}}$	(Elovitz and Von Gunten, 1999)
$\boldsymbol{C_{H_2O_2,0}}$ = Concetration de H_2O_2 à mettre en place	$C_{Oz} * \frac{M_{H_2O_2}}{M_{O_3}} * \frac{F_2}{F_1}$	Bilan de matière
$(\frac{\Delta \boldsymbol{C_{H_2O_2}}}{\Delta \boldsymbol{C_{O_3}}})_{\boldsymbol{P}}$ = Consommation de H_2O_2 par rapport à l'O_3 dans le perméat	$\frac{C_{H_2O_2} - C_{H_2O_2,P}}{C_{O_3} - C_{O_3,P}} * \frac{M_{O_3}}{M_{H_2O_2}}$	Bilan de matière
$(\frac{\Delta \boldsymbol{C_{H_2O_2}}}{\Delta \boldsymbol{C_{O_3}}})_{\boldsymbol{R}}$ = Consommation de H_2O_2 par rapport à l'O_3 dans le rétentat	$\frac{C_{H_2O_2} - C_{H_2O_2,R}}{C_{O_3} - C_{O_3,R}} * \frac{M_{O_3}}{M_{H_2O_2}}$	Bilan de matière
Au point de mélange		
$\boldsymbol{C_{H_2O_2}}$= Concentration de peroxide d'hydorgène	$\frac{C_{H_2O_2,0}}{F_T} * F_1$	Bilan de matière
$\boldsymbol{C_{Oz}}$= Concentration d'ozone	$C_{O_3,0} * exp^{(\frac{-KV}{F_V})} * \frac{F_2}{F_T}$	Bilan de matière
$\frac{\boldsymbol{C_{H_2O_2}}}{\boldsymbol{C_{O_3}}}$ = Consommation de H_2O_2 par rapport à l'O_3	$\frac{C_{H_2O_2}}{C_{O_3}} * \frac{M_{O_3}}{M_{H_2O_2}}$	Bilan de matière
$\boldsymbol{C_{DEA}}$ = Concentration du DEA	$\frac{C_{DEA,0}}{F_T} * F_1$	
Dose $O_3 \boldsymbol{g_{O_3}/g_{DOC}}$	$\frac{C_{O_3}}{DCO}$	

II.4.5 Propriétés chimiques des micropolluants d'eau et méthodes analytiques étudiés

Le tableau II-3 résume les propriétés physico-chimiques des polluants étudiés ainsi que H_2O_2et O_3.

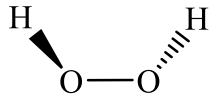
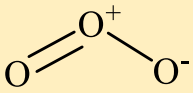
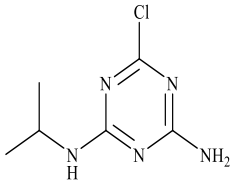
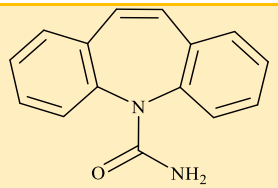
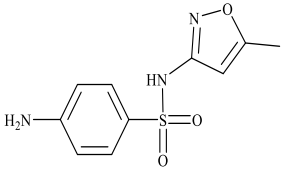
Trois micropolluants ont été utilisés dans notre étude : le déethylatrazine (DEA), la carbamazépine (CBZ) et le sulfaméthoxazole (SMX). Le déethylatrazineest un sous-produit de l'atrazine, et est un pesticide largement utilisé dans les années 1990 et interdit en 2001 étant suspecté d'être cancérigène pour l'homme. Malgré son interdiction, des traces d'atrazine persistent toujours à l'heure actuelle dans l'environnement. En outre, c'est un composé peu réactif à l'ozone mais très réactif avec les radicaux hydroxyles qui peut donc jouer le rôle de traceur de radicaux en solution afin d'évaluer l'exposition aux radicaux hydroxyles dans le procédé (Von Gunten, 2003). Des tests préliminaires ont montré que l'H_2O_2 ne réagit pas avec le DEA après plusieurs heures.

La carbamazépine est un antiépileptique utilisé comme traitement des épilepsies partielles et les crises tonico-cloniques généralisées. Environ 13% de la CBZ consommée est libérée directement dans les fèces et l'urine sans aucune transformation structurelle (Bahlmann *et al*., 2014).

Dans les eaux usées, la concentration moyenne de la CBZ est de 0,8 µg.L^{-1}. Le minimum est de 0,005 µg.L^{-1} (Leclercq *et al*., 2009) et le maximum à 6,3 µg.L^{-1} (Ternes, 1998). La norme limite de cette dernière en France est comprise entre 0,001 et 0,05µg/L. La carbamazépine (CBZ), est l'un des produits pharmaceutiques identifiés comme ayant une constante de vitesse élevée avec l'ozone d'environ 3.10^5 $M^{-1}s^{-1}$(Huber *et al*., 2003). Elle est plutôt mal traitée dansles stations d'épuration des eaux usées (STEP) peut donc être trouvée dans de nombreux cours d'eau à des concentrations moyennes (McDowell *et al*., 2005).

Le sulfaméthoxazole, est un antibiotique utilisé dans le monde entier pour le traitement des infections urinaires. Le SMX a été identifié dans de nombreux effluents de stations d'épuration municipales à des concentrations variant de 0,01 à 2 µg.L^{-1} en Espagne, en France, en Grèce, en Italie, en Suède et en Allemagne (Andreozzi *et al*., 2003; Martínez Bueno *et al*., 2007).La norme limite de cette dernière en France est comprise entre 0,001 et 0,05 µg/L.Il pourrait avoir une toxicité écologique pour les micro-organismes aquatiques et une menace pour la santé humaine (Jiang *et al*., 2019; Wang and Wang, 2018).

Tableau II-3 : Propriétés physico-chimiques des solutés impliqués dans cette étude.

Soluté	M	pKa à 20°C	Solubilité dans l'eau	Charge à 7 ≤ pH ≤ 8	Log K_{ow}	$k_{i,HO}$	$k_{i,Oz}$	Structure chimique	Références
Unité	g mol^{-1}		mg L^{-1}			L mol^{-1} s^{-1}	L mol^{-1} s^{-1}		
H_2O_2	34,01	11,75	Soluble	0			2.40×10^6 avec HO_2^-		(Biard *et al.*, 2017; Evans and Uri, 1949)
O_3	48,0			0		2×10^8-2×10^9			(Bezbarua and Reckhow, 2004; Staehelin *et al.*, 1984)
DEA	187,6	1,3-1,65	3200	-	1,52	1.2×10^9	0.18		(Loos and Niessner, 1999; Yang *et al.*, 2016)
CBZ	236,3	14	17,7 à25°C	0	2,25	$8,8\times10^9$	3×10^5		(McDowell *et al.*, 2005; Scheytt *et al.*, 2005)
SMX	253,3	1,6 / 5,7	281 à 25°C	-2	0,89	$5,5\times10^9$	$2,5\times10^6$		(Boreen *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2019; Huber *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2007)

II.4.6 Caractéristiques des eaux étudiées

Deux matrices d'eau ont été utilisées dans notre étude : l'eau potable de la ville de Rennes dont les caractéristiques sont les suivantes : pH = 8,05, alcalinité = 1,7 mmol de HCO_3^- L^{-1} et carbone organique dissous (COD) = 2,39 ppm et une eau de surface prélevée dans la Vilaine (Rennes) en février 2021 et stockée au laboratoire. L'eau de la Vilaine a été préfiltrée à 45µm. Les caractéristiques du filtrat obtenu sont les suivantes : pH = 7,93, alcalinité = 1,4 mmol de HCO_3^- L^{-1}, COD environ 10 ppm.

II.4.7 Méthodes analytiques

Les concentrations d'ozone, de peroxyde d'hydrogène et de micropolluants ont été quantifiées à l'entrée de l'alimentation de la cellule de filtration et aux sorties du perméat et du rétentat.

II.4.7.1Quantificationde la concentration des micropolluants

Lesconcentrations en polluantsont été déterminées par« Ultra Performance Liquid Chromatography » (UPLC Acquity H-Class) couplée à un spectromètre de masse en tandem (Quattro Premier triple quadripôle) fourni par Waters Corporation (USA).

Principe de la chromatographie liquide à ultra performance :

Cette technique implique une phase mobile passant à travers une phase stationnaire, ce qui permet une séparation des composants d'un mélange par partition entre ces deux phases. Une légère différence de coefficient de partition d'une molécule par rapport à une autre rend alors possible la séparation des composés d'un mélange. Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique. La phase mobile poussée par une pompe sous haute pression, parcourt le système chromatographique. Le mélange à analyser est injecté puis transporté au travers du système chromatographique. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En sortie de colonne grâce à un détecteur approprié les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme.

Mode opératoire :

Le système UPLC Acquity H-Class est composé d'une pompe (Waters 600) et d'un détecteur à barrette de diodes (Photodiode Array Detector (PDA), WATERS 996) (Figure II-

7). Les échantillons ont été filtrés à travers un filtre de 0.2µm puis introduits à l'aide d'une seringue dans des vials spécifiques (Figure 1-5(a) annexe 1). La séparationa été réalisée sur une colonne Waters C18 (5µm ; 4,6 × 250 mm).

10 µl d'échantillon ont été injectés au moyen d'un échantillonneur automatique. La phase mobile était constituée d'un mélange d'éluantA (10% acétonitrile+ 0,1% acide formique + eau pure) etd'éluant B (acétonitrile+ 0,1% acide formique). Les éluants ont été filtrés sous vide sur un papier filtre de 0,2 µm avant utilisation (Figure 2-1 (b) annexe 2).Un excès de poudre de thiosulfate de sodium a été utilisé pour quencher les oxydants (Glaze and Kang, 1989; Lee and Von Gunten, 2010; Takenaka et al., 2003) avant la quantification des micropolluants.

Le DEA a été détecté à une température de colonne de 45°C, à une température d'échantillon de 5°C et un débit de 0,4 $ml.min^{-1}$. Le SMX et CBZ ont été détectés à une température de colonne de 35°C, à une température d'échantillon de 5°C et un débit de 0,4 $ml.min^{-1}$

La méthode, la longueur d'onde de détection, et le temps de rétention de chaque composé sont indiqués dans le tableau II-4 :

Tableau II-4 : Conditions de détection des différents solutés par UPLC-HClass.

Composé	Méthode	Longueur d'onde (ʎ) (nm)	Temps de rétention (min)	Calibration (coeff. de détermination)
Déethylatrazine	50(A)/50(B)	214	5	0,9997
Sulfamethaxazole	90(A)/10(B)	270	3,2	0,999
Carbamazépine	90(A)/10(B)	285	4,6	0,999



Figure II-7 : Photographie de l'appareil UPLC-HClass.

II.4.7.2 Dosage du peroxyde d'hydrogène

Principe de la méthode

Le dosage du peroxyde d'hydrogène par la méthode iodométrique est basé sur l'oxydation des ions iodures par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide suivie du titrage en retour de l'iode formé, par une solution de thiosulfate de sodium. Le molybdate d'ammonium est ajouté pour catalyser la réaction :

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \xrightarrow{molybdate} 2H_2O + I_2 \qquad \text{(Eq II-2)}$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \qquad \text{(Eq II-3)}$$

Mode opératoire :

Dans un prélèvement de 5 à 10 mL de solution contenant du peroxyde d'hydrogène sont ajoutés : 1 mL d'acide sulfurique (1N), 10 mL d'iodure de potassium (0,001 mol/L), environ 0,5 mL de la solution de molybdate d'ammonium à 15 g/L.

Après 5 minutes d'agitation, le mélange est titré par une solution de thiosulfate de sodium à 0,001 mol L^{-1}jusqu'à décoloration jaune pâle. Quelques gouttes de solution d'amidon (5 $g.L^{-1}$)

sont alors ajoutées et le dosage est poursuivi jusqu'à disparition complète de la coloration. La concentration en H_2O_2 s'obtient alors par la relation suivante :

$$[H_2O_2] = \frac{0{,}001 \times V_{thio}}{2 \times V_{échantillon}} (mol/L) \qquad \text{(Eq II-4)}$$

Cette méthode n'est pas spécifique et permet de doser aussi bien l'ozone que le peroxyde d'hydrogène, il faut donc introduire préalablement dans le flacon d'échantillonnage de la glycine dans les échantillons provenant du procédé pour rapidement quencher l'ozone quand celui-ci est présent. En effet, la glycine réagit rapidement avec O_3 ($k = 3{,}4 \times 10^3$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$à pH = 8 selon (Pryor *et al*., 1984) mais lentement avec H_2O_2(Berger *et al*., 1999), permettant la quantification sélective de H_2O_2.Laconcentration enH_2O_2n'est pas influencée par l'addition de glycine.

II.4.7.3 Méthode spectrométrique à l'indigo trisulfonate pour déterminer la concentration d'ozone

Principe de la méthode :

En milieu acide, l'ozone provoque la décoloration de l'indigo trisulfonate (du bleu au transparent) en attaquant sélectivement la double liaison (C=C). La diminution de l'absorbance à 600 nm varie linéairement avec la quantité d'ozone (Rodier *et al*., 2016).

Mode opératoire :

Afin de déterminer la concentration d'ozone, l'absorbance de l'échantillon est mesurée. Des vials vides puis contenant de la solution d'indigo trisulfonate sont pesés. La masse d'indigo trisulfonate introduite est déterminée par la différence de masse. À l'aide d'une seringue Gas-Tight, un échantillon d'eau ozonée est prélevé au point d'échantillonnage puis est rapidement ajouté dans les vialscontenant l'indigo. Ils sont ensuite pesés pour connaitre avec précision la masse d'eau ozonée introduite. La solution doit être partiellement décolorée.Les absorbances des solutions sont mesurées par le spectrophotomètre UV-Visà 600 nm dans un délai maximal de 4 heures.

La dégradation de l'indigo trisulfonatepar l'ozone correspond à une stœchiométrie de 1 mol/mol soit àune diminution d'absorbance de 2,0 10^{-4} cm^{-1} par mol/L d'ozone, soit encoreà une diminution d'absorbance de 0,42 cm^{-1} par mg.Ld'ozone (Rodier *et al*., 2016). La préparation de la solution d'indigo trisulfonate est décrite dans l'annexe 2.

Calcul de la concentration en ozone dissous dans l'échantillon :

$$[O_3] = \frac{V_T \times \Delta_{absorbance}}{0{,}42 \times V_E \times l} \quad (mg.L^{-1}) \qquad \text{(Eq II-5)}$$

Avec :

V_T : somme du volume de la solution de carmin d'indigo et du volume d'échantillon (mL)

$\Delta_{absorbance}$ = absorbance du blanc – absorbance de l'échantillon

V_E : volume d'échantillon (mL)

I : trajet optique de la cuve de mesure (cm)

II.4.7.4 Dosage du carbone organique dissous par oxydation thermique

Le COT-mètre (TOC-V CPH Shimadzu) (Figure II-8) mesure le carbone organique total c'est à dire la quantité de carbone contenu dans les molécules organiques. Cela permet de suivre la dégradation d'un composé organique en CO_2. La méthode utilisée est la méthode NPOC (carbone organique non purgeable), qui retire le TIC (Carbone Inorganique Total), puis le carbone résiduel est mesuré.

Quatre étapes principales sont nécessaires à la mise en œuvre de l'analyse: l'acidification, l'oxydation, la détection et la quantification.

- L'acidification

Cette étape consiste à ajouter de l'acide chlorhydrique à l'échantillon afin de convertir tout le carbone inorganique (TIC) en CO_2. L'échantillon est ensuite purgé par le gaz vecteur (air ou O_2), ici de l'air, afin de retirer tout le CO_2 ainsi que les purgeables (solvants, éthanol, méthanol, hydrocarbures…). Il ne reste alors que le carbone organique non purgeable (NPOC).

- L'oxydation

L'échantillon débarrassé de son TIC et des composés organiques volatiles qu'ilcontenait est alors injecté dans un tube catalyseur à billes de platine chauffé à 680°C, l'échantillon est minéralisé et est totalement oxydé en CO_2.

- La détection et quantification

Le CO_2 formé est alors détecté et quantifié par mesure InfraRouge.



Figure II-8 : COT-mètre TOC-V CPH de Shimadzu

II.5 Techniques de caractérisation

Que ce soit lors de l'étude de compatibilité des membranes sélectionnées avec l'ozone, ou lors des essais menés sur le procédé hybride, diverses techniques de caractérisation des membranes ont été déployées.

II.5.1 Principe de mesure du courant d'écoulement tangentiel

La technique du courant d'écoulement tangentiel permet de déterminer les propriétés électriques de surface de la couche active des membranes. Elle consiste à appliquer un gradient de pression à travers le canal d'écoulement (ΔP) formé par deux membranes planes identiques, fixées l'une en face de l'autre sur un porte échantillon (Figure II-9). L'application de ce gradient de pression entraine l'excès des contre-ions dans la double couche électrique vers le compartiment basse pression, créant ainsi un courant d'écoulement I_s.

La hauteur du canal est déterminée à partir de mesures de débits volumiques (Q) à travers le canal effectuées à différentes ΔP selon la loi de Hagen-Poiseuille (Szymczyk *et al.*, 2013):

$$h_{ch}=\sqrt[3]{\frac{12\eta LQ}{w\Delta P}} \qquad \text{(Eq II-6)}$$

h_{ch} : Hauteur du canal (m)

L et w : Longueur et la largeur du canal d'écoulement respectivement (m)

ΔP : Différence de pression dans le canal ($N.m^{-2}$ ou Pa)

η : Viscosité dynamique ($kg.m^{-1}\ s^{-1}$ ou Pa.s)

Le potentiel zêta des membranes étudiées est donc déterminé par l'équation du courant d'écoulement I_s suivante :

$$I_S = \frac{wh_{ch}\varepsilon_0\varepsilon_r\Delta p}{\eta L}\zeta \qquad \text{(Eq II-7)}$$

ε_0: Permittivité du vide (= $8{,}854.10^{-12}\ F.m^{-1}$)

ε_r: Constante diélectrique du solvant

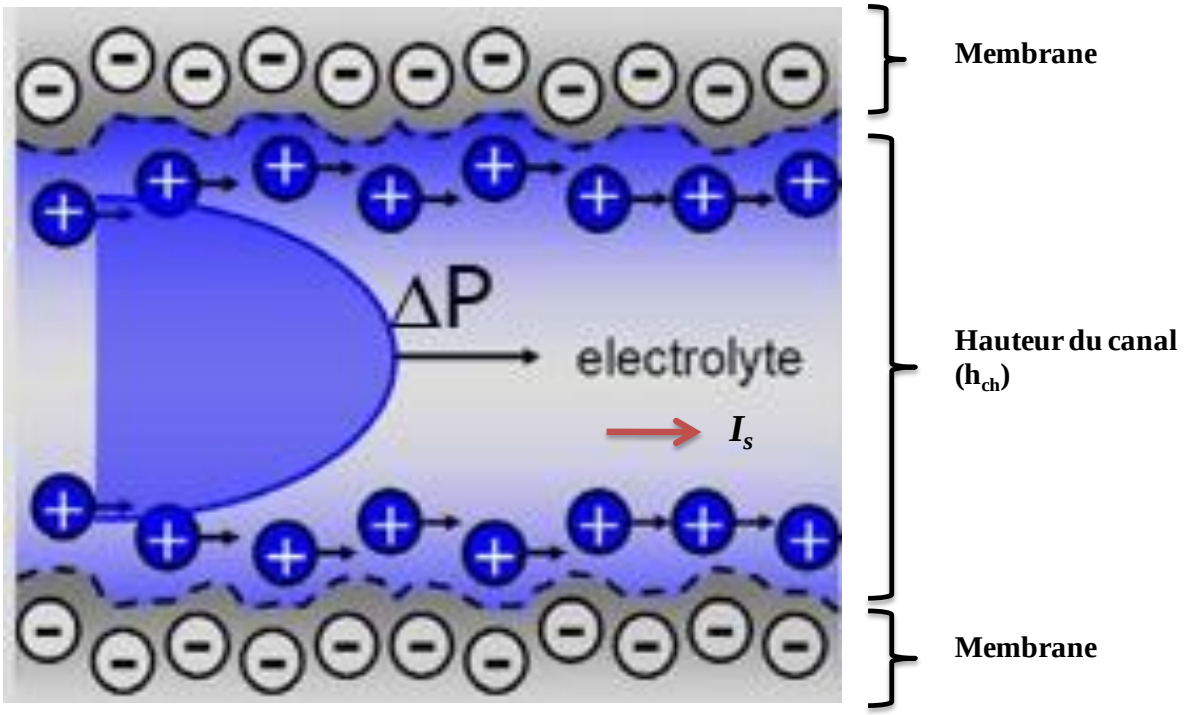


Figure II-9 : Représentation schématique du canal d'écoulement (Anton Paar).

Un analyseur électrocinétique SurPASS (Anton PaarGmbH) a été utilisé dans notre étude pour effectuer des mesures de courant d'écoulement tangentiel (Figures II-10 et II-11).

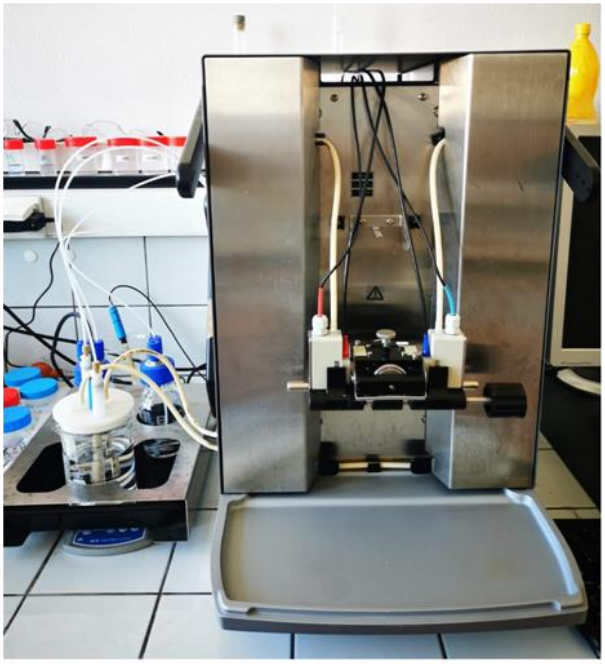
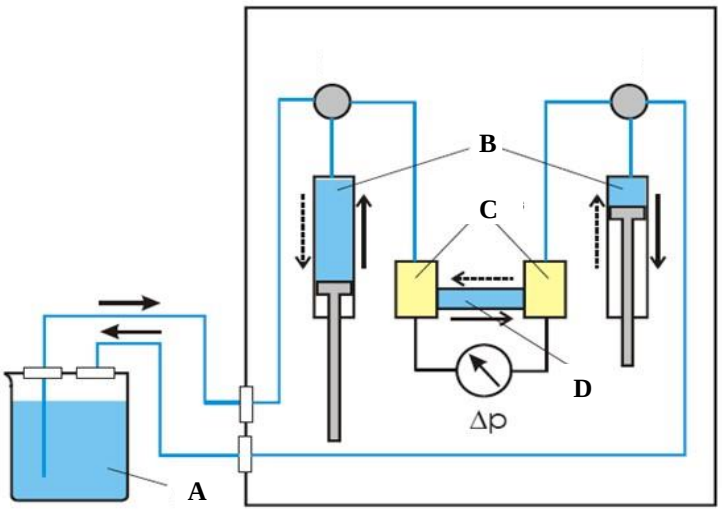


Figure II-10 : Photographie de l'appareil Surpass.



A) Solution d'électrolyte
B) Seringues
C) Electrodes
D) Cellule de mesure

Figure II-11 : Représentation schématique de la circulation de la solution d'électrolyte dans le Surpass.

Mode opératoire :

Toutes les mesures ont été effectuées avec une cellule de hauteur de canal h_{ch}= 100 ±5 µm. Il est possible de faire varier ou maintenir constante la distance entre les deux échantillons de membrane sans démonter la cellule grâce à des vis micrométriques. La cellule est équipée de deux portes échantillons membranaires rectangulaires (dimensions : L=20 mm et w=10 mm) sur lesquels les échantillons ont été fixés à l'aide d'un scotch double face. Pour éviter tout détachement des membranes du porte-échantillons, les membranes ont été fermement pressées contre les porte-échantillons pendant quelques minutes, en accordant une attention particulière aux bords exposés au flux hydrodynamique. L'appareil dispose d'un système de titration automatique permettant l'ajustement automatique du pH de la solution d'électrolyte au cours de la mesure.

Les expériences ont été réalisées à température ambiante avec 500 ml d'une solution électrolyte de KCl (0,001 M) dont le pH a été ajusté avec des solutions de HCl et KOH à 0,05 M.

Avant les mesures, la solution est mise en circulation dans le canal pendant 1h pour permettre l'équilibrage de l'échantillon. Après l'équilibrage, le courant d'écoulement a été mesuré à l'aide d'électrodes Ag / AgCl et enregistré pour des différences de pression (ΔP) croissantes jusqu'à 300 mbar, la direction de l'écoulement étant inversée périodiquement (ce qui permet de limiter la polarisation de l'électrode).Les données ont été analysées avec le logiciel Visiolab.

II.5.2 Principe de l'angle de contact

L'angle de contact est une mesure de la capacité d'un liquide à mouiller la surface d'un solide. La forme que prend une goutte sur une surface dépend de la tension superficielle du fluide et de la nature de la surface. À la frontière entre une gouttelette et l'environnement gazeux, la tension superficielle provoque un contour courbe. La mesure de l'angle de contact est donc facilement réalisée en établissant la tangente d'une goutte d'eau avec une surface solide à la base (Figure II-12) (Kwok and Neumann, 1999).

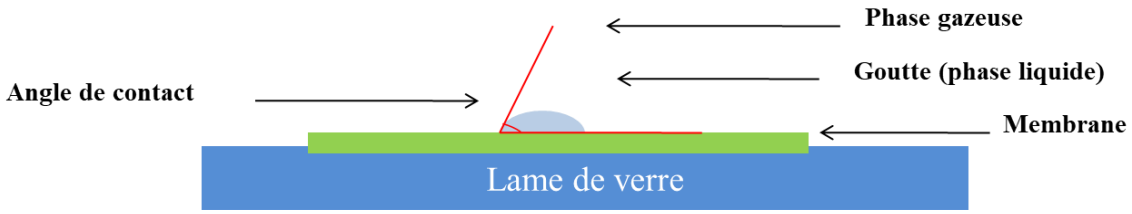


Figure II-12 : Principe de la mesure de l'angle de contact.

Au bord de la goutte, là où le contour se confond avec la surface de contact, l'angle entre l'interface eau / solide et la tangente à l'interface eau / gaz se forme. Si l'angle est inférieur à 90°, la surface est mouillable et elle est donc qualifiée d'hydrophile. Un angle supérieur à 90° signifie que la surface n'est pas mouillable. La surface est donc dite hydrophobe (Law, 2014).

Mode opératoire :

L'hydrophilie de la surface des membranes a été évaluée par la mesure d'angles de contact au moyen d'un goniomètre (GBX/DIGIDROP) (Figure II-13) suivant la méthode de la goutte déposée (WCA). Les données ont été analysées avec le logiciel Windrop ++. Avant les mesures, la membrane est séchée pendant au moins 72h sous vide au dessiccateur puis collée à l'aide d'un adhésif double-face sur une lame en verre de microscope.

L'appareil permet de déposer automatiquement des gouttes dont la taille doit elle aussi être contrôlée. Pour le dépôt de la goutte il faut tourner manuellement la molette qui appuie sur la seringue contenant l'eau jusqu'à obtention d'une gouttelette pendante (5 graduations) puis le matériau monte automatiquement jusqu'à sa détection par la caméra et la dépose de la goutte se fait automatiquement sur le matériau choisi. L'acquisition de l'image de la goutte a été réalisée en mode photo, au bout de 500 ms après sa dépose. Après le dépôt de la goutte, 10 mesures au minimum sont effectuées par surface à caractériser pour l'eau afin de calculer une moyenne avec une bonne précision.L'erreur maximum sur les angles de contact est de ± 5°.

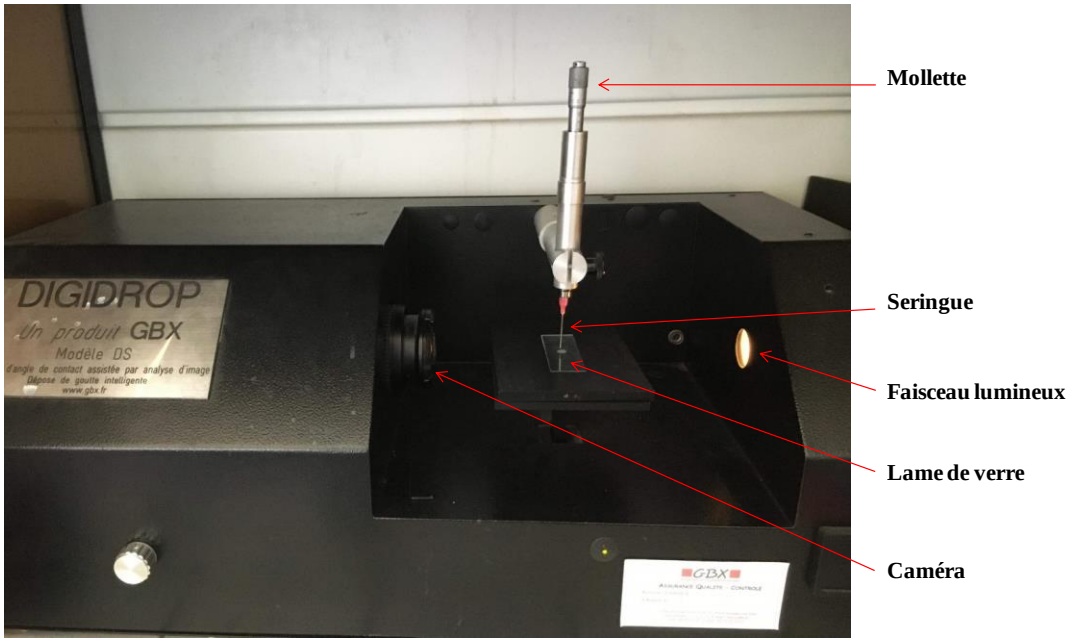


Figure II-13 : Photographie de l'appareil Digidrop, GBX, Modèle DS

II.5.3 La microscopie à forceatomique

Le Microscope à Force Atomique (AFM) est unetechniquequi permet de cartographier la topographie de surface d'un échantillon (Binnig *et al*., 1986). L'AFM mesure les forces d'interaction entre les atomes de la surface de l'échantillon et les atomes de la pointe de l'AFM, lorsque la pointe est mise en contact avec l'échantillon (Tessmer *et al*., 2013).

Un microscope à force atomique est composé généralement d'un tube piézoélectrique qui permet d'avoir des mouvements de l'ordre du nanomètre, d'un levier flexible avec une pointe située au bout, d'un laser et un photodétecteur à quadrant sensible à la position du faisceau laser et d'une électronique d'acquisition (Figure II-14).

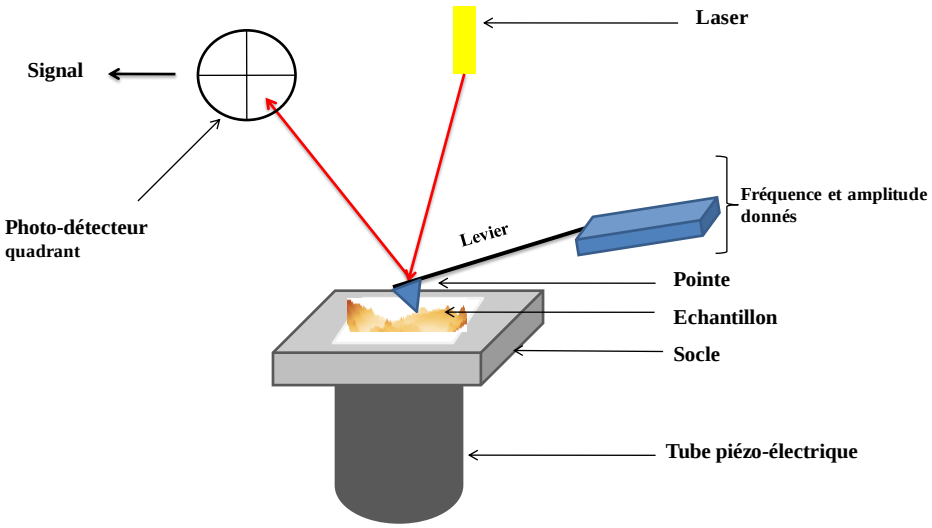


Figure II-14 : Représentation schématique d'un microscope AFM.

La plupart des appareils AFM utilisent un système optique pour la détection, dans lequel un faisceau laser est réfléchi sur un photodétecteur. Comme le levier est dévié vers la surface lors d'interactions attractives pointe-échantillon et loin de la surface lors d'interactions répulsives, il en résulte un changement de position du faisceau laser réfléchi sur le détecteur.Ce changement de la position du laser sur le réseau de photodétecteur quadrant est ensuite traduit en une force d'interaction entre la pointe et l'échantillon pour la spectroscopie de force AFM. Pour convertir la déformation du levier mesurée en force, la connaissance de la constante de ressort du levier est nécessaire (Binnig *et al*., 1986).Pour les applications d'imagerie, le signal de déviation du levier est également couplé à la position de pixel xy de la pointe AFM, de sorte qu'une carte de pixels bidimensionnelle de la zone balayée fournit alors une image topographique de l'échantillon (Tessmer *et al*., 2013).

Cette technique peut être utilisée selon 3 modes :

- **Mode contact** (ou répulsif) où la sonde est en contact direct avec l'échantillon, elle balaie la surface et la force de contact permet dedétecter la topographie. Ce mode convient aux surfaces assez dures.

- **Mode non contact** (ou attractif) dans lequel la sonde n'est pas en contact avec la surface, elle reste à quelques dizaines ou centaines d'angströms de la surface. La pointe va vibrer

proche de sa fréquence de résonance et les différences de variations de fréquence vont traduire les variations de topographie. Ce mode convient pour des surfaces plus molles.

- Mode « tapping » (ou mode intermittent) s'apparente au mode non contactmais la sonde s'approche plus près de l'échantillon en le « tapant » par intermittence.

La rugosité peut être caractérisée par différents paramètres (tels que les paramètres de hauteur, de longueur d'onde) (Binnig *et al*., 1986).Les paramètres les plus importants sont les paramètres de hauteur.

Rugosité moyenne :

La moyenne de rugosité (R_a) est la moyenne arithmétique de la valeur absolue de la hauteur du profil de surface Z(x). R_a est obtenue par la relation suivante (Sahoo, 2011):

$$R_a = \frac{1}{L}\int_0^L |Z(x)|dx \qquad \text{(Eq II-8)}$$

Z(x) est la fonction qui décrit le profil de la surface analysée en termes de hauteur (z) et de position (x) de l'échantillon sur la longueur d'évaluation L.

Rugosité moyenne quadratique (R_q)

La rugosité moyenne quadratique (R_q) représente l'écart-type de la hauteur du profile de surface (Sahoo, 2011).

R_q est définie comme suit (Gadelmawla *et al*., 2002):

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L}\int_0^L |Z^2(x)|dx} \qquad \text{(Eq II-9)}$$

La plupart des équipements d'analyse de surface fournissent R_q. Le paramètre R_q est plus sensible aux pics et aux vallées que la rugosité moyenne en raison de l'élévation au carré de l'amplitude dans son calcul (Oliveira *et al*., 2012).

Mode opératoire :

L'AFM a été utilisée pour déterminer la rugosité des membranes avant et après exposition à l'ozone. Un microscope AFM NTEGRA a été utilisé pour cet effet. L'imagerie a été réalisée en mode intermittent avec une sonde en silicium gravé (constante de ressort : 1,6 N/m, fréquence de résonance : 50-80 kHz). La zone de balayage a été de 10µm × 10 µm. Le logiciel Gwyddion a été utilisé pour déterminer les paramètres de rugosité.

II.5.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR) permet de déterminer la composition d'un échantillon, en identifiant les fréquences de vibration des liaisons

chimiques. Dans les molécules, les différentes liaisons vibrent en effet à des fréquences spécifiques, qui sont fonction des atomes composants les liaisons, et de leurs environnements proches. Chaque bande du spectre d'absorption obtenu en FTIR est caractéristique d'un mode vibratoire d'un certain type de liaison.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant exposer cet échantillon à un faisceau de lumière infrarouge. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence.

II.5.4.1 Spectroscopie infrarouge en mode ATR

Le principe de l'ATR consiste à mettre en contact un cristal (diamant, ZnSe…) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR traverse alors le cristal et subit une réflexion totale (au-delà d'un certain angle d'incidence) à l'interface échantillon/cristal si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon. En ATR, on travaille donc au-delà de l'angle critique. Une onde, dite onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon, sur des profondeurs de pénétration de l'ordre de quelques µm (Figure II-15).

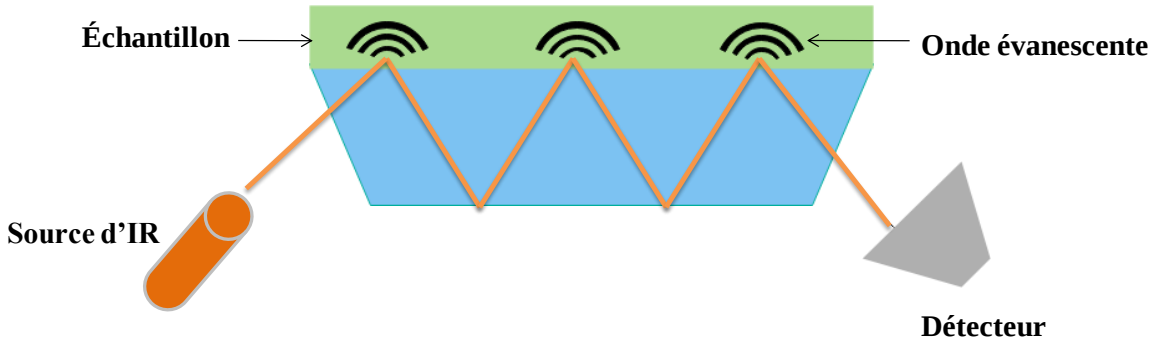


Figure II-15 : Schéma du fonctionnement d'un appareil ATR- FTIR

Mode opératoire :

Les spectres ATR-FTIR des membranes ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FTIR Perkin-Elmer Spectrum™ 100 (Figure II-16). Les échantillons ont été mesurés en mode de Réflexion Totale Atténuée (ATR) avec un cristal en diamant (angle d'incidence : 45°). La moyenne de chaque spectre a été calculée à partir de 25 balayages dans la plage 600 - 3700

cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1}. Les échantillons de membranes ont été séchés sous vide pendant au moins 72 heures avant l'analyse. Un blanc a été déterminé à l'air libre.

Les échantillons de membranes ont été maintenus en contact avec le cristal avec un système de presse.

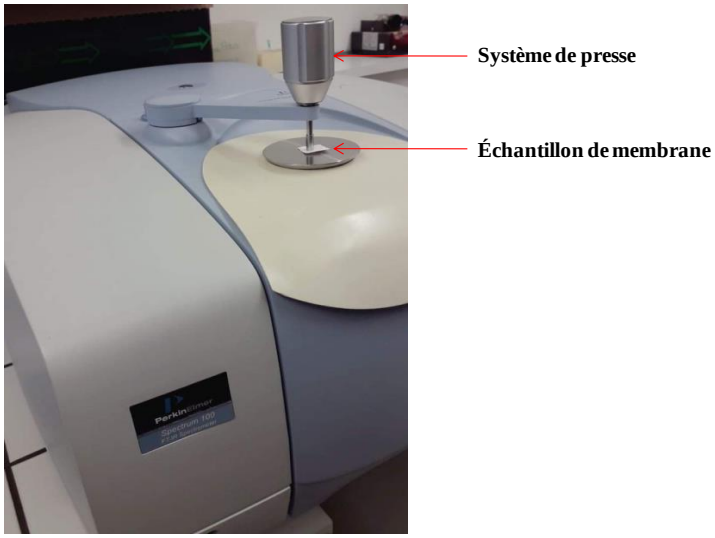


Figure II-16 : Photographie de l'appareil ATR-FTIR.

II.5.5 Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS)

L'XPSest une technique de caractérisation de surface (la profondeur d'analyse ne dépasse pas 10 nm) non destructive qui repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique permettant de déterminer la structure électronique, la composition chimique et la composition atomique de l'échantillon, mais aussi de quantifier les éléments présents dans les différentes couches, de mesurer l'épaisseur des couches nanométriques en surface, et même de réaliser des reconstructions de profil chimique lorsque l'instrument permet d'accéder à l'information angulaire (Fauquier, 2018). L'analyse XPS repose sur l'étude de la distribution en énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie hν connue (Magamou, 2018). La variation de l'énergie de liaison des photoélectrons en fonction de la composition chimique des atomes dont ils sont issus est à l'origine du principal intérêt de cette technique (Fauquier, 2018).

Mode opératoire :

Les analyses XPS des membranes neuves et dégradées à différents pH ont été réalisées avec un spectromètre analytique Kratos (Shimadzu) utilisant le rayonnement monochromatique d'aluminium Kα comme source d'excitation aux rayons X (1486 eV)

(Figure II-17(a)). Les échantillons de membrane ont été montés sur un porte-échantillon avec du ruban adhésif (figure II-17(b)) et conservés pendant une nuit sous vide dans la chambre de préparation avant d'être transférés dans la chambre d'analyse du spectromètre. L'enregistrement a été fait sur un spectre large de 0 à 1200 eV puis ciblé autour des éléments recherchés (C, N, O, et S). Les spectres ont été calibrés par rapport à l'énergie de liaison du carbone (C_{1s} du C-C ou C-H) à 285 eV (Fang *et al*., 2009).

Le logiciel CasaXPS a été utilisé pour l'acquisition et l'analyse des données.

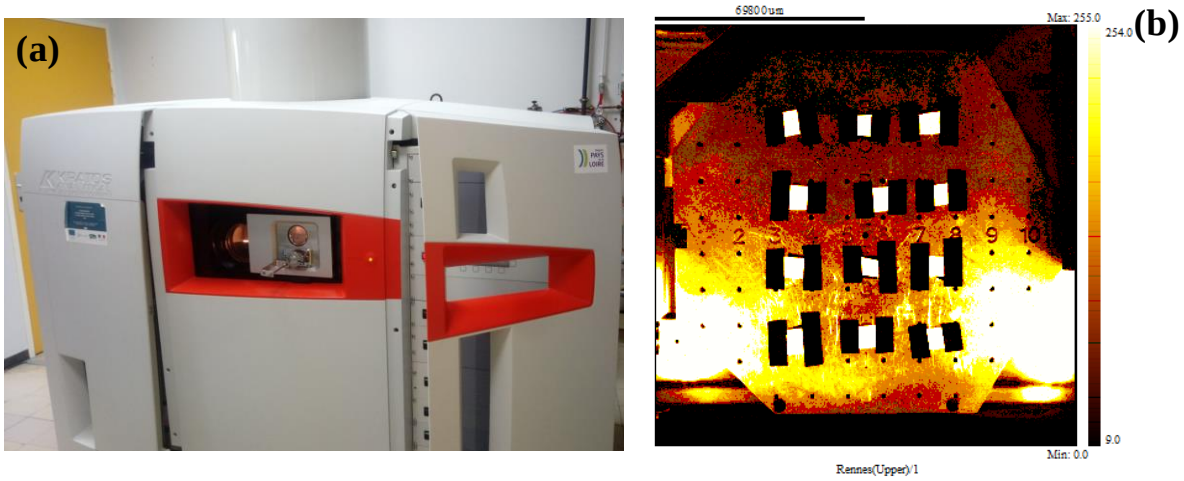


Figure II-17 : (a) Photographie de l'appareil d'XPS, (b) échantillons fixés sur le porte échantillon.

II.5.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière dans une zone appelée poire d'interaction détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

Mode opératoire :

La morphologie des membranes a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un microscope JOEL JDM 7100F. Avant l'analyse, les échantillons ont été revêtus d'une fine couche de quelques nm d'un alliage Au / Pd pour éviter l'accumulation

de charges à la surface de l'échantillon durant l'analyse. La tension du faisceau d'électrons était de 10 kV.

II.5.7 Mesure de la perméabilité à l'eau

La perméabilité à l'eau des membranes neuves et vieillies a été déterminée en utilisant une cellule agitée (Millipore) (volume 300 mL, pression maximale dans la cellule 6 bar relatif) en mode filtration frontale (Figure II-18). Des échantillons de surface active de 32,5 cm^2 ont été utilisés. Avant les mesures, les membranes ont d'abord été compactées à une différence de pression transmembranaire de 5 bars avec de l'eau déionisée (DI) pendant au moins 4 h jusqu'à la stabilisation du flux à l'eau (J_w). Afin de déterminer la perméabilité à l'eau (Lp) des membranes, le flux de perméation a été déterminé à 4 différences de pressions transmembranaires comprises entre 1 et 5 bars. Les valeurs de perméabilité sont données à 20 °C après correction de viscosité. Le flux à l'eau a été calculé à l'aide de la relation :

$$J_w = \frac{m}{\rho_w S \Delta t} \qquad \text{(Eq II-10)}$$

Avec :

S : Surface de la membrane (m^2)

ρ_w : Masse volumique de l'eau (en $g.L^{-1}$)

m : Masse de perméat collecté (en g)

Δt : Temps nécessaire pour récupérer une masse du perméat (en s).

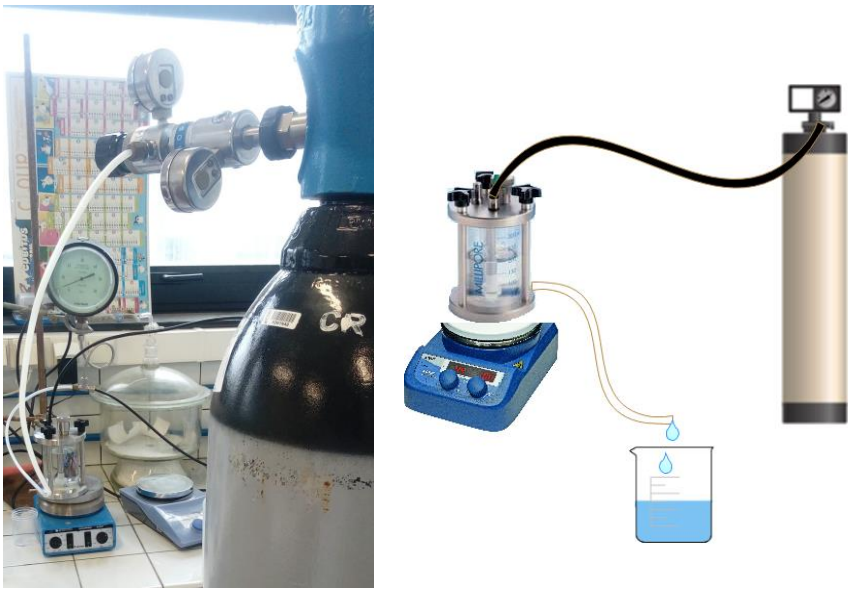


Figure II-18 : Photographie et schéma de la cellule utilisée pour la mesure de la perméabilité.

Références bibliographiques

Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P., 2003. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere 50, 1319–1330.

Berger, P., Leitner, N.K.V., Dore, M., Legube, B., 1999. Ozone and hydroxyl radicals induced oxidation of glycine. Water Res. 33, 433–441.

Bezbarua, B.K., Reckhow, D.A., 2004. Modification of the standard neutral ozone decomposition model. Ozone Sci. Eng. 26, 345–357.

Biard, P.-F., Dang, T.T., Bocanegra, J., Couvert, A., 2018. Intensification of the O_3/H_2O_2 advanced oxidation process using a continuous tubular reactor filled with static mixers: Proof of concept. Chem. Eng. J. 344, 574–582.

Biard, P.-F., Dang, T.T., Couvert, A., 2017. Determination by reactive absorption of the rate constant of the ozone reaction with the hydroperoxide anion. Chem. Eng. Res. Des. 127, 62–71.

Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, C., 1986. Atomic force microscope. Phys. Rev. Lett. 56, 930.

Boreen, A.L., Arnold, W.A., McNeill, K., 2004. Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups. Environ. Sci. Technol. 38, 3933–3940.

Boussu, K., Van der Bruggen, B., Volodin, A., Snauwaert, J., Van Haesendonck, C., Vandecasteele, C., 2005. Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM. J. Colloid Interface Sci. 286, 632–638.

Couto, C.F., Santos, A.V., Amaral, M.C.S., Lange, L.C., de Andrade, L.H., Foureaux, A.F.S., Fernandes, B.S., 2020. Assessing potential of nanofiltration, reverse osmosis and membrane distillation drinking water treatment for pharmaceutically active compounds (PhACs) removal. J. Water Process Eng. 33, 101029.

Dang, T.T., Biard, P.-F., Couvert, A., 2016. Assessment of a Stirred-Cell Reactor Operated Semicontinuously for the Kinetic Study of Fast Direct Ozonation Reactions by Reactive Absorption. Ind. Eng. Chem. Res. 55, 8058–8069.

Elovitz, M.S., Von Gunten, U., 1999. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{ct} concept. Ozone Sci. Eng. 21, 239–260.

Evans, M.G., Uri, N., 1949. The dissociation constant of hydrogen peroxide and the electron affinity of the HO 2 radical. Trans. Faraday Soc. 45, 224–230.

Fang, B., Ling, Q., Zhao, W., Ma, Y., Bai, P., Wei, Q., Li, H., Zhao, C., 2009. Modification of polyethersulfone membrane by grafting bovine serum albumin on the surface of polyethersulfone/poly (acrylonitrile-co-acrylic acid) blended membrane. J. Membr. Sci. 329, 46–55.

Fauquier, L., 2018. Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées 245.

Gadelmawla, E., Koura, M.M., Maksoud, T.M., Elewa, I.M., Soliman, H., 2002. Roughness parameters. J. Mater. Process. Technol. 123, 133–145.

Glaze, W.H., Kang, J.W., 1989. Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 28, 1573–1580.

Huang, Y., Guo, J., Yan, P., Gong, H., Fang, F., 2019. Sorption-desorption behavior of sulfamethoxazole, carbamazepine, bisphenol A and 17α-ethinylestradiol in sewage sludge. J. Hazard. Mater. 368, 739–745.

Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.-Y., von Gunten, U., 2003. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. Environ. Sci. Technol. 37, 1016–1024.

Jean Louis, C., 2001. Cours chromatographie liquide. Univ. Montp. 4.

Jiang, X., Qu, Y., Liu, L., He, Y., Li, W., Huang, J., Yang, H., Yu, G., 2019. PPCPs in a drinking water treatment plant in the Yangtze River Delta of China: Occurrence, removal and risk assessment. Front. Environ. Sci. Eng. 13, 27.

Kwok, D.Y., Neumann, A.W., 1999. Contact angle measurement and contact angle interpretation. Adv. Colloid Interface Sci. 81, 167–249.

Law, K.-Y., 2014. Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right. J. Phys. Chem. Lett. 5, 686–688.

Lee, Y., Von Gunten, U., 2010. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). Water Res. 44, 555–566.

Loos, R., Niessner, R., 1999. Analysis of atrazine, terbutylazine and their N-dealkylated chloro and hydroxy metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry and capillary electrophoresis–ultraviolet detection. J. Chromatogr. A 835, 217–229.

Magamou, G., 2018. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés: cas du 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) 263.

Martínez Bueno, M.J., Agüera, A., Gómez, M.J., Hernando, M.D., García-Reyes, J.F., Fernández-Alba, A.R., 2007. Application of liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and time-of-flight mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater. Anal. Chem. 79, 9372–9384.

McDowell, D.C., Huber, M.M., Wagner, M., von Gunten, U., Ternes, T.A., 2005. Ozonation of Carbamazepine in Drinking Water: Identification and Kinetic Study of Major Oxidation Products. Environ. Sci. Technol. 39, 8014–8022.

Oliveira, R.R.L.D., Albuquerque, D. a. C., Cruz, T.G.S., Yamaji, F.M., Leite, F.L., 2012. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications, Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale. IntechOpen.

Pryor, W.A., Giamalva, D.H., Church, D.F., 1984. Kinetics of ozonation. 2. Amino acids and model compounds in water and comparisons to rates in nonpolar solvents. J. Am. Chem. Soc. 106, 7094–7100.

Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., 2016. L'analyse de l'eau Ed. 10. Dunod.

Sahoo, P., 2011. Optimization of turning parameters for surface roughness using RSM and GA. Adv. Prod. Eng. Manag. 6.

Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R., Heberer, T., 2005. 1-Octanol/water partition coefficients of 5 pharmaceuticals from human medical care: carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone. Water. Air. Soil Pollut. 165, 3–11.

Staehelin, J., Buehler, R.E., Hoigne, J., 1984. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide ($HO_4°$) as chain intermediates. J. Phys. Chem. 88, 5999–6004.

Szymczyk, A., Dirir, Y.I., Picot, M., Nicolas, I., Barrière, F., 2013. Advanced electrokinetic characterization of composite porous membranes. J. Membr. Sci. 429, 44–51.

Takenaka, N., Furuya, S., Sato, K., Bandow, H., Maeda, Y., Furukawa, Y., 2003. Rapid reaction of sulfide with hydrogen peroxide and formation of different final products by freezing compared to those in solution. Int. J. Chem. Kinet. 35, 198–205.

Tessmer, I., Kaur, P., Lin, J., Wang, H., 2013. Investigating bioconjugation by atomic force microscopy. J. Nanobiotechnology 11, 1–17.

Wang, J., Wang, S., 2018. Microbial degradation of sulfamethoxazole in the environment. Appl. Microbiol. Biotechnol. 102, 3573–3582.

Yang, J., Li, Ji, Dong, W., Ma, J., Li, T., Yang, Y., Li, Jiayin, Gu, J., 2016. Deethylatrazine as a more appropriate hydroxyl radical probe compound during ozonation: comparison with the widely used p-chlorobenzoic acid. Chem. Eng. J. 295, 443–450.

Zhang, C.-L., Wang, F.-A., Wang, Y., 2007. Solubilities of sulfadiazine, sulfamethazine, sulfadimethoxine, sulfamethoxydiazine, sulfamonomethoxine, sulfamethoxazole, and sulfachloropyrazine in water from (298.15 to 333.15) K. J. Chem. Eng. Data 52, 1563–1566.

Chapitre III : Compatibilité de l'ozone avec les membranes polymères

III.1 Etude de compatibilité de l'ozone avec les membranes de nanofiltration

Dans cette partie, nous avons étudié la résistance de trois membranes organiques, deux en polyamide (aromatique et semi aromatique) et une en polyéthersulfone à une concentration de 10 ppm d'ozone dissous pendant 1h à pH 3 et pH 7. Cette étude a pour but de sélectionner la membrane la plus résistante et la plus robuste pour le procédé hybride de nanofiltration et d'ozonation et aussi déterminer quels sont les éventuels dégâts que peuvent subir les membranes si elles rentrent en contact direct avec l'ozone.

III.1.1Membranes en polyéthersulfone

Les spectres ATR-FTIR des membranes NP10 avant et après exposition à l'ozone sont présentés dans la Figure III-1. Les bandes situées à 1104 cm^{-1}, 1485 cm^{-1}, 1576 cm^{-1} (cycles aromatiques), 1147 cm^{-1}, 1165 cm^{-1}, 1296 cm^{-1}, 1321 cm^{-1} (sulfone) et 1238 cm^{-1} (éther) représentent les bandes caractéristiques de la membrane en PES (Lau and Ismail, 2009). Le spectre de la membrane vierge révèle la présence d'une bande d'absorption à 1668 cm^{-1} attribuée à la bande amide (élongation de la double liaison C=O du groupe amide) de l'additif PVP (Hanafi *et al.*, 2016).

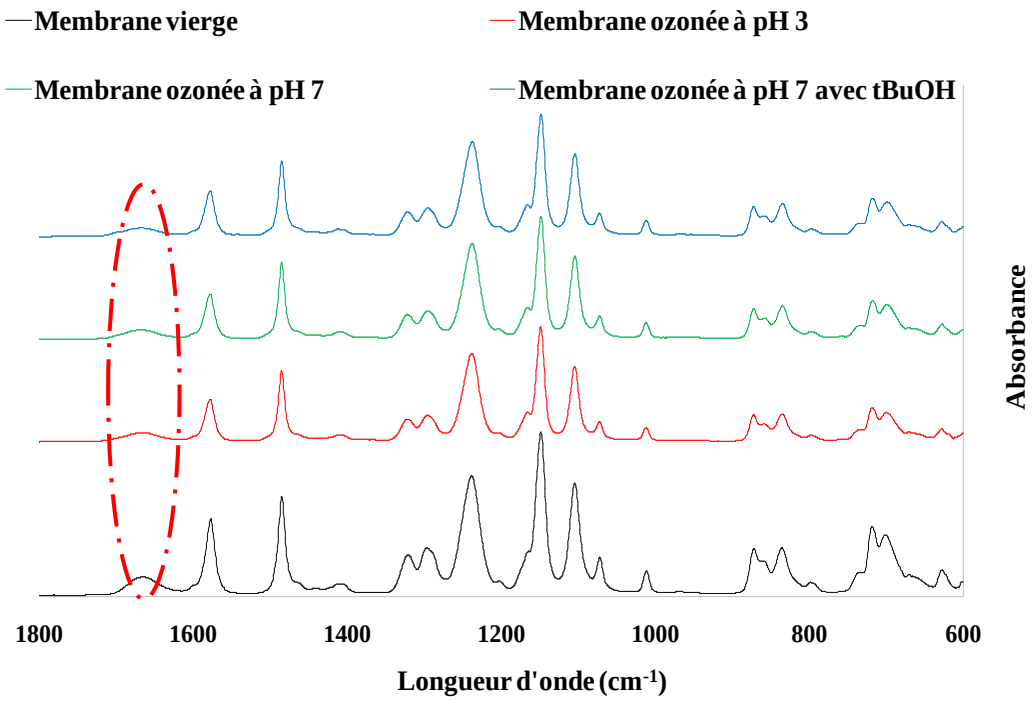


Figure III-1 : Spectres ATR-FTIR de la membrane NP 10 avant et après exposition à l'ozone à différents pH.

Après exposition à l'ozone à différentes valeurs de pH, un élargissement et une diminution d'intensité de la bande amide de la PVP ont été observés. L'oxydation de cette dernière par les radicaux hydroxyles (°OH) conduit à la formation de groupes succinimides (imides cycliques) selon le mécanisme montré sur le schéma II-1. Ce mécanisme a été établi dans des travaux portant sur la photo-oxydation(Hassouna *et al*., 2009), la thermo-oxydation (Prulho *et al*., 2013)ou alors l'exposition à l'hypochlorite de sodium en conditions alcalines (Hanafi *et al*., 2014; Prulho *et al*., 2013) de membranes en PES/PVP. Bien que les succinimides soient caractérisées par la présence de deux bandes situées à 1700 et 1770 cm^{-1}(Zhu *et al*., 2010), Pruhlo*et al*, ont rapporté que seul un élargissement de la bande amide initiale pouvait apparaitre compte tenu du recouvrement avec la bande caractéristiques des succinimides située à 1700 cm^{-1}(Prulho *et al*., 2013).Hanafi*et al,* ont observé l'apparition d'un épaulement à 1700 cm^{-1} mais la bande à 1770 cm^{-1} n'a été détectée que dans des conditions sévères de vieillissement en présence d'hypochlorite de sodium (400 ppm de chlore libre à pH8 pendant au moins 20 jours) (Hanafi *et al*., 2014). La Figure III-1 montre des résultats qualitativement similaires à ceux rapportés par Hanafi*et al,* avec un épaulement à 1700 cm^{-1} après ozonation de la membrane mais sans la présence de la bande située à 1770 cm^{-1}(Hanafi *et al*., 2014).

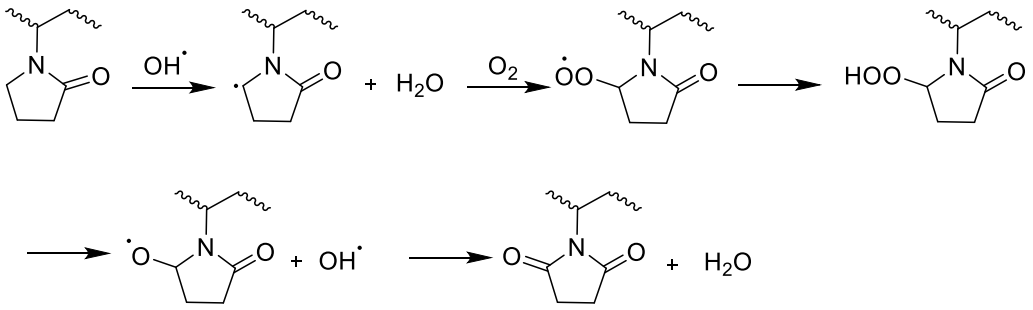


Schéma III-1 : Mécanisme d'oxydation de la PVP par les radicaux hydroxyles et formation des succinimides (adaptée de (Prulho et al., 2013)) .

L'épaulement à 1700 cm^{-1} est apparu sur le spectre de la membrane ozonée à pH 3 pour laquelle la quantité de radicaux libres générés devait être faible. Cela signifie que l'ozone moléculaire pourrait être en mesure d'attaquer la PVP et qu'un mécanisme non radicalaire pourrait favoriser la formation des groupes succinimides (Schéma III-2). Cela a été confirmé par des expériences complémentaires d'ozonation réalisées à pH 7 en présence de tertiobutanol (tBuOH), introduit à 0,01 M et agissant comme un piège à radicaux libres. L'O_3 électrophile réagit principalement avec l'atome d'azote des composés azotés organiques

nucléophiles avec des constantes de vitesse qui dépendent de la charge partielle de l'atome d'azote. Nos résultats sont conformes à ceux de Tachibana *et al*., 2011 qui ont étudié les réactions de divers dérivés du pyrrolidone avec l'ozone à pH 2 et ont identifié la formation de N-alkylsuccinimide par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectroscopie de masse ainsi que par résonance magnétique nucléaire ^{13}C.

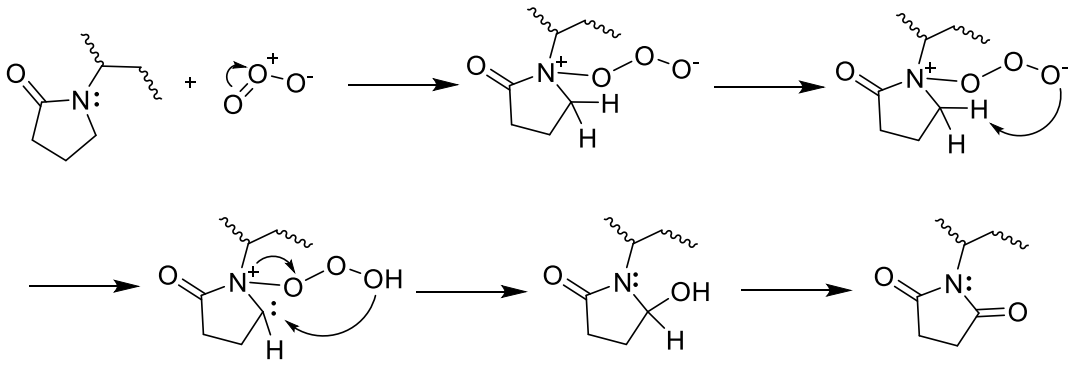


Schéma III-2 : Mécanisme d'oxydation de la PVP par l'ozone moléculaire et formation des succinimides. Adapté de (Tachibana et al., 2011).

Après ozonation de la membrane NP10, les bandes caractéristiques du PES n'ont pas été affectées ce qui suggère que la matrice PES n'a pas été dégradée par l'ozone dans les conditions d'exposition de notre étude. Il est cependant bien établi que l'ozone réagit avec les composés aromatiques riches en électrons(von Gunten, 2003). La résistance des cycles aromatiques de la membrane en PES résulte du fort effet électro-attracteur du groupe sulfone voisin (SO_2) diminuant ainsi la densité d'électrons sur le cycle aromatique. L'hydroxylation des cycles aromatiques de la PES résultant de la substitution de l'hydrogène par le radical (°OH) a été rapportée dans la littérature avec l'apparition d'une bande supplémentaire dans la gamme 1030 - 1035 cm^{-1}(Hanafi *et al*., 2014; Prulho *et al*., 2013). En outre, le clivage de la liaison C-S après exposition des membranes de PES à l'hypochlorite de sodium (Thominette *et al*., 2006) ou au peroxyde d'hydrogène (Tsehaye *et al*., 2018) a été signalé avec la formation de groupes acide sulfonique ($-SO_3H$) et l'apparition d'une bande IR dans la même région que celle associée à l'hydroxylationdes cycles aromatiques (Thominette *et al*., 2006). Dans notre étude, seule une bande de très faible intensité a été observée aux environs de 1030 cm^{-1} pour les membranes NP10 exposées à l'ozone à pH7 (Figure II-1). Les analyses réalisées en spectroscopie infrarouge nous permettent donc de conclure que la dégradation du PES est négligeable dans les conditions de cette étude. La bonne résistance du PES a été confirmée

par des expériences d'ozonation supplémentaires réalisées avec de la poudre de PES (voir l'annexe 3).

Le Tableau III-1 présente la composition élémentaire de surface des membranes NP10 (vierges et ozonées) déterminée par XPS. Comme les atomes de soufre (S) et d'azote (N) ne sont contenus respectivement que dans le PES et le PVP, le rapport atomique N/S peut être considéré comme une évaluation directe de la fraction de PVP présente à l'extrême surface de la membrane (Pellegrin *et al*., 2013). Ce rapport est resté constant (0,39 ± 0,01) après exposition à l'ozone, ce qui indique que la PVP et ses produits de dégradation sont restés "piégés" dans la matrice membranaire et qu'ils n'ont pas été libérés. Une raison possible est que la PVP peut subir un processus de réticulation pendant l'étape d'ozonation, comme cela a été rapporté dans plusieurs études portant sur les processus d'oxydation avancée (Hassouna *et al*., 2009; Suave *et al*., 2014). En effet, Wienk *et al.* ont montré au moyen de la chromatographie d'exclusion stérique que la scission de la chaîne PVP se produisait lors de l'oxydation radicalaire (Wienk *et al.*, 1995). Cette dernière conduit à la formation de radicaux macroalkyles par abstraction d'un atome d'hydrogène sur le squelette de la PVP ou sur le cycle pyrrolidone (Hassouna *et al*., 2009). Ces macroradicaux sont par la suite susceptibles de former des liaisons covalentes dans un processus de réticulation intermoléculaire (Rosiak and Ulański, 1999). Suave et al. ont notamment attribué la formation d'hydrogel par la PVP à la recombinaison de tels radicaux macroalkyles générés suite à des traitements TiO_2/O_3/UV effectués dans la gamme de pH 3-7(Suave *et al*., 2014).

Tableau III-1 : Pourcentages atomiques des éléments détectés par XPS à la surface des membranes NP10avant et après l'exposition.

	S 2p(%)	**C 1s**(%)	**N 1s**(%)	**O 1s**(%)	**Ratio N/S**
Membrane vierge	6,7	62,2	2,5	29,8	0,38
Membrane ozonée à pH3	8,3	56,8	3,3	31,4	0,40
Membrane ozonée à pH7	5,6	64,4	2,2	27,6	0,39

La Figure III-2 représente l'évolution du potentiel zêta des membranes NP10avant et après ozonation à pH 3 et 7. La membrane vierge présente des caractéristiques électrocinétiques en bon accord avec celles rapportées dans la littérature pour les membranes PES/PVP, c'est-à-dire un potentiel zêta négatif sur une large gamme de pH et un point isoélectrique autour de pH 3 (Hanafi *et al.*, 2016; Kourde-Hanafi *et al*., 2017). Après

exposition à l'ozone, les membranes ont un potentiel zêta plus négatif, quel que soit le pH auquel l'ozonation a été effectuée. Cela indique un changement dans la chimie de surface des membranes ozonées. Les potentiels zêta plus négatifs des membranes ozonées peuvent être liés aux produits de dégradation du PVP tels que les succinimides par exemple. Il a en effet été établi que les succinimidess'hydrolysent facilement ce qui conduit à l'ouverture du cycle pyrrolidone et à la formation de groupes acides carboxyliques (Schéma III-3). Il convient de noter que, même si le potentiel zêta des membranes ozonées s'avère nettement plus négatif que celui de la membrane vierge, le point isoélectrique (PIE) de la membrane n'est que faiblement modifié. En effet, l'extrapolation des données électrocinétiques rapportées sur la Figure III-3 indique que le déplacement du point isoélectrique après l'ozonation est inférieur à 0,5 unité de pH. Ce résultat confirme la conclusion tirée de l'analyse ATR-FTIR sur la bonne stabilité chimique de la membrane PES. En effet, un clivage non-négligeable des liaisons C-S du PES et la formation concomitante de fonctions acides sulfoniques (acides forts) auraient dû entraîner un déplacement important du point isoélectrique de la membrane (voire sa disparition), comme l'ont observé Hanafi*et al.* dans leur étude sur le vieillissement de membranes PES exposées à l'hypochlorite de sodium(Hanafi *et al*., 2016, 2014).

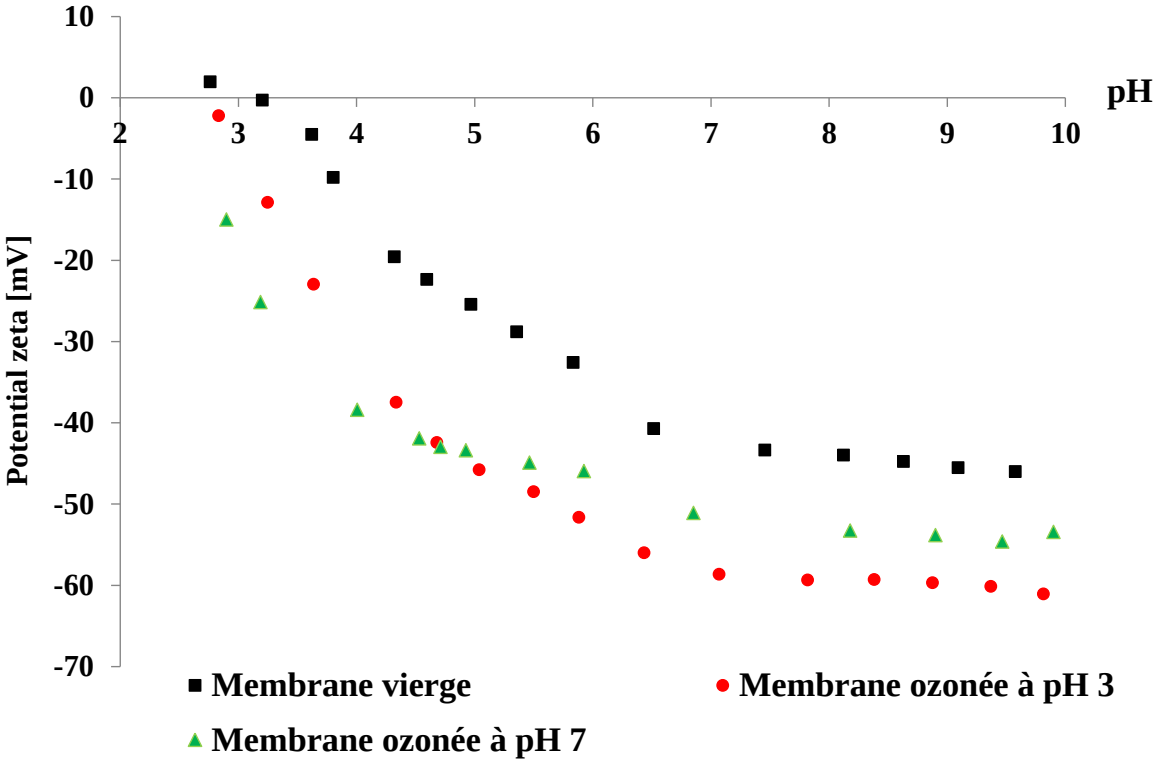


Figure III-2 : Variation du potentiel zêta de la membrane NP10 (avant et après exposition à l'ozone) en fonction du pH.

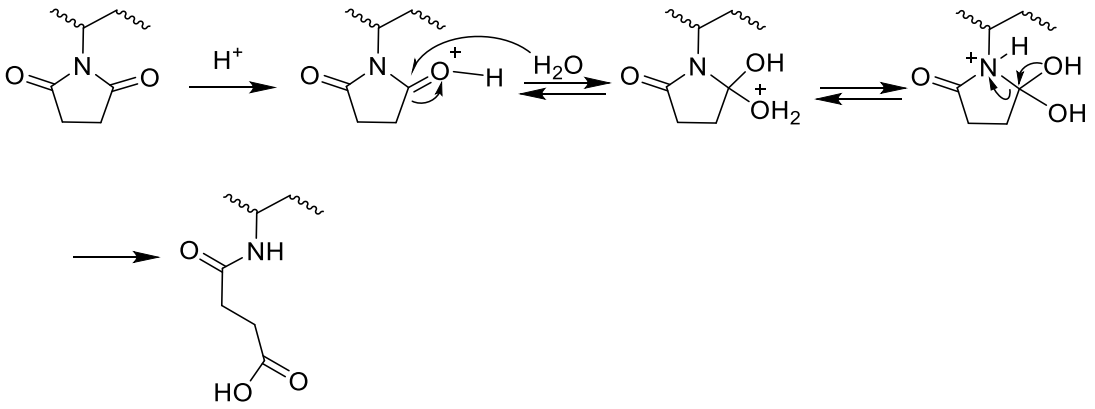


Schéma III-3 : Mécanisme d'hydrolyse des succinimides (adapté de (Wienk et al., 1995)).

Les valeurs des angles de contact avec l'eau déterminées pour les membranes vierges et ozonées sont présentées dans le Tableau III-2. Après ozonation, les membranes NP10 présentent des valeurs d'angle de contact inférieures à celles de la membrane vierge. Cela indique une augmentation de l'hydrophilie de surface, ce qui est cohérent avec la formation d'acides carboxyliques comme produits finaux de la dégradation du PVP.

Tableau III-2 : Angle de contact avec l'eau des membranes NP10 avant et après l'exposition à l'ozone.

Membrane vierge	Membrane ozonée à pH 3	Membrane ozonée à pH 7
92 ±3°	61±3°	77±2°

Les techniques de MEB et d'AFMont été utilisées pour évaluer l'influence de l'ozone sur la microstructure de la membrane NP10. La morphologie de surface révélée par MEB indique une structure relativement dense pour toutes les membranes (Figure III-3). Aucune modification significative de la morphologie n'a été observée après l'exposition des membranes NP10 à l'ozone. Cependant, l'analyse par AFM a révélé que la surface des membranes ozonées était sensiblement plus rugueuse comparativement à celle de la membrane vierge (Tableau III-3). Comme indiqué précédemment, la PVP ozonée peut réticuler par recombinaison des radicaux macroalkyles. Un tel processus de réticulation pourrait induire un changement de conformation des chaînes de polymères, entraînant une augmentation de la rugosité de surface. Il pourrait avoir un effet néfaste sur les performances membranaire car une augmentation de la rugosité de surface pourrait accélérer le phénomène

de colmatage(Elimelech *et al*., 1997).Un tel effet s'explique par la réduction de la barrière d'énergie de répulsion par rapport aux surfaces lisses (Hoek *et al*., 2003).

Tableau III-3 : Paramètres de rugosité de la membrane NP10 avant et après exposition à l'ozone.

	Membrane vierge	**Membrane ozonée à pH3**	**Membrane ozonée à pH7**
R_a (nm)	47,5	105,2	166,2
R_{rms} (nm)	66,4	137,7	246,2

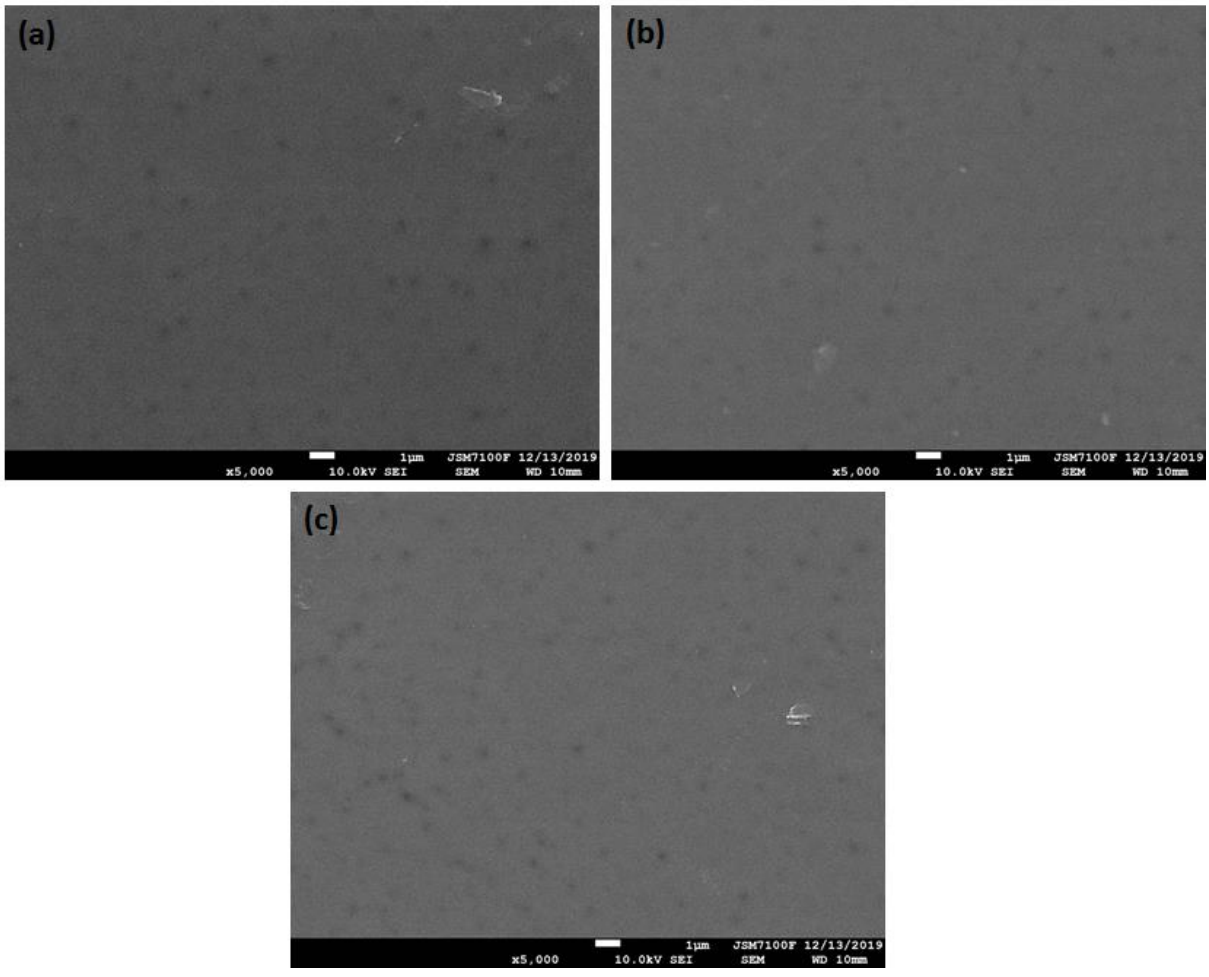


Figure III-3 : Images MEB des membranes NP10 avant et après l'ozonation (barre d'échelle : 1 µm). (a) Membrane vierge ; (b) Membrane ozonée à pH3 ; (c) Membrane ozonéeà pH7.

La Figure III-4 présente la perméabilité à l'eau pure (L_p) des membranes NP10 avant et après le traitement à l'ozone. On constate que la perméabilité diminue après l'exposition à l'ozone, contrairement à ce qui a été signalé pour les membranes en acétate de cellulose (Glater *et al*., 1983). Cette observation pourrait être expliquée par les réactions de réticulation du PVP pendant l'ozonation, lesquelles sont susceptibles de rendre la membrane un peu plus dense. La variation de la perméabilité à l'eau pure semble être un peu plus importante pour la membrane ozonée à pH7, ce qui est probablement lié à la décomposition de l'ozone et à une plus grande quantité de radicaux (°OH) produite à un pH plus élevé. Il convient toutefois de souligner que la baisse de L_p n'excède pas 25 %.

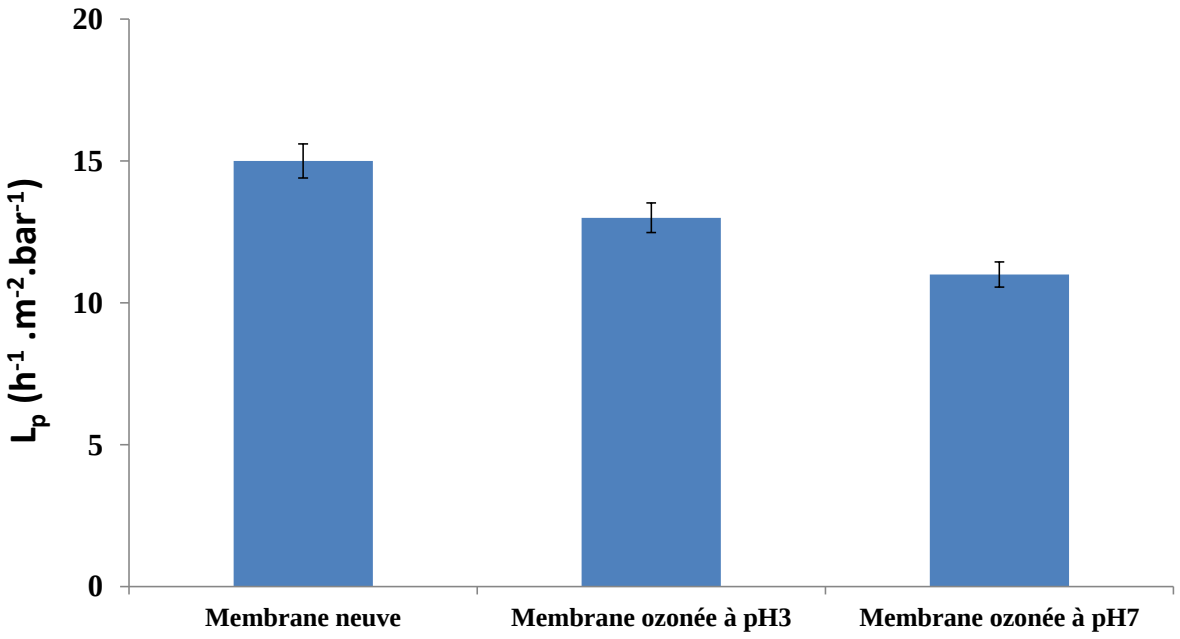


Figure II-4 : Perméabilité à l'eau pure (L_p) des membranes NP10 avant et après ozonation.

III.1.2 Membranes en polyamide

La Figure III-5 montre les spectres ATR-FTIR des membranes NF90 et NF270 avant et après exposition à l'ozone. Les deux matériaux sont des membranes composite TFC en polyamide obtenues par polymérisation interfaciale sur une couche microporeuse de polysulfone (PSf) et un support polyester non-tissé macroporeux. La couche membranaire de

l'échantillon NF90 est un polyamide (PA) entièrement aromatique préparée à partir de TMC et de MPD, tandis que les monomères utilisés pour synthétiser la couche active de la membrane semi-aromatique NF270 sont le TMC et le PIP (Tang *et al*., 2009).

Les bandes caractéristiques des membranes PA entièrement aromatiques sont : (i) la bande amide I (1663 cm^{-1}) affectée à l'élongation C=O, l'élongation C-N et la vibration de déformation C-C-N dans un groupe amide secondaire, (ii) la bande amide II (1541 cm^{-1}) attribuée à la vibration de flexion dans le plan N-H et d'élongation de la liaison N-C du groupe amide secondaire, et (iii) la bande à 1609 cm^{-1} qui est associée aux amides aromatiques (vibration de déformation du N-H et vibration d'élongation des liaisons C=C des cycles aromatiques) (Tang *et al*., 2009). Quel que soit le pH d'ozonation, les bandes caractéristiques de la membrane NF90 ont disparu après l'exposition à l'ozone, seul un léger épaulement restant visible à 1609 cm^{-1}. Ces résultats mettent en évidence la dégradation significative de la membrane NF90. En outre, on peut déduire des résultats présentés sur la Figure III-5 (a) que l'ozone moléculaire et les radicaux hydroxyles ont tous les deux contribué à l'attaque de la membrane NF90.

L'O_3 électrophile réagit principalement avec les atomes d'azote des membranes PA. Les amides secondaires et les amines primaires terminales de la membrane NF90 ont donc été attaqués par l'ozone moléculaire, avec une cinétique plus rapide pour les amines car l'atome d'oxygène dans le groupe amide affaiblit la densité électronique sur l'atome d'azote(von Sonntag and von Gunten, 2012). Une dégradation importante des cycles aromatiques de la membrane NF90 s'est produite, traduite par une disparition presque complète de la bande à 1609 cm^{-1}. Comparativement aux membranes PES, il faut souligner que les cycles aromatiques du PA sont moins résistants à l'attaque de l'ozone car ils ne sont pas protégés par le fort effet électro-attracteur du groupe sulfone présent dans le PES.

La disparition de la bande caractéristique de la membrane semi-aromatique du polyamide NF 270, située à 1630 cm^{-1} et attribuée à la bande amide I (Tang *et al*., 2009) a été observée après ozonation à pH 3 et 7, indiquant ainsi une dégradation substantielle de la membrane NF270 (Figure III-6(b)). Elle s'est accompagnée de l'apparition d'une nouvelle bande située à 1725 cm^{-1}, qui est associée à l'élongation des groupes carbonyles des fonctions cétones (Puro et al., 2006; Rivaton and Gardette, 1999).

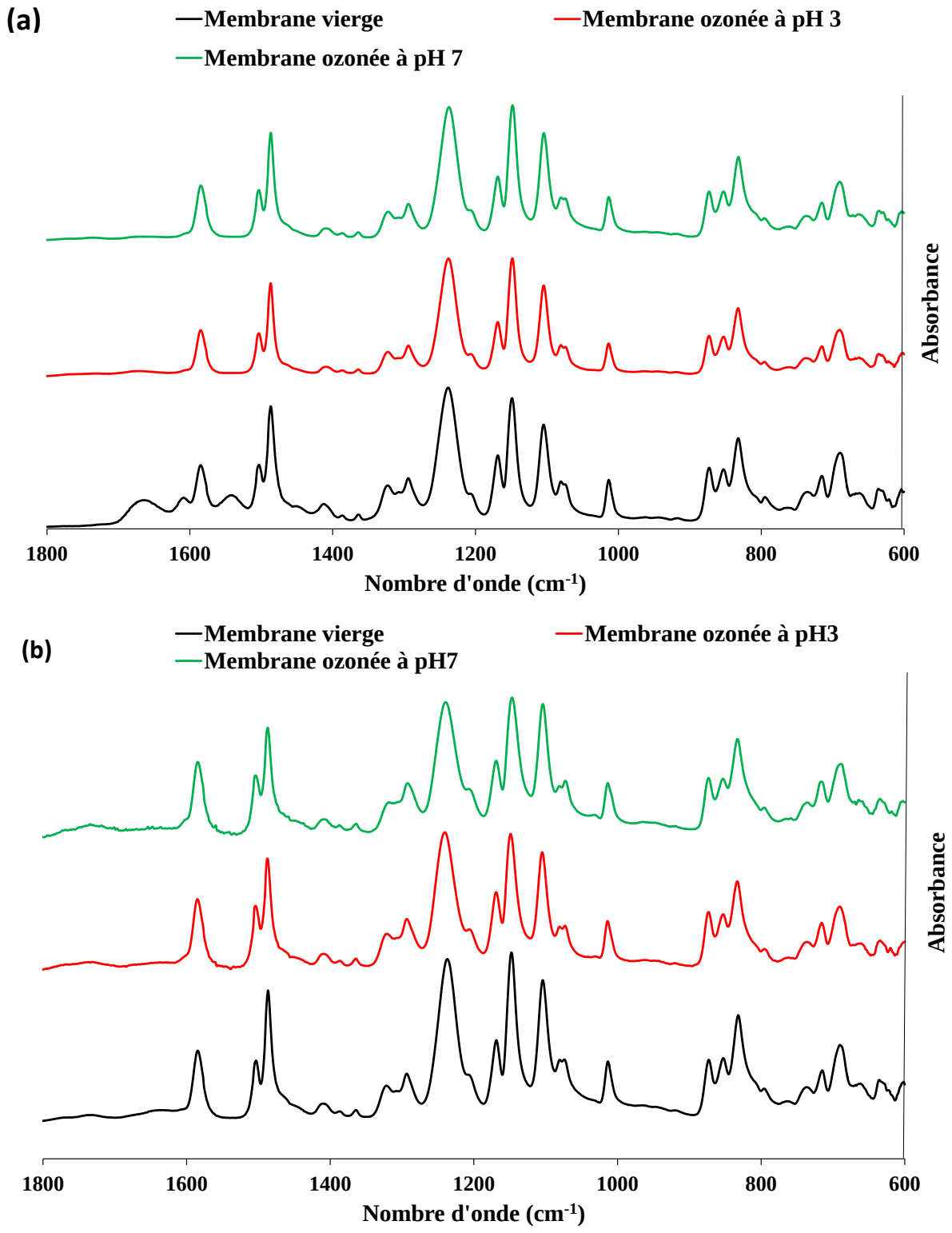


Figure III-5 : Spectres ATR-FTIR des membranes TFC PA (membranes vierges et membranes ozonées à pH 3 et 7). (a) NF90 ; (b) NF270.

Le potentiel zêta des deux membranes composites PA (NF90 et NF270) avant et après ozonation est montré sur la Figure III-6. La charge négative des deux membranes s'est accrue après l'ozonation. L'attaque directe par l'ozone moléculaire est une réaction sélective qui aboutit à la formation d'acides carboxyliques (produits finaux) dans de nombreux cas (Zou and Zhu, 2008). Ainsi, les cycles aromatiques des membranes NF90 et NF270 peuvent être attaqués par l'ozone via un mécanisme de type Criegee (Criegee, 1975) induisant la formation d'un ozonide puis sa dégradation, laquelle conduit à la formation de groupes acides carboxyliques (von Sonntag and von Gunten, 2012).Ce mécanisme a très probablement contribué à créer une densité de charge de surface plus négative pour les membranes NF90 et NF270. Le potentiel zêta de la membrane NF90 s'est avéré plus négatif après ozonation à pH7 (Figure III-6(a)), alors que l'impact du pH d'ozonation s'est avéré négligeable pour la membrane NF270 en PA semi-aromatique (Figure III-6(b)). Les composés contenant une fonction amine sont moins réactifs lorsque celle-ci est protonée car cela limite l'attaque électrophile de l'ozone en abaissant la densité électronique sur l'atome d'azote (von Sonntag and von Gunten, 2012).Comme indiqué ci-dessus, les échantillons commerciaux de NF90 et le NF270 sont synthétisés respectivement à partir du MPD (amine aromatique) et du PIP (amine non aromatique). Le MPD est moins basique que le PIP car le cycle aromatique du MPD permet la conjugaison entre la paire d'électrons isolés de l'atome d'azote et les électrons du cycle aromatique.

Les fonctions amines terminales de la membrane NF90 sont donc susceptibles d'être protégées contre l'ozone lorsque l'ozonation est effectuée à pH 3 mais elles peuvent être dégradées lorsque l'ozonation est effectuée à pH 7 (le pK_a du système MPD^+/MPD est d'environ 5,1 à 25°C). C'est vraisemblablement pour cette raison que la membrane NF90 ozonée à pH 7 a une charge plus négative et un PIE plus faible comparé à la membrane ozonée à pH 3 (Figure III-6(a)). En revanche, les fonctions amines terminales de la membrane NF270 devraient être protonées, donc protégées de l'ozone, à la fois à pH 3 et à pH 7 (le pK_a du système PIP^+/PIP est d'environ 9,8 à 25°C), ce qui justifie la faible influence du pH d'ozonation sur le potentiel zêta et sur le PIE de la membrane NF270 (Figure III-6 (b)).

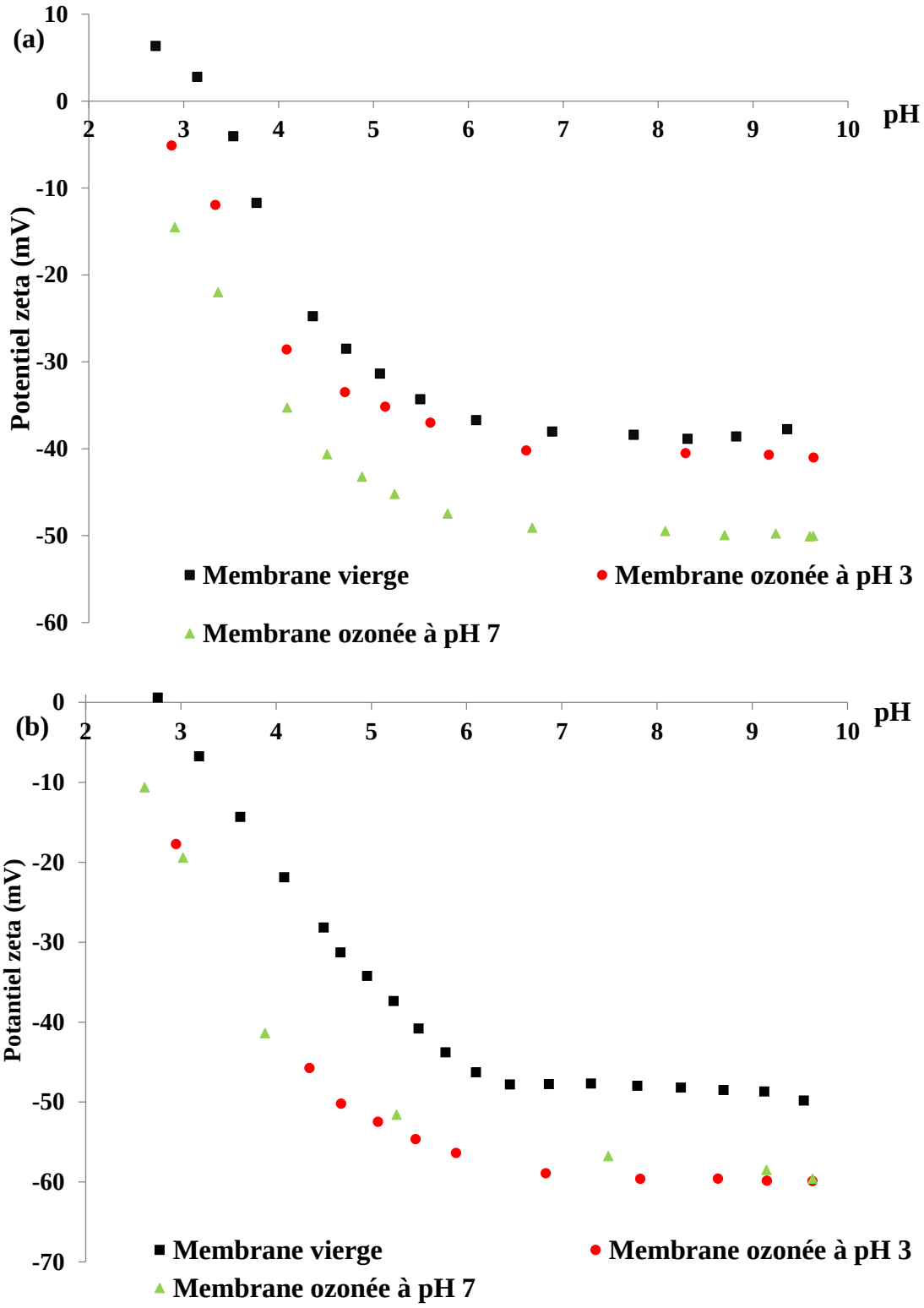


Figure III-6 : Potentiel zêta des membranes TFC PA (membranes vierges et membranes ozonées à pH 3 et 7). (a) NF90 ; (b) NF270.

Bien que les membranes vierges NF90 et NF270 aient un PIE différent (3,3 et 3,0, respectivement), il est intéressant de noter que leur PIE s'est avéré identique à environ pH 2,3 après exposition à l'ozone. Ces résultats combinés à l'analyse ATR-FTIR (Figure III-6), suggèrent qu'une partie substantielle de la couche active de PA a été détruite par l'ozonation et pourraient indiquer qu'une partie de la surface des membranes ozonées est en fait constituée de la couche PSf (sous-jacente). Cet argument est appuyé par les images MEB (Figures III-7 et III-8). En ce qui concerne la membrane NF90, il a été constaté que la morphologie typique en « crêtes et vallées » des membranes PA entièrement aromatiques (Figure III-7(a)) était atténuée après ozonation (Figures III-7(b et c)). Cet effet est plus prononcé pour la membrane ozonée à pH 7 dans la mesure où les radicaux (°OH) résultant de la décomposition de l'ozone ont contribué à la dégradation de la membrane. Il a aussi été observé que la membrane vierge semi-aromatique NF270 avait une surface beaucoup plus lisse (Figure III-8 (a)) par rapport à la membrane entièrement aromatique NF90, conformément à ce qui a déjà été rapporté dans la littérature (Tang *et al*., 2009).

Après ozonation, certaines zones de la surface de la membrane NF270 présentent des fissures importantes comme le montrent les Figures III-8 (b et c). Notons que la formation de ces fissures résulte probablement des conditions opératoires des analyses MEB (bombardement électronique de la surface sous vide poussé) que de l'ozonation elle-même. Cet argument est étayé par le fait que l'impact de l'ozonation sur la perméabilité membranaire s'est avéré plus important pour l'échantillon de la membrane NF90 que pour celui de la membrane NF270 (voir ci-dessous), bien qu'aucune fissure n'ait été observée sur la couche active de la membrane NF90. Il faut toutefois souligner qu'aucune fissure n'a été observée à la surface de la membrane vierge de la membrane NF270, ce qui indique que la formation de fissures lors de l'analyse MEB résulte de la fragilisation de la couche active consécutive à l'ozonation.

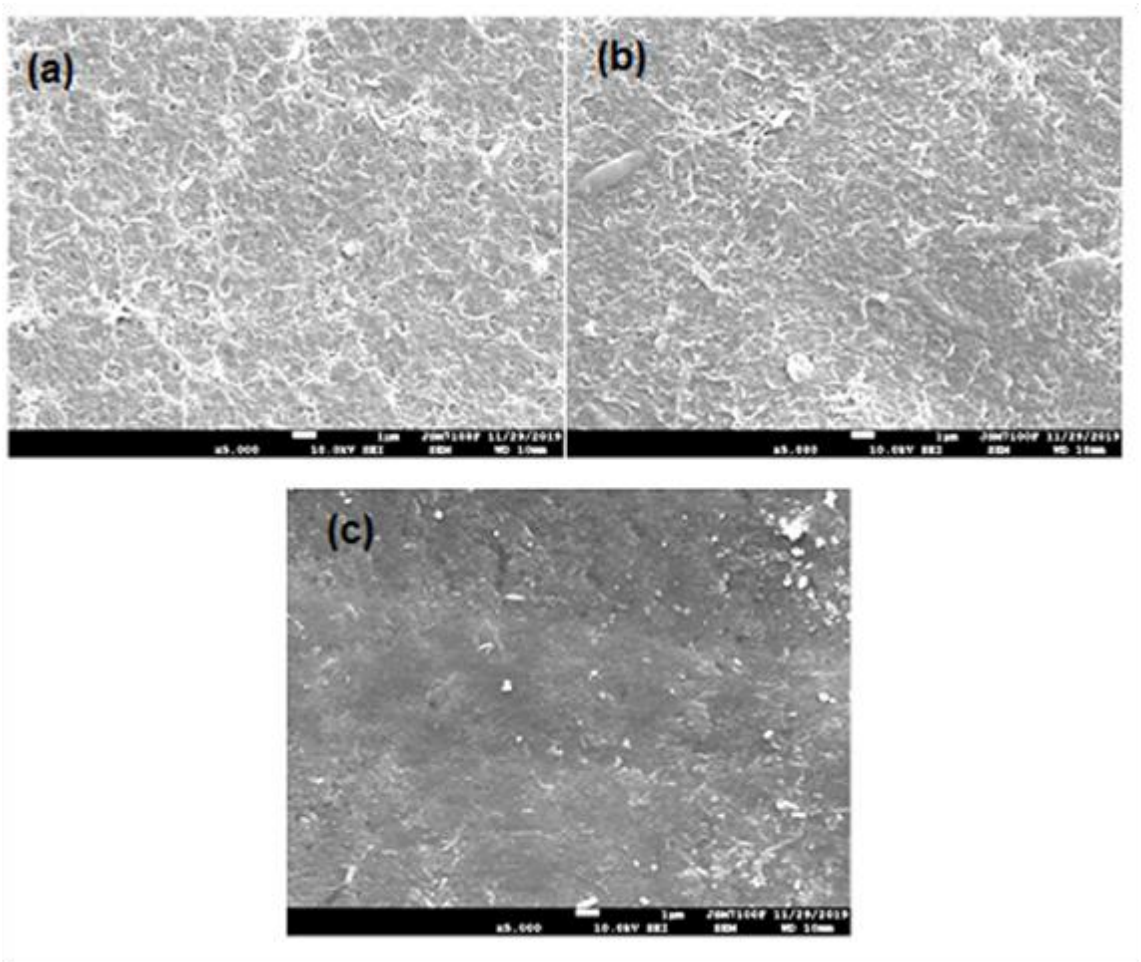


Figure III-7 : Images MEB des membranes NF90 avant et après l'ozonation (barre d'échelle : 1 µm). (a) Membrane vierge ; (b) Membrane ozonée à pH 3 ; (c) Membrane ozonéeà pH7.

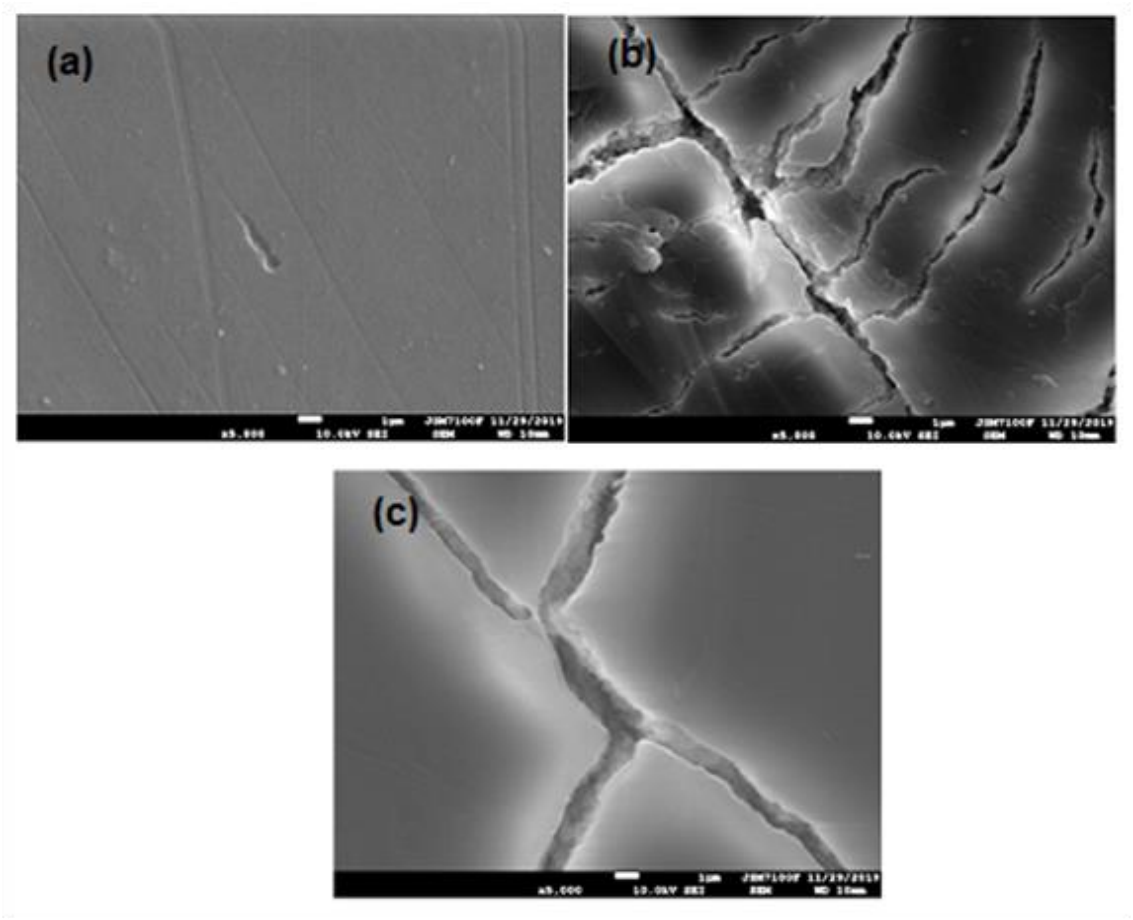


Figure III-8 : Images MEB des membranes NF270 avant et après l'ozonation (barre d'échelle : 1 µm). (a) Membrane vierge ; (b) Membrane ozonée à pH 3 ; (c) Membrane ozonéeà pH7.

Les valeurs des angles de contact à l'eau déterminées avec les membranes vierges et ozonées NF270 et NF90 sont regroupées dans le tableau II-4. L'angle de contact mesuré pour la membrane NF90 vierge est de 67 ± 3°, en bon accord avec les données rapportées dans la littérature (Dischinger *et al*., 2019; Lin, 2017; Liu *et al*., 2018). La surface de la membrane NF270 s'est avérée beaucoup plus hydrophile que celle de la membrane NF90, avec un angle de contact à l'eau de 23 ± 3° (il convient de mentionner que les valeurs rapportées dans la littérature pour cette membrane sont très dispersées, allant de 10° à plus de 60° (Li *et al*., 2019; Lin, 2018, 2017; Mänttäri *et al*., 2004; Park *et al*., 2005). Après ozonation, les membranes NF270 présentent des angles de contact beaucoup plus élevés (jusqu'à 62° pour la membrane ozonée à pH7), indiquant ainsi une surface moins hydrophile. On constate que l'écart-type des mesures de l'angle de contact augmente considérablement pour les deux

membranes après ozonation (tableau II-4). Ceci est très probablement le résultat d'une dégradation hétérogène de la surface des membranes comme le montrent les images MEB (Figures III-7 et III-8). Les résultats présentés dans le Tableau III.4 supportent l'hypothèse selon laquelle une partie de la couche de PSf est apparue à la surface des membranes ozonées suite à l'élimination partielle de la couche active de PA. En effet, la littérature rapporte un angle de contact à l'eau dans la gamme 75-90° pour le PSf (Bildyukevich *et al*., 2017; Khan *etal*., 2018; Manawi *et al*., 2017; Yang *et al*., 2019).

Tableau III-4 : Angle de contact à l'eau des membranes NF 90 et NF 270 avant et après exposition à l'ozone.

NF90			**NF270**		
Membrane vierge	Membrane ozonée à pH 3	Membrane ozonée à pH 7	Membrane vierge	Membrane ozonée à pH 3	Membrane ozonée à pH 7
67 ± 3°	55 ± 7°	65 ± 9°	23 ± 3°	62 ± 13°	41 ± 5°

La Figure III-9 montre la perméabilité à l'eau pure (L_p) des membranes NP90 et NF270 avant et après traitement à l'ozone. Contrairement aux résultats obtenus pour la membrane PES NP10, une augmentation significative de la perméabilité des deux membranes PA a été mise en évidence. Cette augmentation encore plus marquée pour la membrane NF90 démontre que sa couche active a subi une dégradation plus importante que celle de la membrane NF270. Dans les deux cas, on constate que l'impact de l'ozonation sur la perméabilité hydraulique a été plus important à pH 7 qu'à pH 3. Un tel résultat traduit l'action supplémentaire des radicaux hydroxyles à pH 7 en raison de la décomposition plus rapide de l'ozone à ce pH. Après ozonation à pH7, il a été observé que la perméabilité hydraulique des membranes NF270 et NF90 augmente respectivementde∼80 % et ∼500 %. Une augmentation aussi spectaculaire de L_p confirme l'élimination partielle de la couche active des membranes TFC en polyamide conformément aux conclusions tirées des caractérisations de surface des membranes.

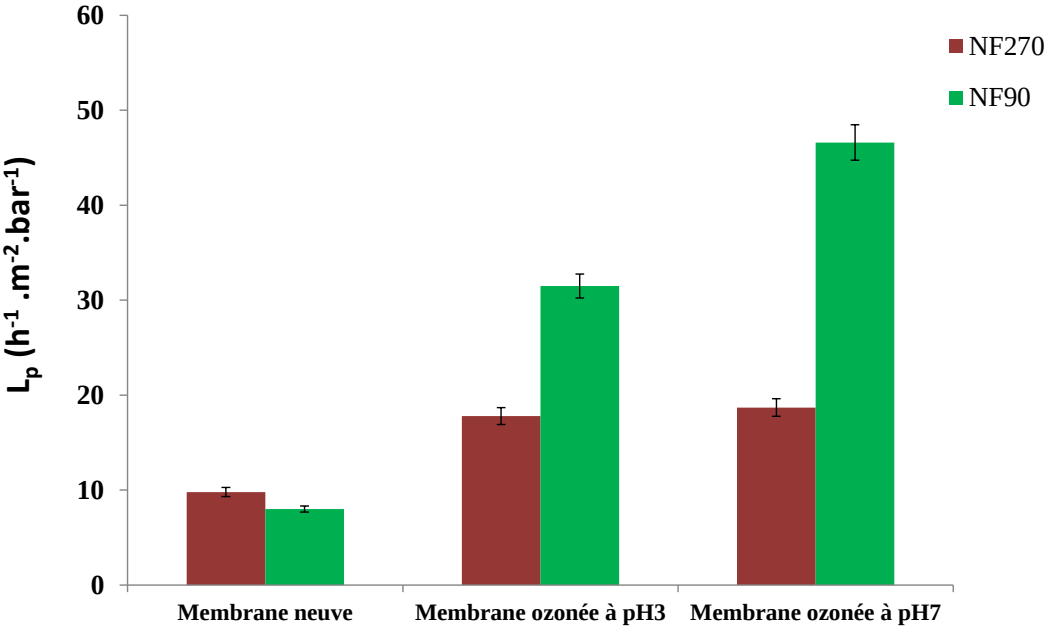


Figure III-9 : Perméabilité à l'eau pure (L_p) des membranes NF90 et NF270 avant et après l'ozonation.

III.2 Conclusion de cette étude

D'après les résultats obtenus dans les conditions d'exposition de cette étude, la membrane la plus résistante est la PES (NP010). Aucune dégradation significative du PES n'a été observée, ce qui peut s'expliquer en partie par la bonne résistance de ses cycles aromatiques protégés des attaques électrophiles grâce àla présence de groupes sulfones fortement électro-attracteurs. Cependant, le PVP utilisé comme additif (hydrophile et porogène) du PES a été fortement dégradé par l'ozone, notamment via l'ouverture du cycle pyrrolidone. Par contre, les deux membranes en PA ont été fortement dégradées après exposition à l'ozone dissous, mais à des niveaux différents en raison de la composition chimique différente de leur couche active. La membrane NF90 a été beaucoup plus fragilisée par rapport à la membrane NF 270, en raison de sa couche active plus riche en cycles aromatiques et des amines terminales moins basiques comparées à la membrane semi-aromatique NF270. La caractérisation de la surface des membranes après exposition à l'ozone a révélé l'élimination partielle de leur couche active et mis en évidence la sous-couche de polysulfone. Dans l'ensemble, la dégradation de toutes les membranes s'est montrée un peu plus prononcée à pH 7 qu'à pH 3, ce qui s'explique par le fait que l'ozone se décompose plus rapidement à pH 7, générant ainsi un plus grand nombre de radicaux libres. Ainsi, la membrane retenue principalement pour le procédé de couplage de l'ozonation et la nanofiltration est la membrane en polyéthersulfone.

Références bibliographiques

Bildyukevich, A.V., Plisko, T.V., Liubimova, A.S., Volkov, V.V., Usosky, V.V., 2017. Hydrophilization of polysulfone hollow fiber membranes via addition of polyvinylpyrrolidone to the bore fluid. J. Membr. Sci. 524, 537–549.

Criegee, R., 1975. Mechanism of Ozonolysis. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 745–752.

Dischinger, S.M., Rosenblum, J., Noble, R.D., Gin, D.L., 2019. Evaluation of a nanoporous lyotropic liquid crystal polymer membrane for the treatment of hydraulic fracturing produced water via cross-flow filtration. J. Membr. Sci. 592, 117313.

Elimelech, M., Xiaohua Zhu, Childress, A.E., Seungkwan Hong, 1997. Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. J. Membr. Sci. 127, 101–109.

Glater, J., Zachariah, M.R., McCray, S.B., McCutchan, J.W., 1983. Reverse osmosis membrane sensitivity to ozone and halogen disinfectants. Desalination 48, 1–16.

Hanafi, Y., Loulergue, P., Ababou-Girard, S., Meriadec, C., Rabiller-Baudry, M., Baddari, K., Szymczyk, A., 2016. Electrokinetic analysis of PES/PVP membranes aged by sodium hypochlorite solutions at different pH. J. Membr. Sci. 501, 24–32. 1

Hanafi, Y., Szymczyk, A., Rabiller-Baudry, M., Baddari, K., 2014. Degradation of Poly(Ether Sulfone)/Polyvinylpyrrolidone Membranes by Sodium Hypochlorite: Insight from Advanced Electrokinetic Characterizations. Environ. Sci. Technol. 48, 13419–13426.

Hassouna, F., Therias, S., Mailhot, G., Gardette, J.-L., 2009. Photooxidation of poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) in the solid state and in aqueous solution. Polym. Degrad. Stab. 94, 2257–2266.

Hoek, E.M.V., Bhattacharjee, S., Elimelech, M., 2003. Effect of Membrane Surface Roughness on Colloid−Membrane DLVO Interactions. Langmuir 19, 4836–4847.

Khan, A., Sherazi, T.A., Khan, Y., Li, S., Naqvi, S.A.R., Cui, Z., 2018. Fabrication and characterization of polysulfone/modified nanocarbon black composite antifouling ultrafiltration membranes. J. Membr. Sci. 554, 71–82.

Kourde-Hanafi, Y., Loulergue, P., Szymczyk, A., Van der Bruggen, B., Nachtnebel, M., Rabiller-Baudry, M., Audic, J.-L., Pölt, P., Baddari, K., 2017. Influence of PVP content on degradation of PES/PVP membranes: Insights from characterization of membranes with controlled composition. J. Membr. Sci. 533, 261–269.

Lau, W.-J., Ismail, A.F., 2009. Effect of SPEEK content on the morphological and electrical properties of PES/SPEEK blend nanofiltration membranes. Desalination 249, 996–1005.

Li, S., Luo, J., Hang, X., Zhao, S., Wan, Y., 2019. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by nanofiltration membranes: Rejection and fouling mechanisms. J. Membr. Sci. 582, 264–273.

Lin, Y.-L., 2018. In situ concentration-polarization-enhanced radical graft polymerization of NF270 for mitigating silica fouling and improving pharmaceutical and personal care product rejection. J. Membr. Sci. 552, 387–395.

Lin, Y.-L., 2017. Effects of organic, biological and colloidal fouling on the removal of pharmaceuticals and personal care products by nanofiltration and reverse osmosis membranes. J. Membr. Sci. 542, 342–351.

Liu, Y., Wang, X., Yang, H., Xie, Y.F., 2018. Quantifying the influence of solute-membrane interactions on adsorption and rejection of pharmaceuticals by NF/RO membranes. J. Membr. Sci. 551, 37–46.

Manawi, Y., Kochkodan, V., Mohammad, A.W., Ali Atieh, M., 2017. Arabic gum as a novel pore-forming and hydrophilic agent in polysulfone membranes. J. Membr. Sci. 529, 95–104.

Mänttäri, M., Pekuri, T., Nyström, M., 2004. NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry. J. Membr. Sci. 242, 107–116.

Park, N., Kwon, B., Kim, I., Cho, J., 2005. Biofouling potential of various NF membranes with respect to bacteria and their soluble microbial products (SMP): Characterizations, flux decline, and transport parameters. J. Membr. Sci. 258, 43–54.

Pellegrin, B., Gaudichet-Maurin, E., Causserand, C., 2013. Mechano-chemical ageing of PES/PVP ultrafiltration membranes used in drinking water production. Water Supply 13,

Prulho, R., Therias, S., Rivaton, A., Gardette, J.-L., 2013. Ageing of polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone blends in contact with bleach water. Polym. Degrad. Stab. 98, 1164–1172.

Puro, L., Mänttäri, M., Pihlajamäki, A., Nyström, M., 2006. Characterization of Modified Nanofiltration Membranes by Octanoic Acid Permeation and FTIR Analysis. Chem. Eng. Res. Des. 84, 87–96.

Rivaton, A., Gardette, J.L., 1999. Photodegradation of polyethersulfone and polysulfone. Polym. Degrad. Stab. 66, 385–403.

Rosiak, J.M., Ulański, P., 1999. Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution. Radiat. Phys. Chem. 55, 139–151.

Suave, J., José, H.J., Moreira, R.F.P.M., 2014. Degradation of Polyvinylpyrrolidone by Photocatalytic Ozonation and Evaluation of the Influence of Some Operational Parameters. Ozone Sci. Eng. 36, 560–569.

Tachibana, Y., Nogami, M., Sugiyama, Y., Ikeda, Y., 2011. Kinetic and Mechanistic Studies on Reactions of Pyrrolidone Derivatives with Ozone. Ozone Sci. Eng. 33, 470–482.

Tang, C.Y., Kwon, Y.-N., Leckie, J.O., 2009. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes II. Membrane physiochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers 15.

Thominette, F., Farnault, O., Gaudichet-Maurin, E., Machinal, C., Schrotter, J.-C., 2006. Ageing of polyethersulfone ultrafiltration membranes in hypochlorite treatment, in: Desalination (Amsterdam). Presented at the Euromembrane 2006, September 24-28, 2006, Giardini Naxos, Taormina (Messina), Italy, pp. 7–8.

Tsehaye, M.T., Wang, J., Zhu, J., Velizarov, S., Van der Bruggen, B., 2018. Development and characterization of polyethersulfone-based nanofiltration membrane with stability to hydrogen peroxide. J. Membr. Sci. 550, 462–469.

von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Res. 37, 1443–1467.

von Sonntag, C., von Gunten, U., 2012. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications. IWA Publishing.

Wienk, I.M., Meuleman, E.E.B., Borneman, Z., van den Boomgaard, Th., Smolders, C.A., 1995. Chemical treatment of membranes of a polymer blend: Mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone). J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 33, 49–54.

Yang, N., Jia, X., Wang, D., Wei, C., He, Y., Chen, L., Zhao, Y., 2019. Silibinin as a natural antioxidant for modifying polysulfone membranes to suppress hemodialysis-induced oxidative stress. J. Membr. Sci. 574, 86–99.

Zhu, X., Lu, P., Chen, W., Dong, J., 2010. Studies of UV crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone) hydrogels by FTIR, Raman and solid-state NMR spectroscopies. Polymer 51, 3054–3063.

Zou, L., Zhu, B., 2008. The synergistic effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water. J. Photochem. Photobiol. Chem. 196, 24–32.

Chapitre IV : Développement d’un procédé hybride couplant la nanofiltration et un procédé d'oxydation avancée à l'ozone dans une configuration monophasique.

Cette étude a pour but de montrer qu'il est possible de concevoir un procédé hybride, couplant un POA à base d'ozone et un procédé séparatif « la nanofiltration », pour l'élimination des MP dans une configuration monophasique, en utilisant des membranes organiques commerciales. Le choix d’une configuration monophasique permet d’éviter de mettre un gaz riche en ozone en contact avec la membrane, et potentiellement de s’affranchir de l’utilisation de membranes céramiques, plus coûteuses que les membranes organiques.

En se basant sur les résultats du chapitre précédant, nous avons retenu dans un premier temps la membrane en polyéthersulfone, qui est la plus résistante à l’ozone, pour l'évaluation de ce procédé. D’autres essais sur la membrane NF 270 ont également été effectués.

Un des points clés du procédé hybride sera la recherche d’une décomposition rapide de l’ozone, concomitante avec une formation intense de radicaux en solution, de façon à réduire la durée de vie de l’ozone en solution et potentiellement éviter que l’ozone ne diffuse jusqu’à la surface de la membrane. L’ajout de peroxyde d’hydrogène dans la solution à traiter sera ainsi évalué. Dans ce contexte, un pilote couplant les deux procédés, à savoir l’ozonation et la nanofiltration, a été conçu. Cette étude a principalement été réalisée en dopant l’eau à traiter en deethylatrazine (DEA). Ce composé est un sous-produit d’oxydation d’un pesticide couramment rencontré dans les sols et les eaux naturelles, l’atrazine. Cependant, ce sont surtout ses qualités de bon traceur de radicaux en solution qui ont dicté le choix du DEA. En effet, le DEA réagit relativement rapidement avec les radicaux hydroxyles mais très lentement avec l’ozone.

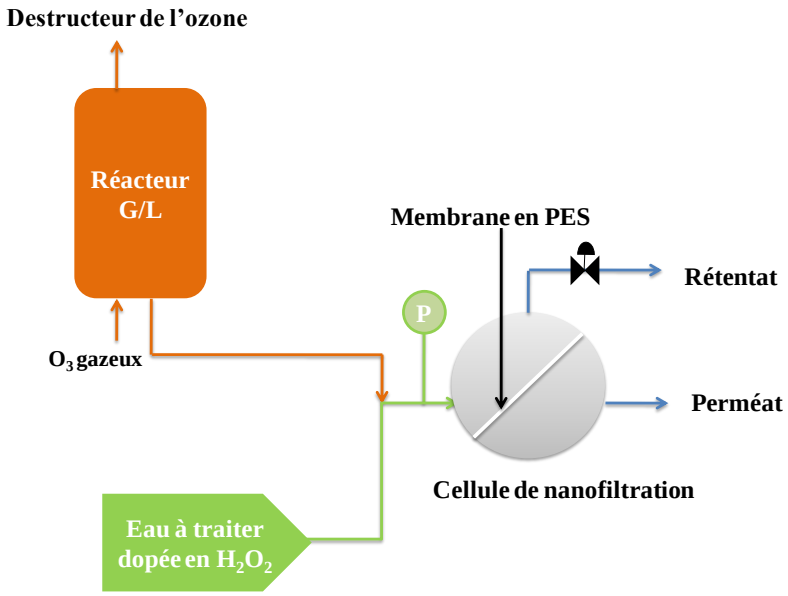
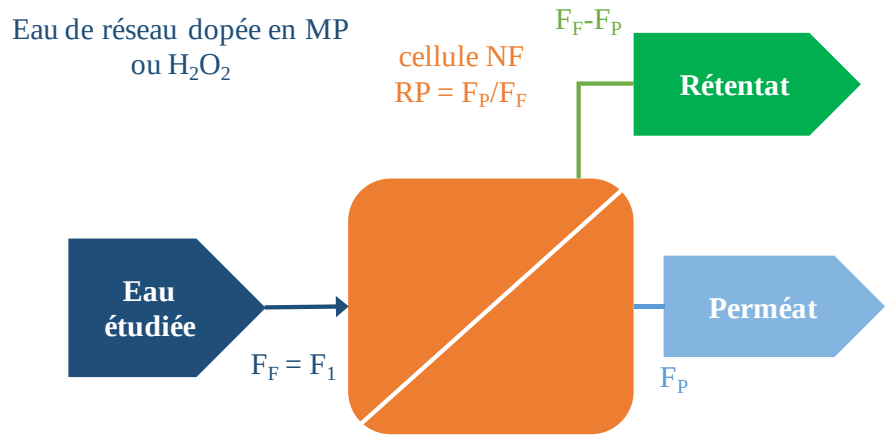
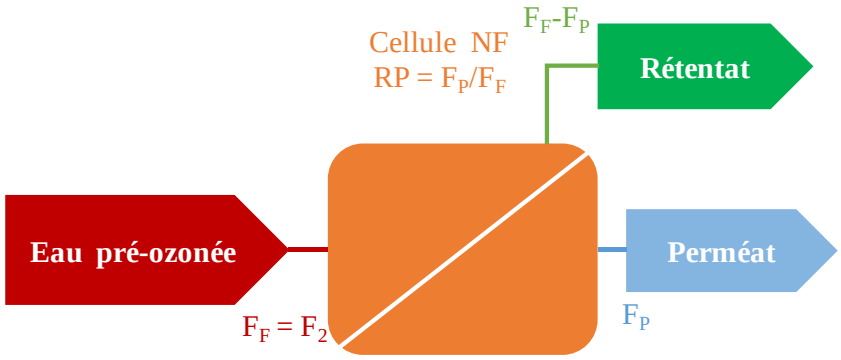


Schéma IV-1 : Représentation schématiquedu procédé développé intégrant NF/O_3.

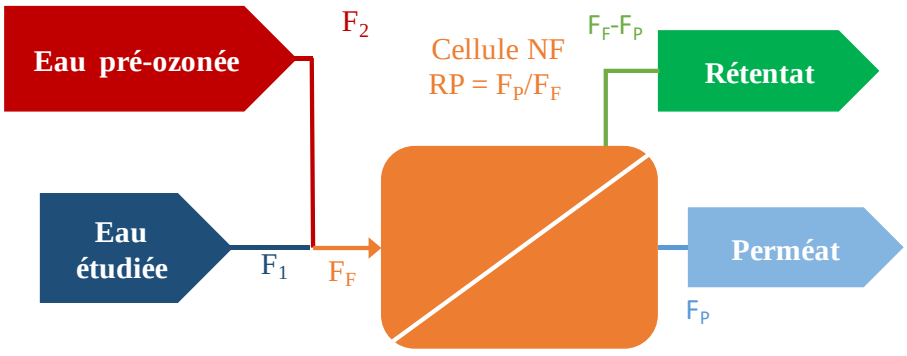
Avant l'évaluation de la HONF (procédé hybride O_3/NF) sans (partie IV.3) et avec H_2O_2 (Parties IV.4 et IV.5), des expériences classiques de nanofiltration des MP et du H_2O_2 (SchémaIV2 (a)) ont été effectuées pour déterminer la performance de rejet dans une configuration non réactive (Partie IV.1). La nanofiltration de la solution aqueuse pré-ozonée (Schéma IV.2(b)) seule est considérée séparément (Partie IV.2) en raison de l'auto-décomposition de l'ozone.



(a) Nanofiltration seule



(b) Nanofiltration de la solution pré-ozonée



(c) Procédé hybride NF/O_3

Schéma IV-2 : Description des différentes configurations étudiées.

IV.1 Performance de la nanofiltration seule pour le rejet des micropolluants et du peroxyde d'hydrogène

IV.1.1 Rétention des micropolluants

Dans cette partie, la rétention des MPs : DEA, CBZ et SMX par filtration seule (c'est-à-dire sans oxydation) a été effectuée en utilisant les configurations tangentielle et frontale (Tableau IV-1) avec la membrane PES. La perméabilité de la membrane et le taux de rejet sont restés constants pendant chaque expérience, ce qui montre que l'eau utilisée, l'eau du réseau de la ville de Rennes, a une faible capacité de colmatage de la membrane.

Tableau IV-1 : Nanofiltration de H_2O_2, DEA, CBZ, SMX dans de l'eau du réseau en utilisant la membrane PES (schéma (IV-2 (a)). Conditions expérimentales : PTM = 5 bar, Temps de filtration = 3 h, T = 19.5 ± 0.5°C, membrane neuve de PES.

Composé	Config.	F_F	RP	$C_{i,F}$	R_j	L_p
		L h^{-1}		mg L^{-1}		L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}
H_2O_2	Tangentielle	625	20,5 ± 1,0 %	4,59	3,40 ± 0,06 %	9,2± 0,3
DEA	Tangentielle	578	20,3 ± 0,7 %	0,204	13,0 ± 0,4 %	8,4± 0,1
DEA	Frontale	121		0,194	8,7 ± 0,4 %	8,6± 0,1
DEA	Tangentielle	555	20.0 ± 0,8 %	11,8	9,2 ± 0,1 %	7,9± 0,1
DEA	Frontale	115		13,9	5,3 ± 0,1 %	8,2± 0,1
CBZ	Tangentielle	521	22,3 ± 0,8 %	0,195	19,0 ± 0,6 %	8,3± 0,2
CBZ	Frontale	118		0,195	18,1 ± 0.9 %	8,4± 0,2
SMX	Tangentielle	542	19,8 ± 0,4 %	0,207	20,6 ± 0,4 %	7,7± 0,1
SMX	Frontale	107		0,207	18,0 ± 0,7 %	7,6± 0,4

En NF, le rejet des solutés par la membrane résulte de l'interaction complexe entre les effets stériques et les effets électrostatiques (Bellona*et al*.,2004). D'une part, compte tenu de la masse molaire des solutés sélectionnés dans cette étude (entre 187,6 (DEA) et 253,3 (SMX) $g.mol^{-1}$) et du seuil de coupure de la membrane (1000-1200 $g.mol^{-1}$), un faible rejet stérique dessolutés est attendu. D'autre part, le DEA et le SMX (Tableau II-3 chapitre II) sont chargés négativement au pH considéré pour ces tests de filtration. En raison de la forte répulsion électrostatique entre le composé chargé négativement et la membrane NP10 (avec un potentiel zêta négatif sur toute la gamme de pH)ceci pourrait contribuer à augmenter leur rejet (Liu *etal*., 2018; Yoon *et al*., 2007). La carbamazépine est hydrophobe et non ionisée à pH ~7, le principal mécanisme de rejet pourrait être l'encombrement stérique (Xu *et al*., 2019).

Cependant, d'après le tableau IV-1, on constate que l'élimination des MP par la membrane seule est faible quelle que soit la molécule considérée (3-20%), ce qui suggère la prédominance du transfert convectif à travers la membrane par rapport aux répulsions électrostatiques dans les conditions testées. Il convient de souligner qu'aucune adsorption de soluté n'a été détectée à la surface de la membrane par ATR-FTIR, ce qui n'est pas surprenant en raison de la faible concentration en soluté des solutions d'alimentation (Figures IV-1)

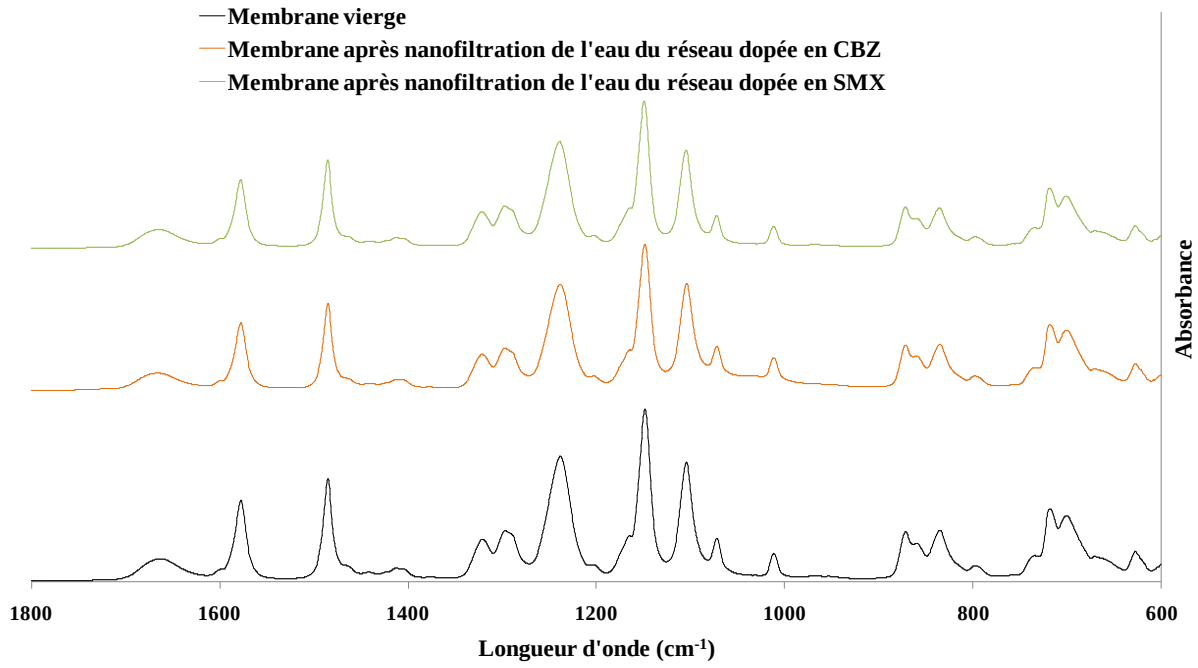


Figure IV-1 : Spectres ATR-FTIR des membranes NP10 en PES (membranes vierges et membranes après nanofiltration de l'eau du réseau dopée en CBZ ou en SMX).

On peut également observer que le rejet des solutés est plus élevé en mode tangentiel par rapport au mode frontal (Tableau IV-1). Pendant la filtration, les solutés rejetés ont tendance à s'accumuler au niveau de la couche limite membrane/fluide (phénomène de "polarisation de la concentration") et sont donc susceptibles d'être transférés par diffusion à travers la membrane(Liu *et al*., 2018). En mode tangentiel, le phénomène de polarisation de la concentration est réduit par rapport au mode frontal en raison de l'existence d'une vitesse tangentielle cisaillant les molécules retenues à la surface de la membrane et réduisant ainsi le risque de transfert diffusif à travers la membrane. Le même phénomène est responsable du meilleur rejet observé pour la solution dopée en DEA moins concentrée (0,204 ppm) par rapport à la solution plus concentrée (11,8 ppm). Ainsi, à une concentration plus élevée, plus

de composés sont accumulés dans la couche de polarisation, ce qui tend à favoriser le transfert diffusif.

IV.1.2 Rétention du peroxyde d'hydrogène

Le rejet du H_2O_2 par la membrane PES a également été évalué sans ozone en utilisant la configuration tangentielle et de l'eau du réseau (Schéma IV-2 (a)). Le taux de rejet de H_2O_2 était presque négligeable (3,4 %) en raison de son faible poids moléculaire. La perméabilité de la membrane et le taux de rejet sont également restés constants dans le temps.

Afin d'évaluer l'effet d'une faible concentration enH_2O_2 sur la stabilité de la membrane, les membranes ont été caractérisées par ATR-FTIR. Aucune modification significative de la chimie de surface de la membrane n'a été observée entre les membranes vierges et les membranes exposées au H_2O_2 (Figures IV-2).

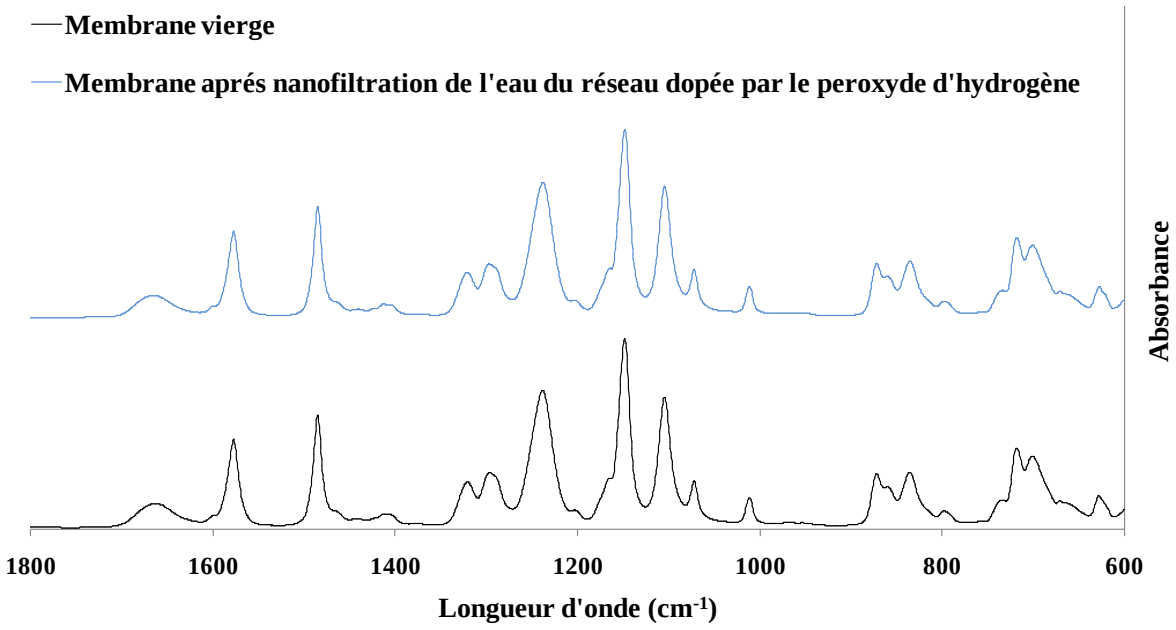


Figure IV-2 : Spectres ATR-FTIR des membranes NP10 en PES (membranes vierges et membranes après nanofiltration de l'eau du réseau dopée en H_2O_2).

Les résultats de l'ATR-FTIR indiquent une bonne stabilité de la membrane PES/PVP lors de la filtration d'eau du réseau dopée au H_2O_2, avec l'absence de formation d'une nouvelle bande à 1030 cm^{-1}, qui résulterait du clivage de la chaîne PES, et la conservation de la bande relative à la PVP située à 1670 cm^{-1}. Ces résultats sont en accord avec ceux de Li *et al*, 2019 qui ont étudié la stabilité de la membrane PES exposée au H_2O_2 à pH 9 et pH 11 à une

concentration de 5000 mg/L pendant 100 heures. Aucune diminution de l'intensité de la bande à 1668 cm^{-1}, ni d'apparition de nouveaux pics à 1772, 1700 et 1032 cm^{-1}, ont été observés pour la membrane vieillie au H_2O_2. Ils ont constaté que le vieillissement au H_2O_2 à pH 9 et pH 11 a seulement entraîné une légère augmentation de la perméabilité de la membrane, ce qui suggère que la structure des pores de la membrane n'a pas été modifiée de manière significative dans ces conditions alcalines et oxydantes (Li *et al*., 2019). D'autre part, Tsehaye *et al*, ont rapporté que le vieillissement de la PES avec H_2O_2 pendant 45 jours (à 1% pendant 45 jours et à 5% pendant 30 jours) pourrait faciliter la conversion des groupes sulfones (SO_2) en groupes sulfonates chargés négativement, comme cela est le cas avec le chlore. Cependant, cette hypothèse est basée sur la littérature relative à l'exposition des membranes PES à l'hypochlorite de sodium et n'est soutenue par aucune analyse de la chimie de surface des matériaux (Tsehaye *et al.*, 2018).

IV.2 Nanofiltration de la solution pré-ozonée

La filtration de l'eau pré-ozonée préparée avec de l'eau du réseau, sans mélange avec la solution à traiter dans la configuration tangentielle a été étudiée (Schéma IV2 (b)).

Compte tenu de l'échelle du débitmètre FI-2 (Figure II-4), il n'a pas été possible de mettre en place en débit d'alimentation de l'ordre de 600 ml/h comme dans les autres manipulations de filtration. Toutefois, cela ne s'est pas montré préjudiciable pour tirer des conclusions.

La figure (IV-3) représente l'abattement de l'ozone dans le perméat et le rétentat après nanofiltration d'une solution pré-ozonée

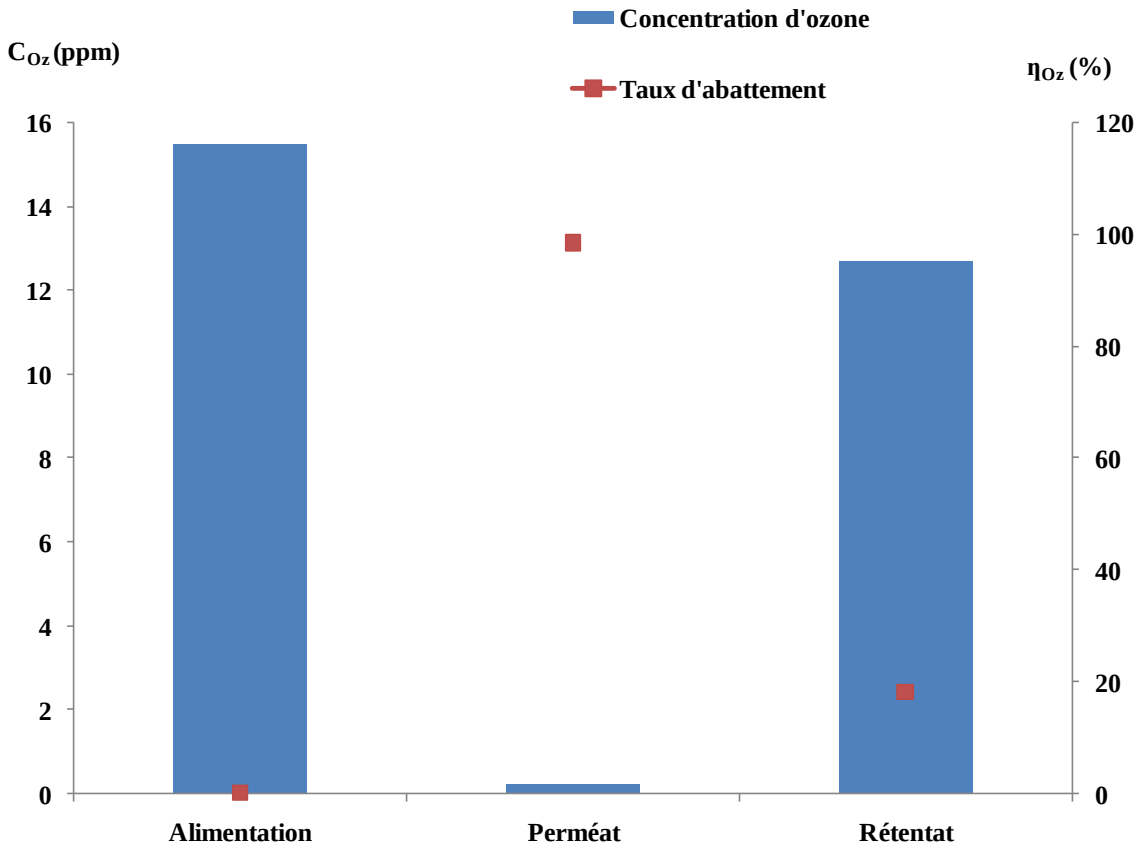


Figure IV-3 : Variation de la concentration en ozone et de l'abattement en ozone entre l'alimentation, le perméat et le rétentat dans le cas de la filtration de l'eau du réseau pré-ozonée. Conditions expérimentales : PTM = 5 bar, F_F = 240 mL .h^{-1}, RP = 43%, durée de filtration = 1 h, T = 19.5 ± 0.5°C.

La concentration d'ozone dans le rétentat était inférieure de 18% à la concentration dans l'alimentation. Vu le faible temps de séjour du liquide dans le rétentat (environ 11 s dans ce cas), cette décomposition de l'ozone ne peut pas être attribuée uniquement à l'auto-décomposition de l'ozone dans l'eau de réseau (Figure 1-6 annexe 1).La décomposition de l'ozone pourrait ainsi être accélérée par des réactions avec la surface de la membrane, notamment avec la PVP, particulièrement sensible à l'ozone (Chapitre III).

Par ailleurs, les résultats montrent que la concentration d'ozone était négligeable dans le perméat. Avec un poids moléculaire bien inférieur au MWCO de la membrane PES, ce résultat ne peut pas être attribué à un rejet stérique et souligne que la décomposition complète de l'O_3 résulte de réactions à l'intérieur des pores de la membrane conduisant à la génération de radicaux potentiellement libres ou de surface.

Cette observation est renforcée par le fait qu'au cours des expériences, la PTM et le débit du perméat ont respectivement diminué et augmenté rapidement après quelques minutes de fonctionnement. Il est à noter que la dégradation de la membrane était trop rapide pour permettre de suivre ces variations. La réaction potentielle d'O_3 avec l'additif PVP a été confirmée par ATR-FTIR (Figure IV-4) avec unediminution de l'intensité et un élargissement notablede la bande à 1670 cm^{-1}.

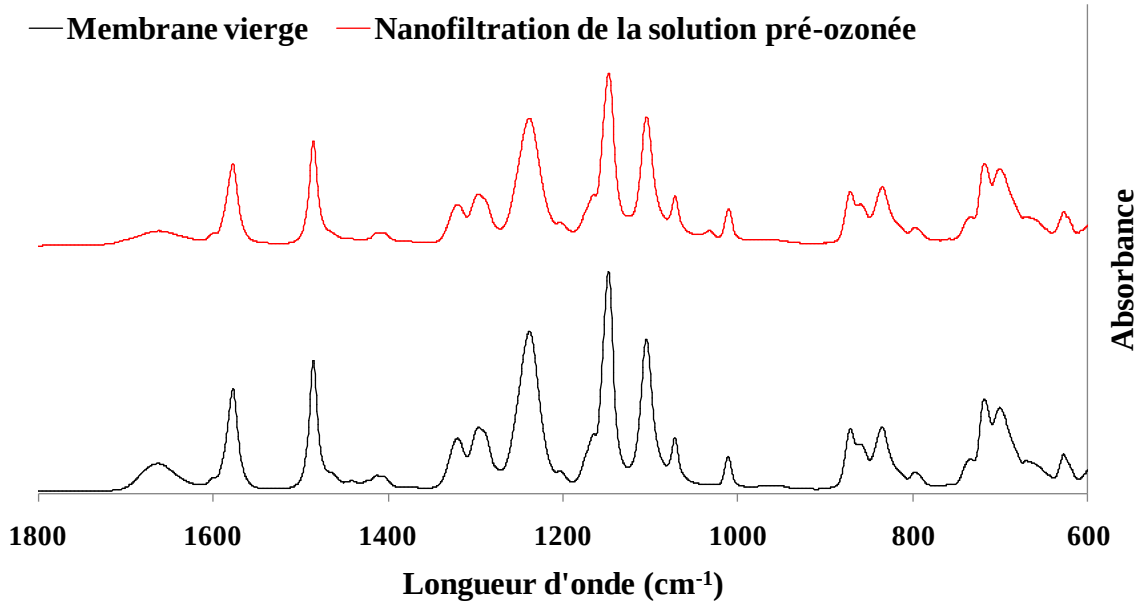


Figure IV-4 : Spectres ATR-FTIR des membranes NP10 en PES (membranes vierges et membranes après nanofiltration de la solution pré-ozonée).

De plus, la nouvelle bande apparaissant à 1035 cm^{-1} peut être attribuée soit à la formation d'acides sulfoniques forts résultant de la scission de la chaîne PES, soit à la formation de groupes phénoliques (hydroxylation des cycles aromatiques PES) (Chapitre III partie1).

Ainsi, la filtration de la solution aqueuse pré-ozonée a confirmé la faible compatibilité des membranes polymériques avec l'ozone et la nécessité de limiter le transfert de l'ozone dissous vers la surface de la membrane. Les parties IV.3 à IV.5 sont dédiées au HONF avec la configuration monophasique développée (Schéma IV- 2(c)), dans laquelle une décomposition rapide de l'ozone est attendue juste après le mélange de l'eau étudiée avec la solution pré-ozonée, ce qui devrait atténuer la diffusion de l'ozone vers la surface de la membrane.

IV.3 Le procédé hybride monophasique non dopé au H_2O_2

Le procédé hybride monophasique (mélange d'une solution pré-ozonée avec l'eau à traiter à l'entrée de la cellule membranaire) a d'abord été évalué sans ajout de H_2O_2 (Schéma IV-2 (c)). Au cours de cette expérience, la perméabilité a augmenté avec le temps (Tableau IV-2), passant de 9,9 à 12,9 L. $h^{-1}.m^{-2}$ bar^{-1} en moins de 30 min, prouvant qu'avec cette configuration, la membrane a malgré tout été altérée par la réaction avec O_3 et/ou les radicaux formés lors de la décomposition de l'ozone. Cela montre que, même si une décomposition rapide de l'ozone était attendue après le point de mélange en raison de réactions rapides avec certaines fractions de la matière organique naturelle et certains anions inorganiques (Buffle *et al.*, 2006 ; Biard *et al*.,2018 ; Buffle *et al*.,2006),une quantité significative d'ozone a pu malgré toutdiffuserà la surface de la membrane et pénétrer dans les pores de la membrane. Aucun résiduel d'ozone dissous n'a été détecté dans le perméat (Figure IV-5 (a)). De plus, l'augmentation de la perméabilité a été plus lente que dans la section IV.2, dans laquelle seule une solution pré-ozonée a été filtrée. Ces deux caractéristiques démontrent que le mélange entre la solution pré-ozonée et l'eau étudiée a permis de diminuer l'exposition à l'ozone dissous ($\int C_{oz}dt$, défini Tableau II-2 chapitre II), et donc de diminuer la concentration d'ozone dissous à la surface de la membrane.

Des rendements globaux d'élimination de l'ozone et du DEA de 82 et 47%, respectivement, ont été mesurés (Figure IV-5 (a) et (b)). Plus précisément, dans le perméat, le rendement d'élimination du DEA était égal à 26%. Ce résultat est en accord avec le fait que la membrane NP10 a un MWCO élevé (Partie 1 chapitre IV). Par conséquent, la variation des concentrations de l'ozone et du DEA entre l'alimentation, le perméat et le rétentat est principalement régie par des réactions d'oxydation et non par le rejet par la membrane.

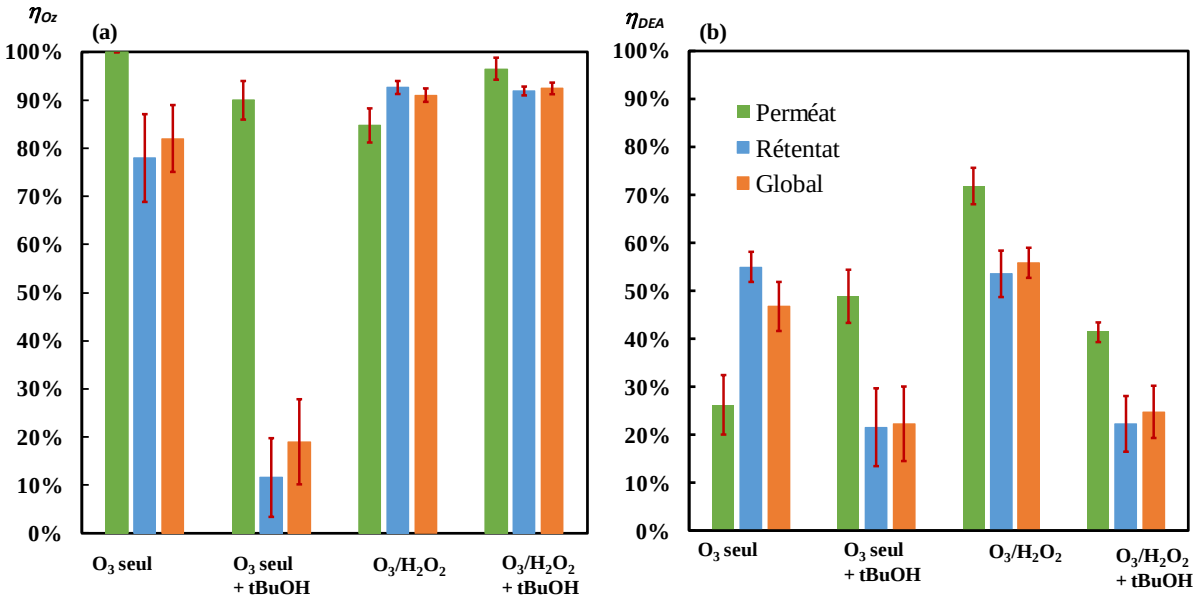


Figure IV-5 : Comparaison des efficacités d'élimination de l'ozone (a) et du DEA (b) (dans le perméat (vert), dans le rétentat (bleu) et globalement (orange)) en utilisant la nanofiltration hybride à l'ozone pour l'eau du réseau avec O_3 seul, O_3 seul + tBuOH (0,01M), avec O_3/H_2O_2 et avec O_3/H_2O_2 + tBuOH (0,01M).

Le R_{ct} (défini Tableau II-5, chapitre 2), qui représente le rapport entre l'exposition aux radicaux hydroxyles et l'exposition à l'ozone (Elovitz and von Gunten, 1999), a été estimé dans le rétentat en considérant que le rejet du DEA était négligeable avec la membrane en PES ce qui implique que l'abattement observé est principalement dû à l'oxydation (Figure IV-6 (a) et (b) et Tableau IV-2). Ainsi, sa valeur était particulièrement élevée ($2{,}1\times10^{-6}$), environ deux ordres de grandeur plus élevés qu'avec d'autres POA traditionnels fonctionnant avec de l'ozone (Acero and Gunten, 2000; Elovitz *et al.*, 2000; Elovitz and von Gunten, 1999; Rosenfeldt *et al.*, 2006), montrant que la décomposition rapide de l'ozone observée à un faible temps de réaction de quelques secondes est combinée à une génération de radicaux particulièrement élevée. Cette valeur de R_{ct} est même supérieure d'un ou deux ordres de grandeur aux valeurs rapportées par Biard *et al*, en utilisant une configuration monophasique similaire dans un réacteur tubulaire mais sans membrane (Biard *et al.*, 2018). L'augmentation de la valeur du R_{ct} observée pendant la HONF pourrait être due à des réactions d'oxydation supplémentaires entre l'ozone et la surface de la membrane (par exemple avec l'additif PVP) et/ou avec la MON concentrée dans la couche limite à la surface de la membrane conduisant à la formation de nombreux radicaux.

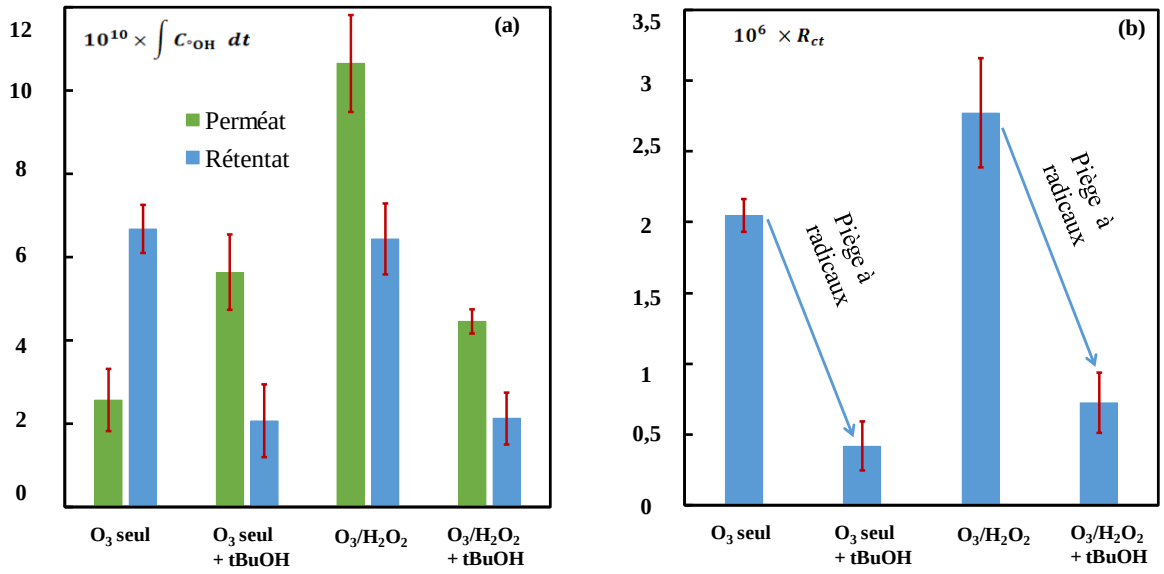


Figure IV-6 : Comparaison de l'exposition aux radicaux°OH (a) et du R_{ct} (b) (dans le perméat (vert) et dans le rétentat (bleu)) en utilisant la nanofiltration hybride à l'ozone pour l'eau du réseau avec O_3 seul, O_3 seul + tBuOH (0,01M), avec O_3/H_2O_2 et avec O_3/H_2O_2 + tBuOH (0,01M).

Tableau IV-2 : HONF de l'eau du réseaunon dopée par H_2O_2 (F_F=660 mL h^{-1}, F_2/F_F≈ 0,22, $C_{oz,F}$≈ 2,5 ppm, $C_{DEA,F}$ ≈ 0,15 ppm)(membrane PES NP10)

MP	Unités	DEA	DEA + tBuOH (0,01 M)
RP	%	20 ± 3	12,2 ± 0,7
$\eta_{Oz,P}$	%	100	90 ± 4
$\eta_{DEA,P}$	%	26 ± 6	49 ± 6
L_p	L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}	Augmente en fonction du *t*	7,0 ± 0,5
$\{\int C_{\circ OH} dt\}_P$	mol L^{-1} s	(2,6 ± 0,7) x 10^{-10}	(5,6 ± 0,9) x 10^{-10}
$\eta_{Oz,R}$	%	78 ± 9	12 ± 8
$\eta_{DEA,R}$	%	55 ± 3	22 ± 8
$\{\int C_{\circ OH} dt\}_R$	mol L^{-1} s	(6,7 ± 0,6) x 10^{-10}	(2,1 ± 0,9) x 10^{-10}
R_{ct}		(2,1 ± 0,1) x 10^{-6}	(0,4 ± 0,2) x 10^{-6}
$\eta_{Oz,O}$	%	82 ± 7	19 ± 9
$\eta_{DEA,O}$	%	47 ± 5	22 ± 8

La HONF de l'eau du réseau a été répétée avec l'ajout de tert-butanol (t-BuOH), un piège à radicaux (Acero and Gunten, 2000; Yong and Lin, 2012), introduit en excès à une concentration de 0,01 M (tableau IV-2). D'une part, les rendements d'abattement dans le rétentat du DEA (passant de 55 à 22%) et d'O_3 (passant de 78 à 12%) ont été significativement plus faibles dans cette expérience par rapport à l'expérience de référence sans piège à radicaux. Cela confirme que la décomposition de l'ozone et la vitesse de génération des radicaux ont été ralentis grâce au piège à radicaux, et que des radicaux libres sont principalement impliqués de ce côté de la membrane sans tBuOH.

Néanmoins, la valeur du R_{ct} est restée élevée dans le rétentat (environ 4×10^{-7}), ce qui est peu probable avec l'ajout d'un piègeàradicaux libres (Yong *et al.*,2012), confirmant que des réactions de l'ozone avec la surface de la membrane du côté du rétentat pourraient également être impliquées, conduisant probablement à la génération de radicaux de surface. Il convient de souligner que plus la durée de vie de l'ozone en solution sera diminuée, moins ces réactions avec la membrane seront significatives.

D'autre part, l'abattement du DEA dans le perméat (49%) au cours de cette expérience a été plus élevé que pour l'expérience de référence (figure IV-5(b)). Le η_{Oz} a été encore très élevé (environ 90%). Ces deux caractéristiques confirment que d'autres radicaux, probablement des radicaux de surface non piégés par le tBuOH, générés par la réaction d'O_3 avec la membrane (Partie IV-2), pourraient également être impliqués dans les pores de la membrane.

De manière surprenante, au cours de cette expérience avec tBuOH, aucune évolution significative de la perméabilité n'a été observée après 2 h d'expériences, démontrant que la membrane, même si elle est impliquée dans des réactions chimiques, n'est pas altérée de manière significative en présence de t-BuOH. Une explication possible est que les réactions impliquées dans ce cas pourraient être non destructives (action catalytique) alors que les radicaux libres générés dans le liquide pourraient être capables d'endommager sévèrement la membrane.

Quoi qu'il en soit, en raison de la dégradation rapide de la membrane observée sans H_2O_2, cette configuration n'a pas été réexploitée pour le reste de l'étude.

IV.4 Procédé hybride monophasique avec dopage en H_2O_2 lors de la filtration de l'eau du réseau

IV.4.1 Application à l'eau du réseau dopée en DEA

En accord avec l'étude de Biard *et al*, un ratio équimolaire de peroxyde d'hydrogène et d'ozone ($C_{HP,F}/C_{oz,F} \approx 1$) a été ciblé au point de mélange pour le procédé hybride monophasique(Schéma IV-2 (c)).Ce rapport est optimal pour accélérer la décomposition de l'ozone et la génération de radicaux tout en limitant en même temps la dose d'H_2O_2 nécessaire (Biard et al., 2018). Le ratio global de consommation de H_2O_2 par rapport à O_3 ($\Delta C_{HP}/\Delta C_{Oz}$) reste dans la fourchette attendue (Biard *et al*., 2018), proche de 0,5 mol.mol^{-1} (Tableau IV-3).

Contrairement à l'expérience sans H_2O_2 (partie IV-3), aucune variation significative de la perméabilité de la membrane n'a été observée au cours du temps, même si un léger élargissement et une diminution de l'intensité de la bande relative à la PVP (1668 cm^{-1}) ont été remarqués (Figure IV-7).

L'abattement global de l'ozone a été de91% en présence d'H_2O_2 (Figure IV-5 (a)). Ainsi, comme prévu, l'addition de H_2O_2 a amélioré l'initiation de la décomposition de l'ozone dans le liquide avant l'entrée dans la cellule de la membrane (Staehelin and Hoigne, 1982),permettant de diminuer l'exposition à l'ozone dissous ($\int C_{oz}dt$) (Bourgin *et al*., 2017)**,**ce qui devrait être avantageux pour limiter la diffusion de l'ozone à la surface de la membrane. Cette amélioration de la vitesse de décomposition de l'ozone est concomitante avec un rendement global d'élimination du DEAde 56%, plus élevé que sans H_2O_2, ce qui est prometteur si l'on considère que le DEA a également une constante de vitesse de réaction avec les radicaux hydroxyles plutôt faible de $1{,}2\times10^{9}$ L mol^{-1} s^{-1} en comparaison avec de nombreux autres micropolluants (Buxton *et al*., 1988; Yang *et al*., 2016) (Figure IV-5 (b)). Il est également intéressant de noter que ce rendement d'élimination a été obtenu malgré le MWCO relativement élevée de la membrane considérée ici (1000 - 1200 Da) par rapport au poids moléculaire du DEA (187,6 $g.mol^{-1}$).

Plus précisément, dans le rétentat, les rendements d'élimination ne sont pas significativement différents avec et sans H_2O_2 (Figure IV-5 (b)), ce qui met en évidence des expositions aux radicaux hydroxyles similaires (Figure IV-6(a)). Néanmoins, en raison d'une exposition à l'ozone plus faible, la valeur du R_{ct} dans le rétentat (Figure IV-6(b)) a été particulièrement élevée ($2{,}8\times10^{-6}$), et a augmenté de 33 % par rapport à l'expérience sans H_2O_2. Cela confirme qu'en utilisant le procédé peroxone, la plupart de l'ozone pourrait être décomposé avant d'entrer en contact avec la membrane, ce qui pourrait être responsable de la principale génération de radicaux libres en solution. Au contraire, en utilisant seulement de l'ozone, une partie significative de l'O_3 pourrait être capable d'atteindre la surface de la membrane pour former des radicaux de surface, conduisant à une performance d'oxydation similaire mais aussi à une dégradation préjudiciable de la membrane (Partie IV.3).

Dans le perméat, le rendement d'élimination du DEA a été encore meilleur (72%) que dans le rétentat. Cela pourrait être dû à des réactions de l'ozone résiduel dissous dans les pores avec H_2O_2 ou avec la surface de la membrane. Quoi qu'il en soit, cela n'a pas conduit à une dégradation significative de la membrane car la perméabilité est restée constante pendant l'expérience. Ainsi, une exposition aux °OH d'environ un ordre de grandeur plus élevée que sans H_2O_2 a été mesurée (Figure IV-6 (a) et Tableaux IV-2 et IV-3). Cette valeur ne doit pas être considérée comme une estimation réelle de l'exposition à °OH mais plutôt comme une

évaluation indirecte de la dégradation du MP dans le perméat car d'autres types de radicaux pourraient être impliqués en raison de la membrane.

L'ajout d'un piège à radicaux (tBuOH) dans l'eau à traiter n'a pas influencé la décomposition de l'ozone de manière significative (Figure IV-5(a)) en raison du fait que l'O_3 réagit principalement avec H_2O_2 dans l'eau de réseau. Néanmoins, la génération de radicaux libres a été clairement inhibée, avec une diminution du rendement d'élimination du DEA (Figure IV-5(b)), de l'exposition aux radicaux °OH et du R_{ct} (Figure IV-6). Cela confirme la prédominance de la voie d'oxydation par des radicaux libres hydroxyles en utilisant le procédé peroxone. Néanmoins, le R_{ct} était toujours de l'ordre de grandeur de 10^{-7} montrant que des radicaux de surface supplémentaires capables de réagir avec le DEA étaient néanmoins également impliqués dans ce cas particulier.

Les analyses ATR-FTIR (Figure IV-7) des membranes après HONF de l'eau du réseau dopée avec H_2O_2 ont montré un léger élargissement et une diminution de l'intensité de la bande PVP, avec l'apparition d'un petit épaulement à 1700 cm^{-1} attribué à la formation de succinimides produits par un mécanisme radicalaire résultant de la décomposition de l'ozone. Toutefois, comme précisé précédemment, cette légère altération n'a pas mené à une variation des performances significatives au cours du temps à l'échelle de temps de l'expérience.

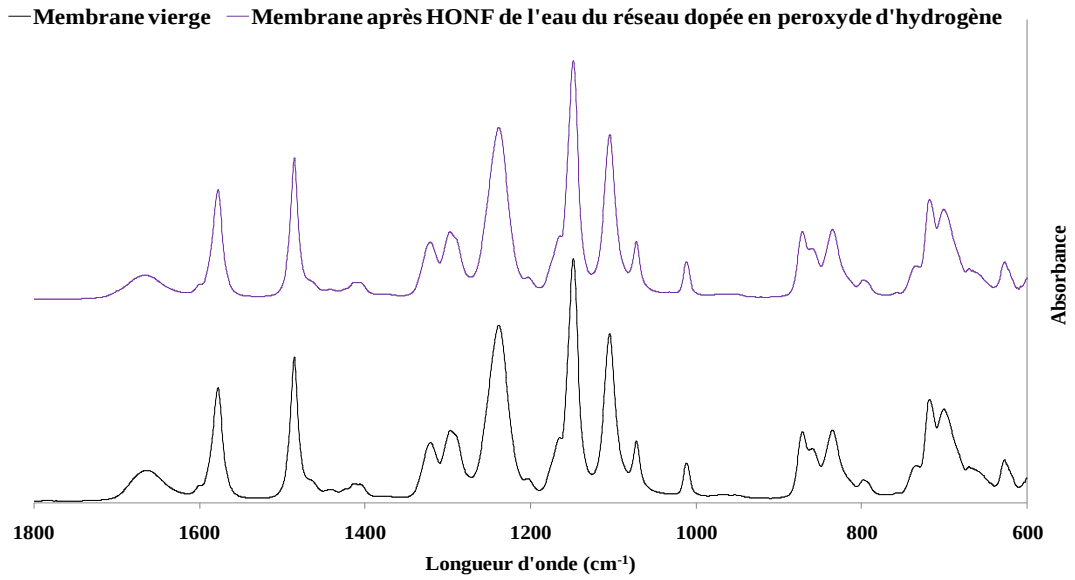


Figure IV-7 : Spectres ATR-FTIR de la membrane NP10 en PES (membrane vierge et après nanofiltration de l'eau du réseau dopée en peroxyde d'hydrogène).

Tableau IV-3: Elimination des MP dans l'eau du réseau dopée en H_2O_2 par le procédé hybride monophasique NF/O_3 (F_F = 660 mL h^{-1}, $F_2/F_F \approx$ 0,22, $C_{oz,F} \approx$ 2,5 ppm, $C_{DEA,F} \approx$ 0,15 ppm, temps d'expérience 3,5 h, PTM = 4,2 bar)

MP	Unités	DEA	DEA + tBuOH (0,01 M)	CBZ	SMX
$C_{HP,F}/C_{Oz,F}$	mol mol^{-1}	1,56	1,39	0,84	1,18
RP	%	17,9 ± 0,9	21 ± 1	10,0 ± 0,6	20 ± 1
$\eta_{Oz,P}$	%	85 ± 4	97 ± 2	86 ± 2	94 ± 1
$\eta_{MP,P}$	%	72 ± 4	41 ± 2	> 90%	> 95%
$\left\{\frac{\Delta C_{HP}}{C\Delta C_{Oz}}\right\}_P$	mol mol^{-1}	0,81 ± 0,09	0,59 ± 0,08	0,42 ± 0,03	0,61 ± 0,03
L_p	L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}	10,3± 0,7	12,6± 0,4	4,8± 0,4	11,0± 0,7
$\{\int C_{\circ OH} dt\}_P$	mol L^{-1} s	$(1,1 \pm 0,1)\times10^{-9}$	$(4,5 \pm 0,3)\times10^{-10}$		
$\eta_{Oz,R}$	%	93 ± 2	92 ± 1	93 ± 3	96 ± 2
$\eta_{MP,R}$	%	54 ± 5	22 ± 6	> 90%	> 95%
$\left\{\frac{\Delta C_{HP}}{C\Delta C_{Oz}}\right\}_R$	mol mol^{-1}	0,64 ± 0,04	0,6 ± 0,2	0,33 ± 0,01	0,54 ± 0,04
$\{\int C_{\circ OH} dt\}_R$	mol L^{-1} s	$(6,4 \pm 0,9)\times10^{-10}$	$(2,1 \pm 0,6)\times10^{-10}$		
R_{ct}		$(2,8 \pm 0,4)\times10^{-6}$	$(0,7 \pm 0,2)\times10^{-6}$		
$\eta_{Oz,O}$	%	91 ± 2	92 ± 2	92 ± 3	96 ± 1
$\eta_{MP,O}$	%	56 ± 3	25 ± 6	> 90%	> 95%
$\left\{\frac{\Delta C_{HP}}{C\Delta C_{Oz}}\right\}_O$	mol mol^{-1}	0,64 ± 0,4	0,6 ± 0,1	0,36 ± 0,02	0,57 ± 0,03

IV.4.2 Application à deux produits pharmaceutiques

Le DEA a une constante de vitesse de réaction très faible avec l'ozone (Tableau II-3, chapitre II). Ainsi, sa dégradation implique principalement des radicaux °OHet non l'ozone moléculaire. Néanmoins, de nombreux micropolluants sont des espèces riches en électrons et ont des constantes de vitesse de réaction plus élevées avec l'O_3, en particulier de nombreux produits pharmaceutiques (Huber *et al*., 2003) comme le SMX et le CBZ (Tableau IV-1), ce qui signifie qu'ils sont principalement oxydés par l'ozone moléculaire, et non par les radicaux hydroxyles (Bourgin *et al*., 2017).

Néanmoins, même si l'ajout de H_2O_2 permet de diminuer d'une manière spectaculaire l'exposition à l'ozone en diminuant sa durée de vie, ces deux composés sont bien dégradés, avec des concentrations dans le perméat et le rétentat inférieures aux limites de détection, ce qui conduit à des abattements > à 90 et 95% pour la CBZ et SMX respectivement. Comme prévu, la décomposition de l'ozone n'est pas affectée par la nature des micropolluants ajoutés dans l'eau (Tableaux IV-3), mais devrait dépendre uniquement de la nature de l'eau et de la dose de peroxyde d'hydrogène (Biard *et al*., 2018)**.**

IV.5 Influence de la matrice d'eau : application à l'eau de la rivière Vilaine

L'eau du réseau utilisée précédemment est caractérisée par une faible concentration en matière organique et un faible potentiel d'encrassement des membranes. Dans cette partie, une eau de la rivière« La Vilaine », caractérisée par un potentiel d'encrassement élevé, a été considérée.

La Figure IV-8 (a) permet de comparer la variation des perméabilités en fonction du tempsdes membranes PES dans l'eau de rivière lors d'une nanofiltration simple et lors d'une HONF avec ajout de H_2O_2 (Tableau IV-4).

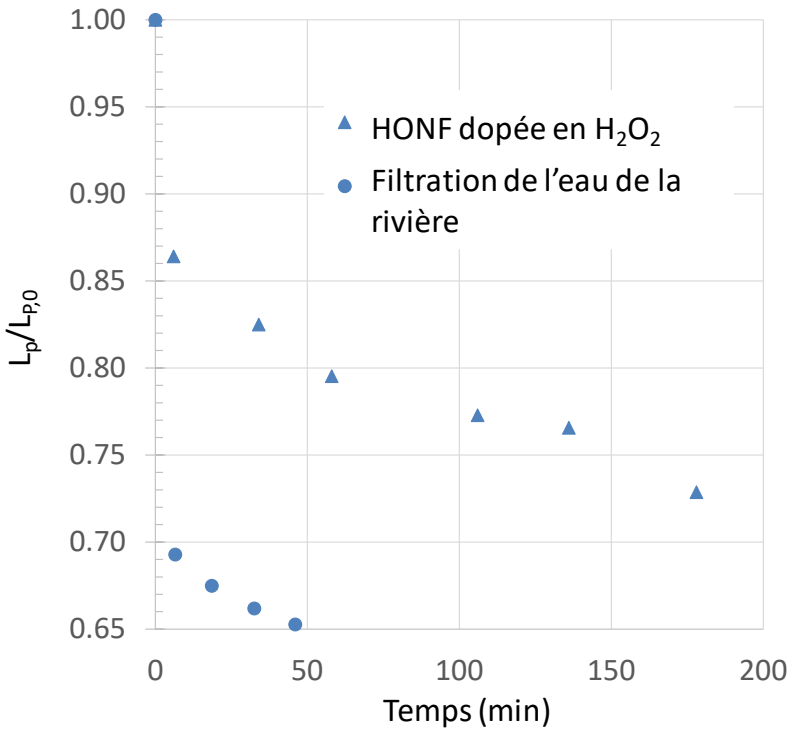


Figure IV-8 : Rapport de la perméabilité de la membrane sur la perméabilité de la membrane à t_0 en fonction du temps de filtration lors de la nanofiltration simple de l'eau de rivière (sans oxydant, cercles) et lors de la HONF de l'eau de rivière dopée avec H_2O_2 (triangle) pour la membrane NP10 en PES.

Tableau IV-4 : HONF (membranes NP10 PES et NF270 PA) de l'échantillon d'eau de rivière dopée avec H_2O_2et DEA (F_F = 635 mL h^{-1}, F_2/F_F≈ 0,21, $C_{oz,F}$≈ 3,8 ppm, $C_{DEA,F}$ ≈ 0,16 ppm, 3 h d'expérience, TMP = 4,9 bar).

Membrane		**NP10**	**NF 270**
$C_{HP,F}/C_{Oz,F}$	mol mol^{-1}	0,94	0,81
Dosed'O_3	g_{O3} g^{-1}_{COD}	0,31	0,56
RPà t_0	%	20,5	20,5
$\eta_{Oz,P}$	%	99,3±0,7	100
$\eta_{DEA,P}$	%	35±5	70±3
$\eta_{COD,P}$	%	36 ± 2	69±8
$\left\{\frac{\Delta C_{HP}}{C\Delta C_{Oz}}\right\}_P$	mol mol^{-1}	0,4± 0,1	0,16± 0,05
$\{\int C_{\circ OH} dt\}_P$	mol L^{-1} s	(3,7± 0,8)×10^{-10}	(9,7± 0,8)×10^{-10}
$\eta_{Oz,R}$	%	97± 2	97± 1
$\eta_{DEA,R}$	%	16± 7	14± 4
$\eta_{COD,R}$	%	20 ± 5	-9 ± 6
$\left\{\frac{\Delta C_{HP}}{C\Delta C_{Oz}}\right\}_R$	mol mol^{-1}	0,43± 0,08	0,21± 0,02
$\{\int C_{\circ OH} dt\}_R$	mol L^{-1} s	(1,5± 8)×10^{-10}	(1,25± 0,4)×10^{-10}
R_{ct}		(4± 2)×10^{-7}	(2,8± 0,9)×10^{-7}
$\eta_{Oz,O}$	%	97± 2	97± 2
$\eta_{DEA,O}$	%	20± 6	26± 5
$\eta_{COD,O}$	%	22± 5	8± 6
$\left\{\frac{\Delta C_{HP}}{C\Delta C_{Oz}}\right\}_O$	mol mol^{-1}	0,41± 0,9	0,25± 0,05

Les résultats mettent clairement en évidence que les perméabilités diminuent significativement au cours du temps et démontrent que l'eau de rivière possède unfort potentiel d'encrassement. Sans oxydant, la perméabilité diminue d'environ 40% après une heure de fonctionnement. Néanmoins, avec le procédé hybride, la perméabilité n'a diminué quede seulement 25%, ce qui montre que le procédé hybride permet d'atténuer de manière significative l'encrassement des membranes.

L'ozone a été presque entièrement consommé dans le perméat et le rétentat (Tableau IV-4 et Figure IV-9), ce qui peut être attribué à une décomposition rapide de l'ozone induite par des réactions avec H_2O_2 et avec certaines fractions de la MON présentes à concentration élevée dans l'eau de la Vilaine (Buffle *et al*., 2006).

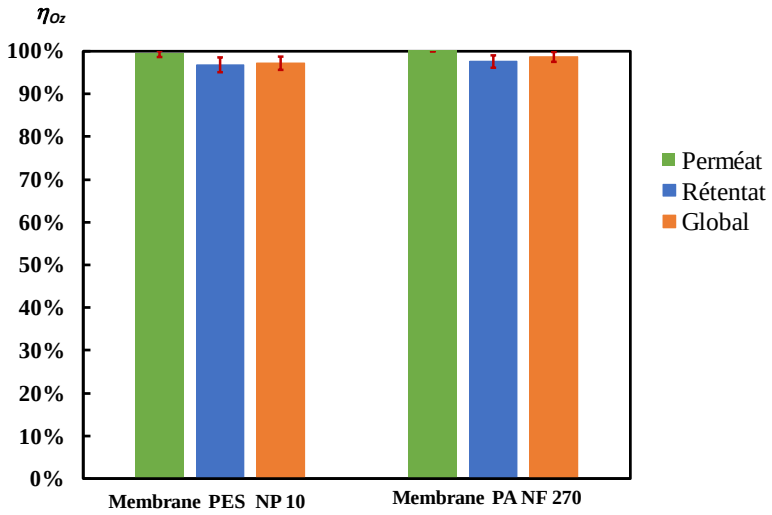


Figure IV-9 : Comparaison des efficacités d'élimination de l'ozone (dans le perméat (vert), dans le rétentat (bleu) et globalement (orange)) pour la nanofiltration hybride à l'ozone dans l'eau de rivière pour les deux membranes organiques.

Cette vitesse rapide de décomposition de l'ozone est particulièrement intéressante pour diminuer l'exposition à l'ozone ($\int C_{oz}dt$), c'est-à-dire pour diminuer la durée de vie de l'ozone en solution et éventuellement pour diminuer la diffusion de l'ozone à la surface de la membrane(Bourgin et al., 2017). Ce comportement est confirmé par le fait qu'aucune modification significative des spectres ATR-FTIR (Figure IV-10) n'a été observée après la HONF de l'eau de rivière démontrant que, dans ce cas, aucun résidu d'ozone dissous et aucun radical n'a pu atteindre la surface des pores de la membrane.

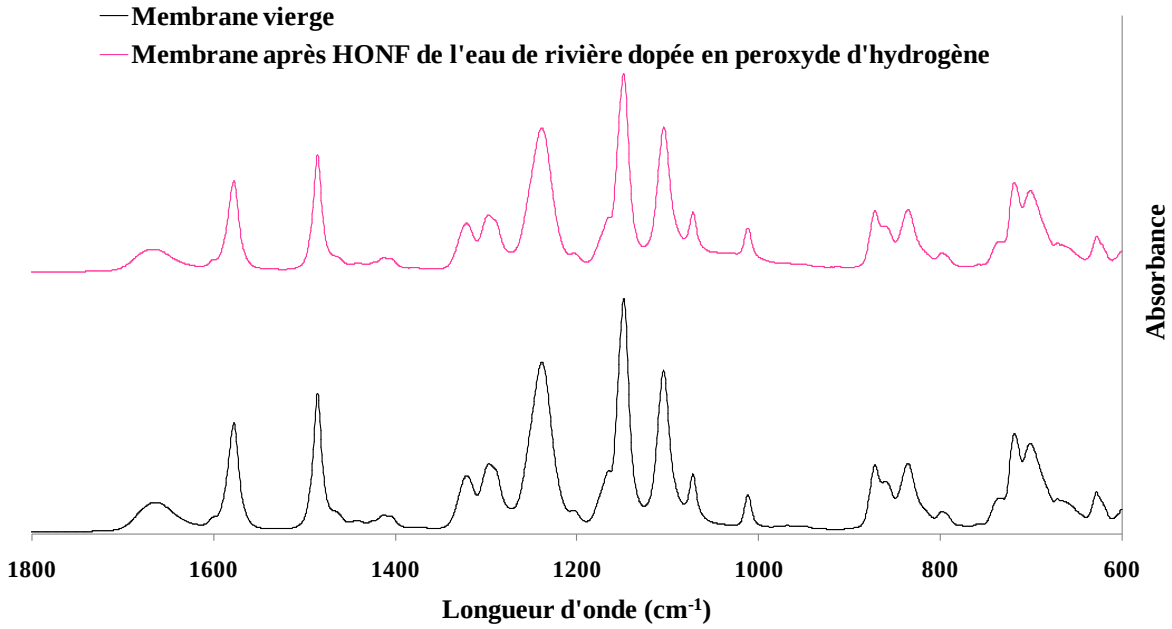
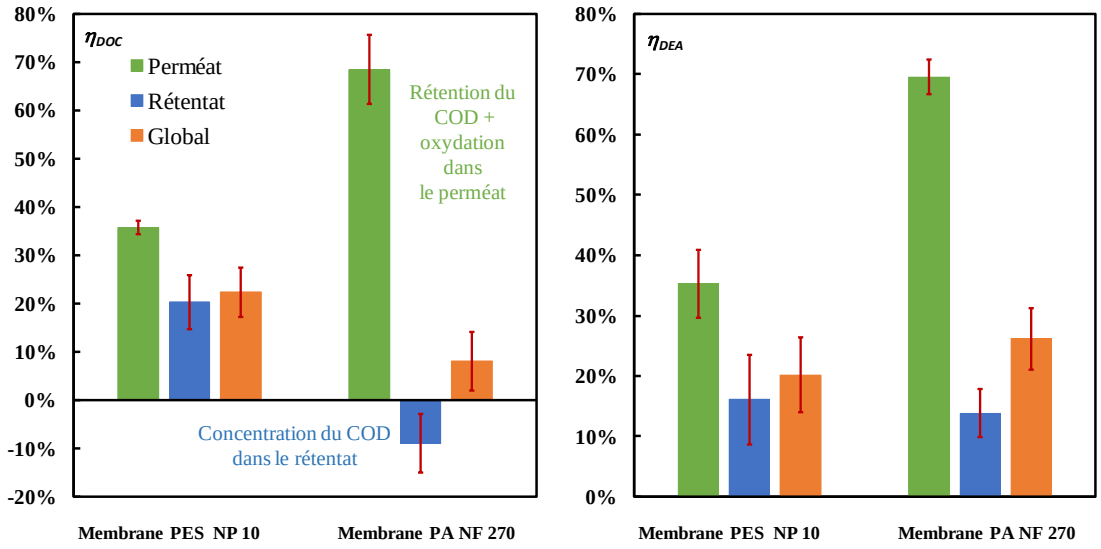


Figure IV-10 : Spectres ATR-FTIR de la membrane NP10 en PES (membrane vierge et après nanofiltration de l'eau de rivière dopée en peroxyde d'hydrogène).

Néanmoins, des rendements globaux d'élimination du DEAplus faibles dans le perméat (35%) et le rétentat (16%) (Figure IV-7(b) etIV-11(b)) ont été obtenus par rapport à l'eau du réseau, indiquant une exposition plus faible aux radicaux (Figure IV-12(a)). Ainsi, les valeurs de R_{ct} ont été inférieures d'un ordre de grandeur (ordre de grandeur de 10^{-7} tout de même) par rapport à l'eau du réseau, montrant une disponibilité des radicaux hydroxyles libres plus faible que dans l'eau potable (Figure IV-12(b)). Cela indique que les MON peuvent également jouer le rôle d'inhibiteur en piégeant les radicaux impliqués dans la décomposition de l'ozone (Yong *et al*, 2012). Le rendement global d'élimination du COD était d'environ 22% et indique qu'une partie du COD a été minéralisée (Figure IV-11(a)). La concentration du rétentat était plus élevée que celle du perméat, ce qui pourrait être dû à une vitesse d'oxydation plus élevé et/ou au rejet par la membrane.



FigureIV-11 : Comparaison des efficacités d'élimination du COD (a) et du DEA (b) (dans le perméat (vert), dans le rétentat (bleu) et globalement (orange)) en utilisant la nanofiltration hybride à l'ozone (O_3/H_2O_2) pour l'eau de rivière avec les deux membranes.

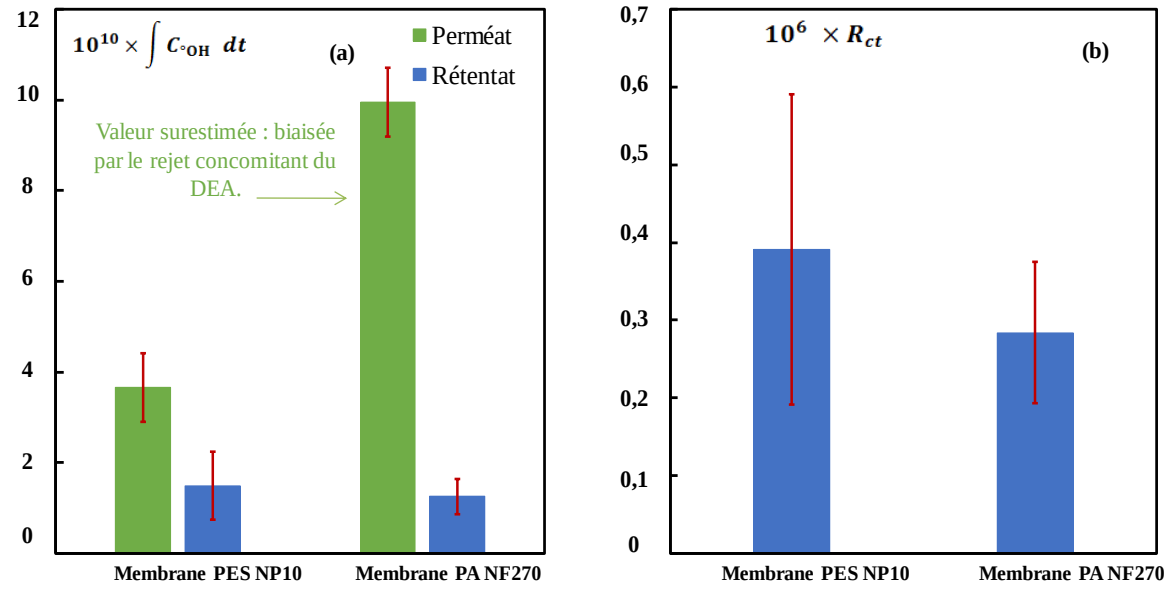


Figure IV-12 : Comparaison de l'exposition aux radicaux °OH (a) et du R_{ct} (b) (dans le perméat (vert) et dans le rétentat (bleu)) en utilisant la nanofiltration hybride à l'ozone (O_3/H_2O_2) pour l'eau de rivière avec les deux membranes.

IV.6 HONF de l'eau de rivière utilisant la membrane NF 270

Dans les parties précédentes, la membrane PES a été choisie en raison de sa résistance relativement élevée à l'oxydation. Dans cette partie, l'étude a été élargie à la membrane NF270 en polyamide afin de mieux évaluer la robustesse du procédé HONF. En effet, les membranes en PA sont généralement plus denses (MWCO plus faible) mais aussi moins résistantes à l'ozone (Chapitre III).

Les rendements d'élimination globaux du DEA et d'ozone observés restent proches de ceux mesurés avec la membrane PES avec la même matrice d'eau, ce qui montre que les réactions impliquées ne sont pas influencées par la nature de la membrane (Tableau IV-4 et Figure IV-11(b) et Figure IV-9). Cela confirme qu'en utilisant de l'eau de rivière dopée avec H_2O_2, les réactions chimiques impliquées sont principalement localisées dans le cœur du liquide, et non à la surface de la membrane. Cela conduit à des R_{ct} similaires quelle que soit la membrane utilisée (Figure IV-12(b)). Le rendement d'élimination du DEA dans le perméat (70%) est particulièrement plus élevé que dans le rétentat (14%), ce qui montre qu'en utilisant la membrane NF270 PA possédant des pores fins (200-300 Da), le rejet du DEA est combiné à son oxydation chimique. Ainsi, la valeur de l'exposition aux radicaux ($\int C_{\circ OH} dt$) rapportée côté perméat est biaisée (Tableau IV-4 et Figure IV-12(a)) et surestime la valeur réelle ; la concentration en DEA dans le perméat étant à la fois impactée par le rejet par la membrane et l'oxydation.

Cette synergie entre les processus d'oxydation et de filtration est confirmée par les rendements d'élimination du COD. En effet, la concentration en COD dans le rétentat est plus élevée que dans la solution d'alimentation ($\eta_{COD,R}$= -9%) ce qui résulte des effets de rejet par la membrane (Fig. IV-11 (a)). Cependant, le rendement global d'élimination du COD est faible (8%) et cohérent avec la dose d'ozone appliquée de 0,56 $g_{Oz}.g_{COD}^{-1}$. Il est à noter que l'application des processus d'ozonation dans le traitement de l'eau ne peut pas être consacrée à la minéralisation du COD pour des limitations techniques et économiques.

Avec le procédé hybride, la perméabilitéa diminué de seulement ~20% en une heure par rapport à ~40% lors d'une simple filtration de l'eau de rivière (Figure IV-13), montrant l'impact de la l'oxydation avancée sur la limitation du colmatage.

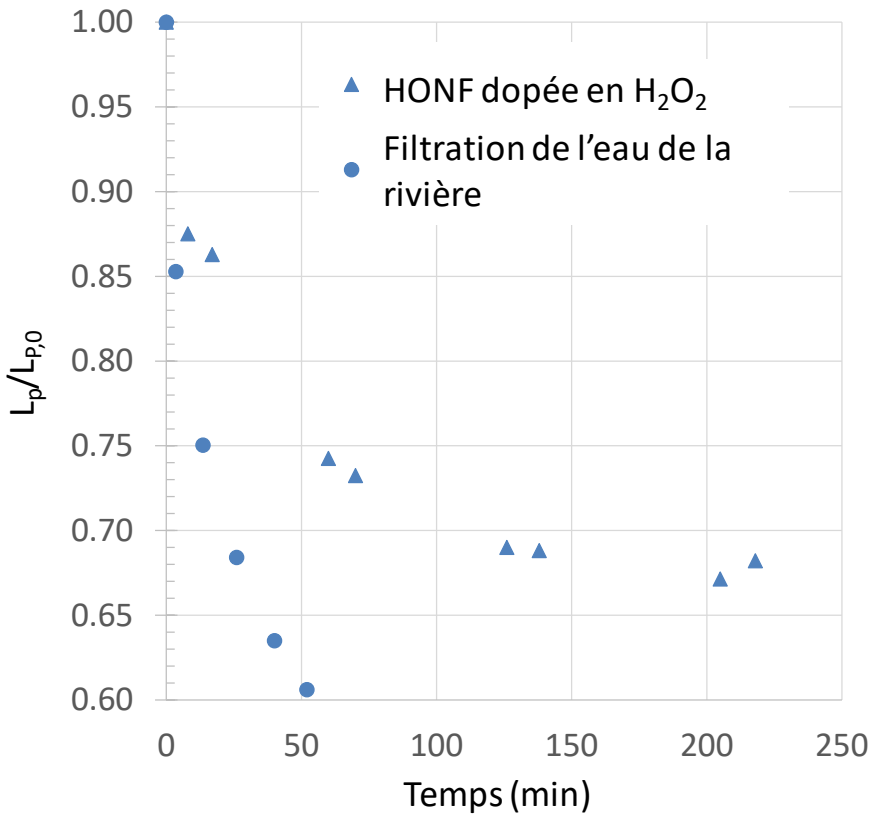


Figure IV-13 : Rapport de la perméabilité de la membrane sur la perméabilité de la membrane à t_0 en fonction du temps de filtration lors de la nanofiltration simple de l'eau de rivière (sans oxydant, cercles) et lors de la HONF de l'eau de rivière dopée avec H_2O_2 (triangle) pour la membraneNF270 PA.

Il est intéressant de noter que la membrane PA est restée inaltérée après trois heures de HONF, comme le confirme la caractérisation de la membrane usagée par FTIR-ATR (Figure IV-14). Cela indique qu'apparemment aucun résidu d'ozone et de radicaux ne diffuse à la surface de la membrane. Cela résulte probablement des réactions rapides de décomposition de l'ozone avec H_2O_2 et avec certaines parties de la MON permettant de raccourcir la durée de vie de l'ozone en solution empêchant sa diffusion jusqu'à la surface de la membrane. Cet effet d'écran, déjà observé avec la membrane NP10 en PES, doit, en tout logique, être amplifié sur une membrane à pores plus étroits telle que la NF 270 qui devrait permettre de concentrer davantage la matière organique dans la couche limite.

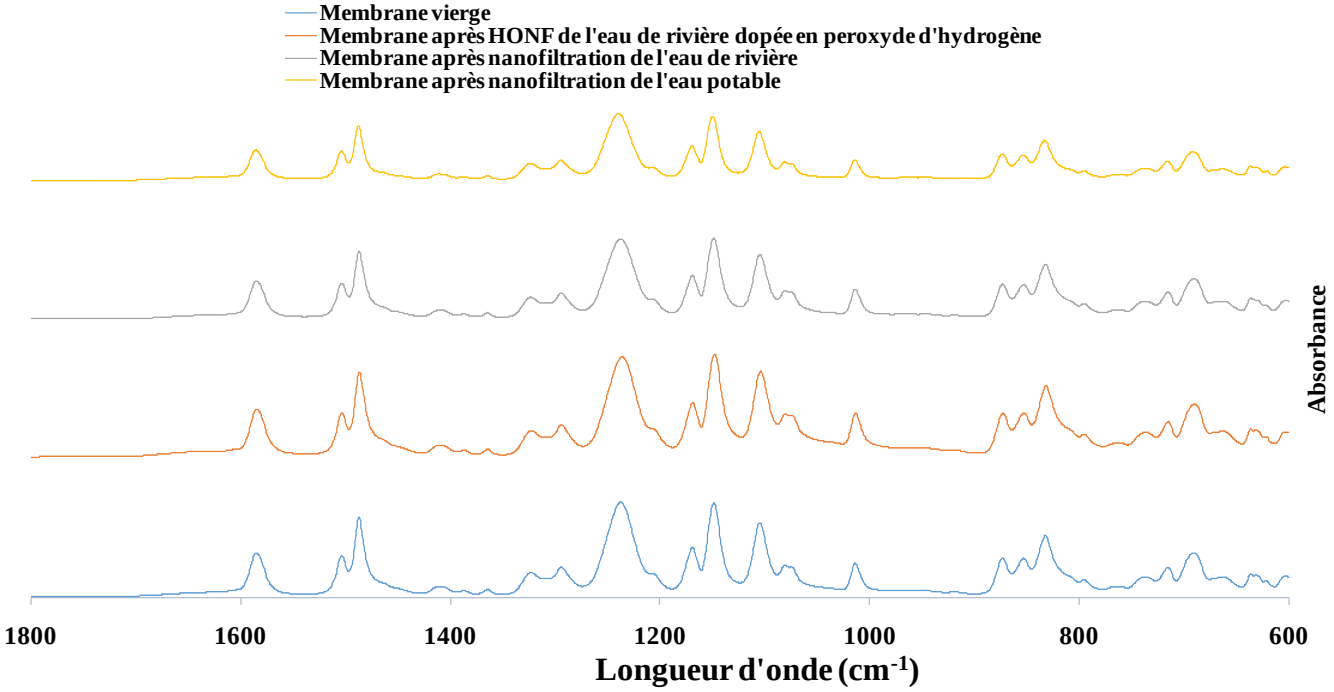


Figure IV-14 : Spectres ATR-FTIR de la membrane NF 270 vierge et après utilisation en NF ou HONF.

IV.7 Conclusion de cette étude

Un procédé hybride d'ozone/nanofiltration monophasique a été développé, dans lequel une solution pré-ozonée était mélangée à l'eau à traiter avant son entrée dans la cellule membranaire (Schéma IV-2(c)).Deux membranes organiques (membranes PES et PA) ont été considérées, malgré leur faible compatibilité avec l'ozone. Sans dopage en H_2O_2, la vitesse de décomposition de l'ozone était trop lente, conduisant à une exposition importante à l'ozone dissous (durée de vie en solution importante) concomitante avec une dégradation rapide de la membrane observée en quelques dizaines de minutes. Ainsi, l'ajout du H_2O_2 (à une concentration équimolaire par rapport à l'ozone) s'est révélé particulièrement avantageux pour améliorer la vitesse de décomposition de l'ozone dans le liquide et pour réduire l'exposition à l'ozone, ce qui permet de protéger la membrane.

Au cours de la HONF de l'eau du réseau dopée avec H_2O_2, des rendements globaux d'élimination de l'ozone et du DEA d'environ 91% et 54%, respectivement, ont été mesurés avec la membrane PES NP10, sans concentration significative du soluté en raison du fait que cette membrane a une MWCO élevée (1000-1200 Da). Le rendement d'élimination du DEA observé a été corrélé à uneproductionderadicaux très élevée, caractérisée par un R_{ct} de l'ordre de 10^{-6}. En outre, dans ce cas, deux produits pharmaceutiques (CBZ et SMX), ayant une réactivité élevée avec l'ozone moléculaire, ont été efficacement éliminés dans le perméat et le rétentat, avec des concentrations mesurées inférieures aux limites de détection.

Pendant la filtration d'eau de rivière, caractérisée par un COD élevé d'environ 10 ppm, la vitesse de décomposition de l'ozone a été augmentée en raison du fait que certaines parties de la matière organique naturelle peuvent initier la décomposition de l'ozone. Par conséquent, aucune dégradation de la surface des membranes NF270 (PA) et NP10 (PES) n'a été remarquée, même si la membrane en PA est particulièrement sensible à l'ozone. Cela confirme que le H_2O_2 et la MON concentrés à la surface de la membrane peuvent avoir un effet écran, évitant la diffusion de l'ozone à la surface de la membrane. Néanmoins, l'exposition aux radicaux a diminué d'environ un facteur de 10 par comparaison avec l'eau du réseau, montrant que les MON pourraient également jouer le rôle d'inhibiteurs du cycle radicalaire. De plus, l'encrassement de la membrane a été diminué d'un facteur 2 après une heure de fonctionnement par rapport à la filtration sans ozonation (Schéma IV-2(a)). Avec la membrane NF270 PA possédant des pores fins (200-300 Da), une synergie entre l'oxydation et la rétention a été observée. Des efficacités d'élimination du COD et du DEA jusqu'à 70%

dans le perméat ont ainsi été mesurées. Un point clé de l'oxydation à l'ozone est la formation concomitante de bromate. Néanmoins, les procédés intensifs dans lesquels la durée de vie de l'ozone est réduite tels que celui développé dans cette étude devraient permettre de limiter la formation de bromate par rapport aux procédés d'ozonation traditionnels. Des études complémentaires seront néanmoins nécessaires pour le confirmer.

Cette étude prospective montre qu'il serait possible d'appliquer la HONF dans une configuration monophasique avec des membranes organiques commerciales à condition d'ajouter du H_2O_2 à l'eau à traiter, en particulier en utilisant de l'eau avec une teneur significative en COD (par exemple certaines eaux usées industrielles ou en envisageant des applications de réutilisation) afin d'obtenir une vitesse de décomposition de l'ozone élevée. Cette combinaison permettrait d'améliorer la compacité d'une filière de traitement de l'eau et s'inscrit dans la logique de l'intensification des procédés. Outre la désinfection et la réduction de la demande chimique en oxygène apportée par l'ozonation, une diminution de l'encrassement des membranes est obtenue. De son côté, la nanofiltration, notamment avec des membranes à pores serrés, permettrait de diminuer le COD et la concentration en micropolluants (molécules parentes et intermédiaires réactionnels). L'hybridation des deux procédés permet d'augmenter les vitesses de décomposition de l'ozone et de génération de radicaux, en particulier avec des membranes à pores serrés qui peuvent concentrer l'H_2O_2 et la MON impliquée pendant l'initiation de la décomposition de l'ozone. Par rapport à la configuration HONF gaz-liquide, dans laquelle l'ozone est dissous dans l'eau directement dans le module membranaire, la configuration monophasique présentée dans cette étude présente plusieurs avantages :

(i) Une mise en œuvre et un contrôle plus facile du dosage des oxydants, puisque la dissolution de l'ozone peut être effectuée indépendamment de l'étape de filtration sur membrane ;

(ii) Un potentiel élevé pour générer des radicaux *in-situ* en raison de la décomposition rapide de l'ozone initiée par H_2O_2 et la MON ;

(iii) Une faible exposition à l'ozone dans le liquide permettant de limiter la diffusion de l'ozone dissous à la surface de la membrane ; et

(iv) L'absence d'une phase gazeuse enrichie en ozone, permettant de considérer des membranes organiques au lieu de membranes céramiques plus coûteuses.

Références bibliographiques

Acero, J,L,, Gunten, U, von, 2000,Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment,

Biard, P,-F,, Dang, T,T,, Bocanegra, J,, Couvert, A,, 2018,Intensification of the O3/H2O2 advanced oxidation process using a continuous tubular reactor filled with static mixers: Proof of concept, Chem, Eng, J, 344, 574–582,

Buffle, M,-O,, Schumacher, J,, Meylan, S,, Jekel, M,, von Gunten, U,, 2006, Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O3 Dose, pH, DOM and HO • -Scavengers on Ozone Decomposition and HO • Generation, Ozone Sci, Eng, 28, 247–259,

Buffle, M,-O,, Schumacher, J,, Meylan, Salhi, M, Jekel, U, Von Gunten, Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of a continuous quench-flow system: Application to disinfection and pharmaceutical oxidation, Water Res, 40 (2006) 1884–1894,

Buffle, M,-O,, von Gunten, U,, 2006, Phenols and Amine Induced HO $^{\bullet}$ Generation During the Initial Phase of Natural Water Ozonation, Environ, Sci, Technol, 40, 3057–3063,

Bourgin, M,, Borowska, E,, Helbing, J,, Hollender, J,, Kaiser, H,-P,, Kienle, C,, McArdell, C,S,, Simon, E,, Von Gunten, U,, 2017, Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O3/H2O2: kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water,Water research 122, 234–245,

Buxton, G,V,, Greenstock, C,L,, Helman, W,P,, Ross, A,B,, 1988, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (· OH/· O− in aqueous solution, J, Phys, Chem, Ref, Data 17, 513–886,

Elovitz, M,S,, von Gunten, U,, 1999a, Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes, I, The Rct concept,

Elovitz, M,S,, von Gunten, U,, Kaiser, H,-P,, 2000, Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes, II, The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties, Ozone Sci, Eng, 22, 123–150,

Huber, M,M,, Canonica, S,, Park, G,-Y,, Von Gunten, U,, 2003, Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes,Environ, Sci, Technol, 37, 1016–1024,

Li, K,, Li, S,, Su, Q,, Wen, G,, Huang, T,, 2019,Effects of Hydrogen Peroxide and Sodium Hypochlorite Aging on Properties and Performance of Polyethersulfone Ultrafiltration Membrane, Int, J, Environ, Res, Public, Health 16, 3972,

Liu, Y,, Wang, X,, Yang, H,, Xie, Y,F,, 2018, Quantifying the influence of solute-membrane interactions on adsorption and rejection of pharmaceuticals by NF/RO membranes, J, Membr, Sci, 551, 37–46,

Rosenfeldt, E,J,, Linden, K,G,, Canonica, S,, von Gunten, U,, 2006, Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O3/H2O2 and UV/H2O2, Water Res, 40, 3695–3704,

Staehelin, Johannes,, Hoigne, Juerg,, 1982, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, Environ, Sci, Technol, 16, 676–681,

Tsehaye, M,T,, Wang, J,, Zhu, J,, Velizarov, S,, Van der Bruggen, B,, 2018, Development and characterization of polyethersulfone-based nanofiltration membrane with stability to hydrogen peroxide, J, Membr, Sci, 550, 462–469,

Xu, R,, Zhang, P,, Wang, Q,, Wang, X,, Yu, K,, Xue, T,, Wen, X,, 2019, Influences of multi influent matrices on the retention of PPCPs by nanofiltration membranes, Sep, Purif, Technol, 212, 299–306,

Yang, J,, Li, Ji, Dong, W,, Ma, J,, Li, T,, Yang, Y,, Li, Jiayin, Gu, J,, 2016, Deethylatrazine as a more appropriate hydroxyl radical probe compound during ozonation: comparison with the widely used p-chlorobenzoic acid, Chem, Eng, J, 295, 443–450,

Yong, E,L,, Lin, Y,-P,, 2012, Incorporation of initiation, promotion and inhibition in the Rct concept and its application in determining the initiation and inhibition capacities of natural water in ozonation, Water Res, 46, 1990–1998,

Yoon, Y,, Westerhoff, P,, Snyder, S,A,, Wert, E,C,, Yoon, J,, 2007, Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes,Desalination 202, 16–23,

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les procédés membranaires, spécialement la nanofiltration, sont capables de retenir des molécules de très petites tailles comme les micropolluants.L'application de cestechniques membranaires non destructives, matures en traitement de l'eau, est limitée par deux facteurs (i) le colmatage de la membrane et (ii) son vieillissement, principalement au contact des agents chimiques employés lors des phases de nettoyage.

Afin de limiter ces deux phénomènes, tout en tentant de dégrader au moins partiellement les composés organiques à traiter, le couplage de la filtration membranaire et de l'ozonation a été proposé dans la littérature. La configuration la plus utilisée est celle d'un réacteur gaz-liquide-solide, dans lequel l'ozone est introduit sous forme gazeuse. Cependant, cette configuration implique une forte consommation de l'ozone à l'interface gaz-liquide, avec formationconcomitante des radicaux à l'interface, alors que les polluants sont plutôt concentrés dans le cœur du liquide. En outre, l'utilisation d'une phase gazeuse riche en ozone peut favoriser la dégradation de la membrane.Cette thèse visait donc àétudier le couplage de l'ozonation avec une filtration membranaire sur une membrane organique.La configuration choisie pour ce procédé hybride de nanofiltration et d'ozonation est une configuration monophasique dans laquelle l'ozone était transferé en solution en amont de la membrane (eau pré-ozonée). L'eau pré-ozonée est ensuite mélangée avec l'eau à traiter juste en amont de la membrane. Dans ce type de réacteur diphasique liquide-solide, une formation des radicaux au cœur du liquide est donc attendue, au plus proche des polluants concentrés par la membrane, De plus, le mélange d'une eau pré-ozonée et d'une eau polluée entraîne une décomposition brutale de l'ozone avec une génération de radicaux très intenses. Enfin, l'étape de transfert de l'ozone, cruciale pour la faisabilité économique du procédé, est plus facilement optimisable dans un contacteur placé en amont en dosant au plus juste la quantité d'ozone nécessaire, sans réaction parasite.

Dans la première partie de ce travail, une étude focalisée sur le vieillissement de diverses membranes de nanofiltration organiques, capables de retenir les micropolluants, en présence d'ozone a été effectuée.Les différentes méthodes de caractérisation ont montré que lamembrane en PES n'a pas été dégradée dans les conditions d'étude. Cependant, la PVP, un additif de la membrane en PES, a été fortement dégradée par l'ozone, notamment via l'ouverture du cycle pyrrolidone.Une diminution de la perméabilité à l'eau pure n'excédant pas 25% a été observée pour la membrane NP10 après l'ozonation. Cette baisse pourrait

s’expliquer par la réticulation de laPVP dégradée suite à la recombinaison demacroradicaux formés lors de l’ozonation, Les deux membranes en PA ont été fortement dégradées après exposition à l'ozone dissous, mais à des niveaux différents en raison de la composition chimique différente de leur couche active. Les altérations les plus significatives ont été observées pour la membrane NF90. Celle-ci possède une couche active plus riche en cycles aromatiques et des amines terminales moins basiques comparées à la membrane semi-aromatique NF270. La caractérisation de la surface des membranes après exposition à l'ozone a révélé l’élimination partielle de leur couche active et mis en évidence la sous-couche de polysulfone.Ceci a été confirmé par des mesures de perméabilité puisqu'il a été observé une augmentation duflux d’environ 80 % et 500 % pour les membranes NF270 et NF90, respectivement. D’après les résultats obtenus dans cette étude, la membrane principalement retenue pour l'application du procédé hybride de nanofiltration et l’ozonation a été la PES NP10.

La deuxième partie de cette thèse a été dédiée à la conception et la mise en service du pilote couplant les deux procédés en utilisant une membrane organique dans un réacteur liquide-solide.Cette étude, portant sur la validation de la faisabilité du projet, a montré que la filtration des différents solutés non réactifs (H_2O_2, DEA, SMX, CBZ) seuls n’a aucun impact sur la membrane ce qui a été confirmé en caractérisant les membranes par ATR-FTIR. En revanche, la filtration simple d'une eau pré-ozonée conduit à une dégradation rapide de la membrane.

Lors de la filtration en mode hybride (mélange de l’eau à traiter avec l’eau pré-ozonée) de l’eau du réseau de la ville de Rennes non dopée en H_2O_2, un abattementen ozone de 100% dans le perméat a été obtenu. Cela a confirmé une vitesse de décomposition de l'ozone importante lors du mélange de l'eau pré-ozonée avec l'eau à traiter. De plus, la concentration du DEA dans le perméat a diminuéde moitié par rapport à la concentration d’entrée, ce qui indique une formation importante en radicaux hydroxyles issus de la décomposition de l'ozone.L'ajout de peroxyde d'hydrogène a accélérél'initiation de la décomposition de l'ozone, conduisant à la fois à des abattements globaux de l'ozone et du DEA plus élevés et à une exposition plus faible de la membrane à l'ozone, la majeure partie de l'ozone devant être consommé avant d'arriver au contact de la surface de la membrane.L’abattement duDEA supérieurdans le perméat (72%) par rapport au rétentatmet en évidence l'implication de radicaux de surface au sein des pores de la membrane. L'ajout d'un piégeà radicaux (tBuOH) dans l'eau à traiter a inhibé la décomposition de l'ozone et la génération de radicaux, avec des

abattements, des expositions aux °OH et des R_{ct} plus faibles. Néanmoins, le R_{ct} a été trouvé de l'ordre de grandeur de 10^{-7}, ce qui indique que des radicaux de surface supplémentaires ont été tout de même générés. Cela confirme que l'exposition de la membrane à l'ozone doit être diminuée autant que possible. En l'absence de tBuOH, l'ajout d'H_2O_2 permet ainsi de répondre à cet objectif.

En étudiant le procédé hybride dans l'eau de la rivère, des abattements du DEA inférieurs à ceux dans l'eaudu réeau ont été relevés, ce qui est peut être expliqué par des réactions compétitives de la matière organique présente dans l'eau de rivière avec l'ozone. En outre, les valeurs du R_{ct} sont inférieures (ordre de grandeur de 10^{-7}). Cela indique que la MON peut jouer un double rôle d'initiateur et d'inhibiteur de la décomposition de l'ozone, en favorisant sa décomposition et en piégeant les radicaux formés. Cette caractéristique est particulièrement intéressante pour diminuer l'exposition de la membrane à l'O_3 même si elle ne permet pas d'obtenir des taux l'élimination du DEA élévé.

En résumé, il a été prouvé que la configuration choisie pour le procédé hybride présente différents avantages. Tout d'abord, le mélange de la solution préozonée et de l'eau à traiter dopée en peroxyde d'hydrogène permet une production intensifiée des radicaux hydroxyles dans le cœur du liquide, D'autre part, le procédé développé protège les membranes du colmatage organique, et les préserve de l'attaque de l'ozone.

Au vu desrésultats obtenus,l'effet synergetique du couplage d'un procédé d'oxydation avancée « le procédé peroxone » et d'uneséparation membranaire « la nanofiltration » peut êtreutilisée pour éliminer les micropolluants organiques réfractaires dans des matrices d'eaux complexes.

En perspectives, afin de valider le potentiel de ce procédé hybride, une étude pilote réalisée avec une eau usée réelle et une membrane dense NF ou OIBP devrait maintenant être mise en œuvre, notamment pour confirmer:

1) la robustesse du procédé après une période de fonctionnement à long terme,

2) l'atténuation de la teneur en COD,des concentrations en micropolluants et leurs produits de transformation par oxydation dans le perméat.

De plus, il serait intéressant d'analyser parchromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LCMS) le rétentat, pour voir si les sous-produits générés lors de l'oxydation sont biodégradablesets'ils présentent une plus grande toxicité que les produits de départ.

Il serait également pertinent d'analyser la nature du colmatage.

Annexes

Annexe 1 : Présentation des composants du pilote couplant la nanofiltration à l'ozonation

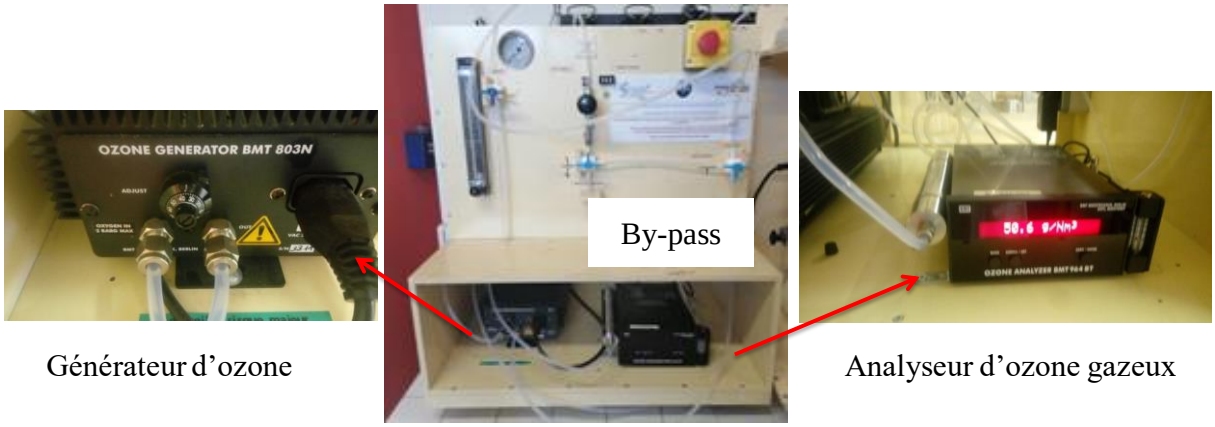


Figure 1-1 : Photographie du générateur d'ozone et de l'analyseur d'ozone

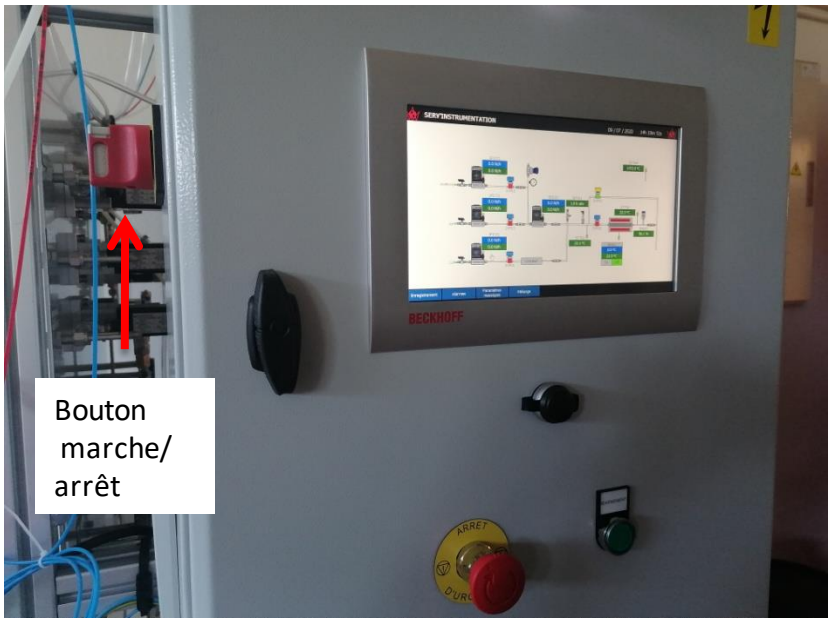


Figure1-2 : Photographie du panneau de commande.

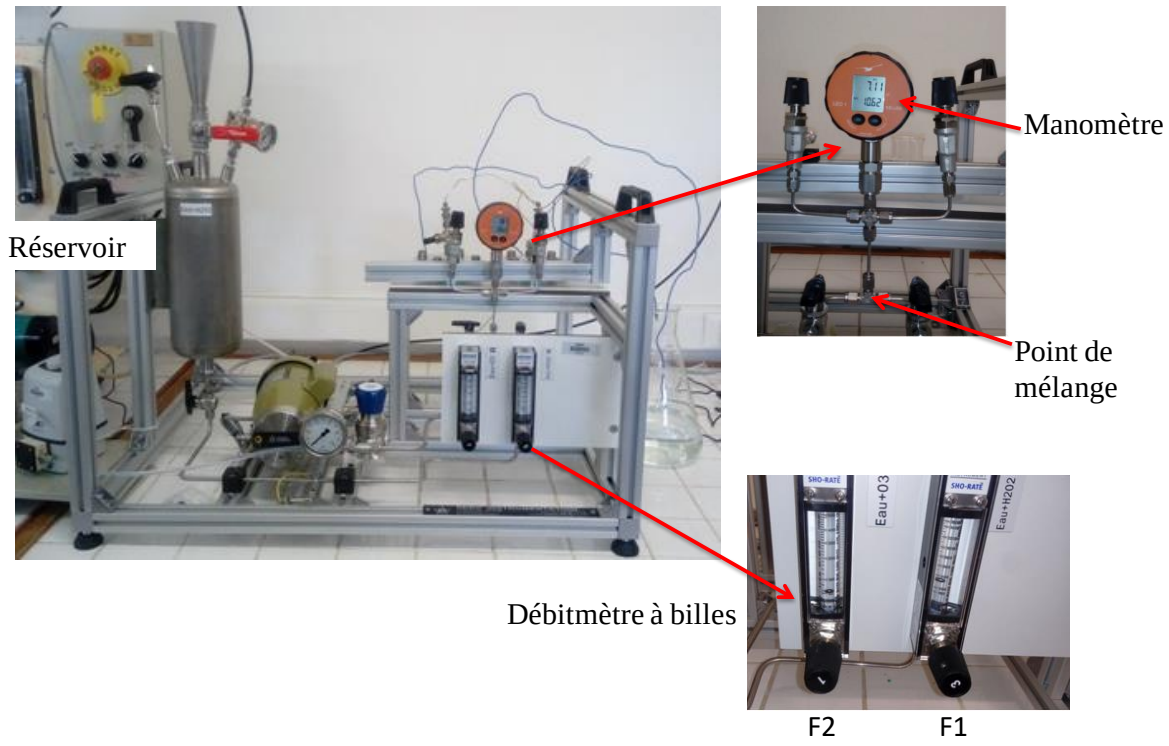


Figure 1-3 : Photographie de la partie « nanofiltration » du pilote nanofiltration / ozonation

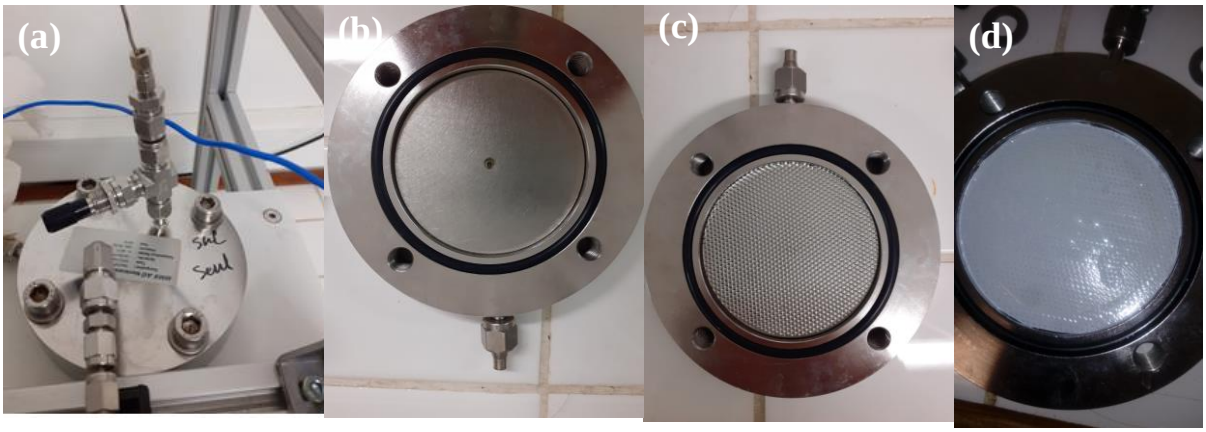


Figure 1-4 : (a)Photo de la cellule MemHPLC, (b) Photo de l'espaceursitué sous la grille (côté perméat), (c) Photo de la grille située sous le coupon de la membrane (côté perméat) (d) photo de la membrane au dessus de la grille et de l'espaceur

Calibration des débitmètres *:*

Les deux débitmètres à flotteur (FI-1 + V-2 et FI-2 + V-5, Brooks GT 1350, USA) ont été calibrés. Pour chaque graduation, un volume d'eau a été collecté en sortie de la cellule pendant un temps connu. La Figure 1-5 représente la calibration des deux débitmètres à température ambiante,

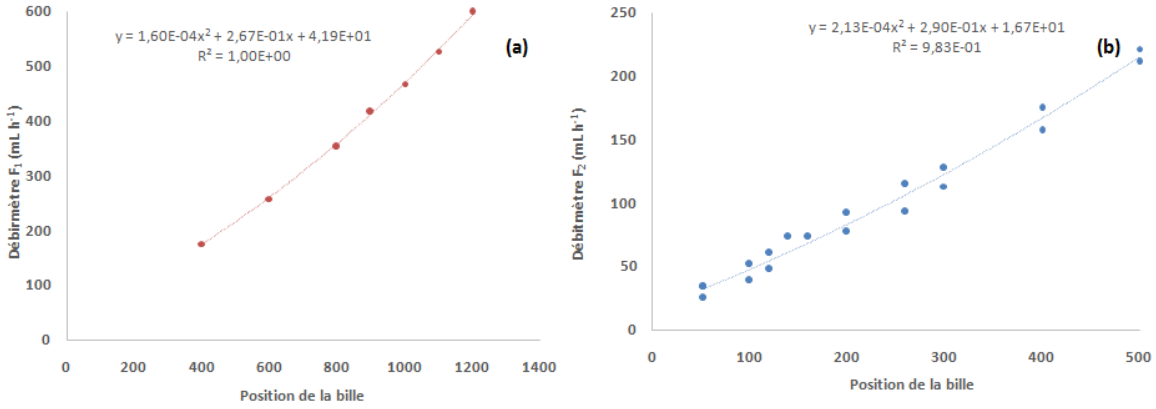


Figure 1-5 : Calibration des deux débitmètres, (a) FI-1 et (b) FI-2,

Les débits réels ont été calculés à partir des équations des courbes de calibrations.

Décomposition de l'ozone dans le volume mort

La décomposition de l'ozone impliquée dans le volume mort situé entre le point de prélèvement (P#1) et le point de mélange a été mesurée à différents débits (F2). Cette décomposition a été caractérisée par une cinétique de pseudo premier ordre (k_{app} en h^{-1}) selon l'équation :

$$C_{Oz} \text{ au point de mélange} = C_{Oz} \times \exp\left(\frac{-k_{app} V_{tube}}{F_2}\right) \qquad \text{(EqS1)}$$

Avec

V_{tube} : le volume mort du tube entre la pompe, la ligne by-pass et le point de mélange.

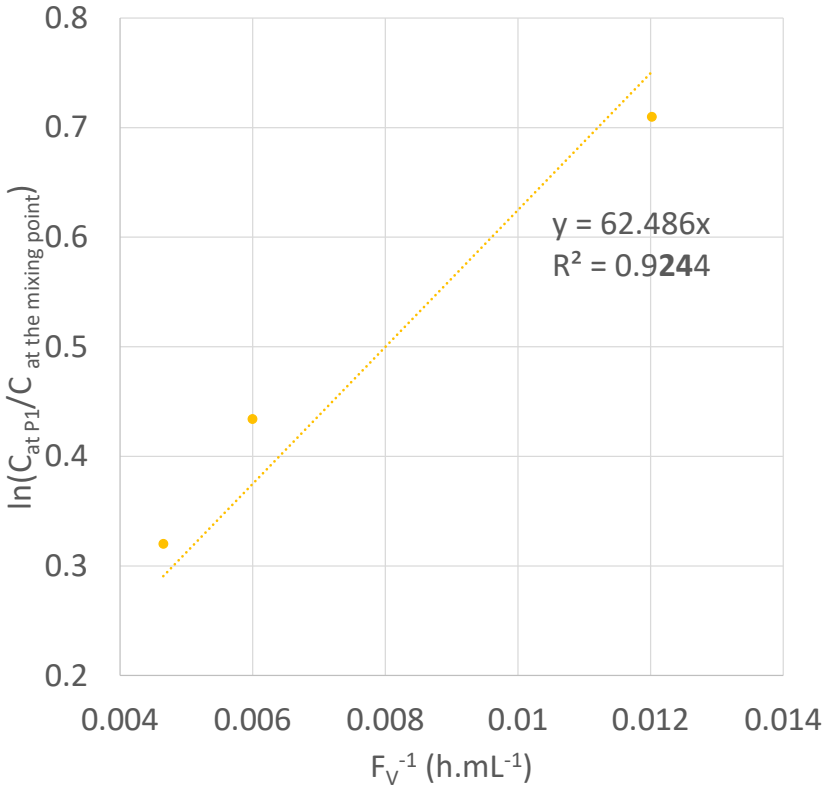


Figure1-6 : Détermination du produit $k_{app}V_{tube}$ tenant compte de la décomposition de l'ozone entre la ligne de dérivation (P#1) et le point de mélange.

Le produit $k_{app}V_{tube}$ a été déterminé égal à 62,017mL/h.

Annexe 2 : Méthodes analytiques

Les échantillons de DEA ont été filtrés à travers un filtre PTFE 0,2µm avant de les analyser. Les solvants A et B ont été également filtrés sous vide avec un papier filtre de 0,2µm. Le solvant A n'apas été conservé entre chaque analyse pour éviter toute prolifération microbienne.

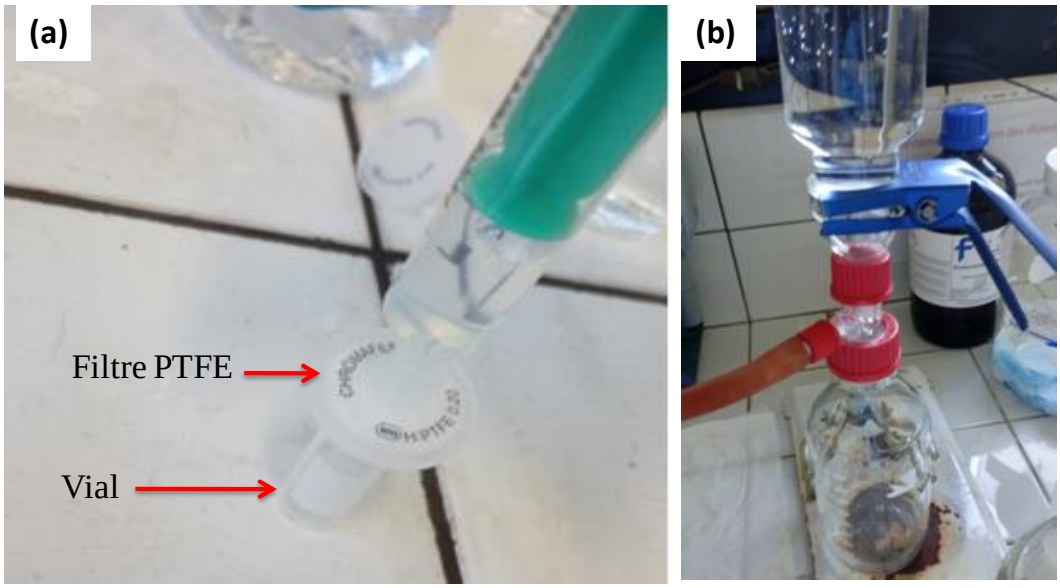


Figure 2-1 : (a) Filtration des échantillons avant analyse par UPLC-HClass, (b) filtration des solvants sous vide

Courbe de calibration des polluants :

Les équations des courbes d'étalonnage (pente et intersection) et les statistique des polluants ont été déterminées à l'aide d'Excel en utilisant la fonction Droitereg. σ_B est l'écart-type de l'ordonnée à l'origine. La LDD et la LDQ ont été respectivement déterminées par les équations suivantes : LDD [ppm] = ordonnées à l'origine+ $3\times\sigma_B$ et LDQ [ppm] = ordonnée à l'origine+ $10\times\sigma_B$.

Tableau 2-1: Équations et statistiques des courbes d'étalonnage, limite de détection (LDD) et limite de quantification (LDQ) par chromatographie liquide.

MP	Equation	R^2	σ_B	*LDD* (ppm)	*LDQ* (ppm)
DEA	C [ppm] =$9.59\times10^{-6}\times$surface + 6.69×10^{-3}	99.987%	6.48×10^{-3}	0.026	0.072
CBZ	C [ppm] =$2.70\times10^{-5}\times$surface+ 2.51×10^{-5}	99.989%	4.57×10^{-3}	0.014	0.045
SMX	C [ppm] =$1.97\times10^{-5}\times$surface + 1.59×10^{-5}	99.999%	2.06×10^{-3}	0.008	0.022

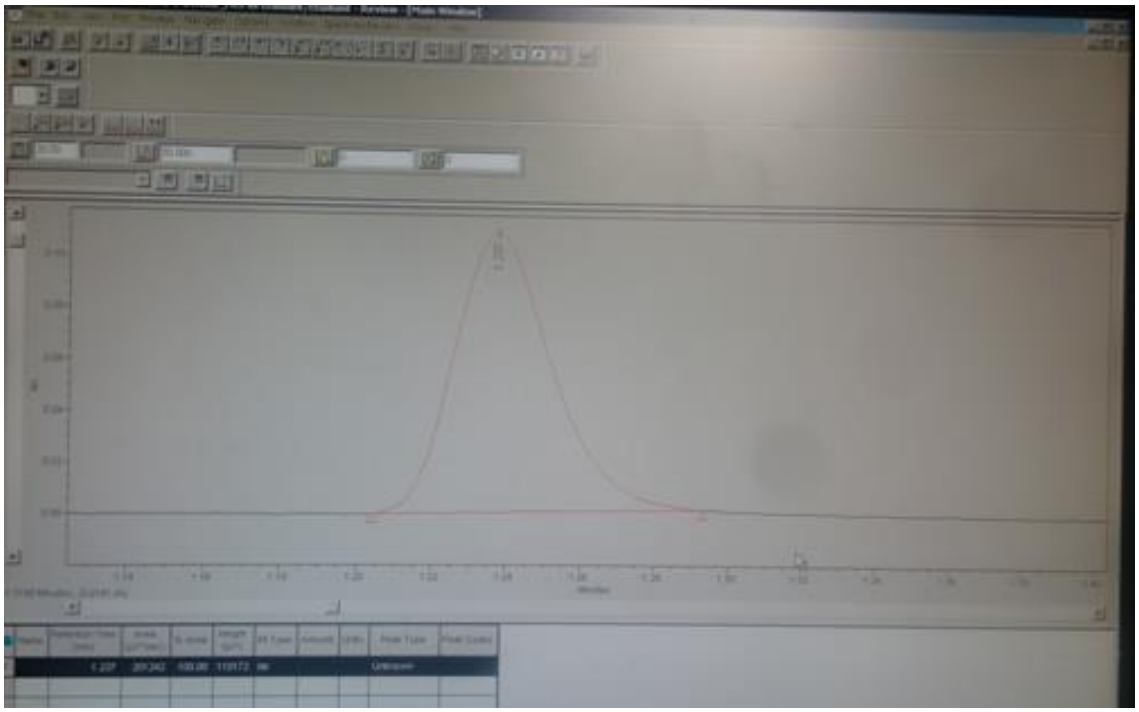


Figure 2-3 : Exemple de chromatogramme. Le DEA a été détecté à la longueur d'onde de 214nm

Préparation de la solution d'indigo trisulfonate (Rodier et al,, 2016)**:**

Dans un premier temps, une solution mère d'indigo trisulfonate à une concentration de 10^{-3} mol / L a été préparée suivant le protocole :

Indigo trisulfonate de potassium ($C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$) : 616,7 mg
Acide phosphorique H_3PO_2 à 85 % : 1 mL
Eau déionisée : 1 L
Cette solution est conservée à l'obscurité pendant plusieurs mois, A partir de cette dernière une solution fille d'indigo trisulfonate à 10^{-4} mol / L a été préparé comme suit :

Solution mère d'indigo à 10^{-3} mol / L : 100 mL

Dihydrogénophosphate de sodium (NaH_2PO_4): 10 g

Acide phosphorique 85 %: 7 mL

Eau déionisée: 1 L

La solution fille d'indigo trisulfonate a été renouvelée toutes les semaines, Cette solution a été utilisée pour quantifier l'ozone,

Annexe 3 : Etude de compatibilité de l'ozone avec les membranes de nanofiltration

L'ozonation de la poudre PES a été réalisée avec le même dispositif et le même protocole que pour les membranes (partie 1 Chapitre III). Le flacon contenant l'échantillon de membrane a juste été remplacé par un tube en verre rempli de 0,3 g de poudre PES, Deux filtres ont été introduits à l'entrée et à la sortie du tube pour éviter le passage de la poudre dans l'appareil,

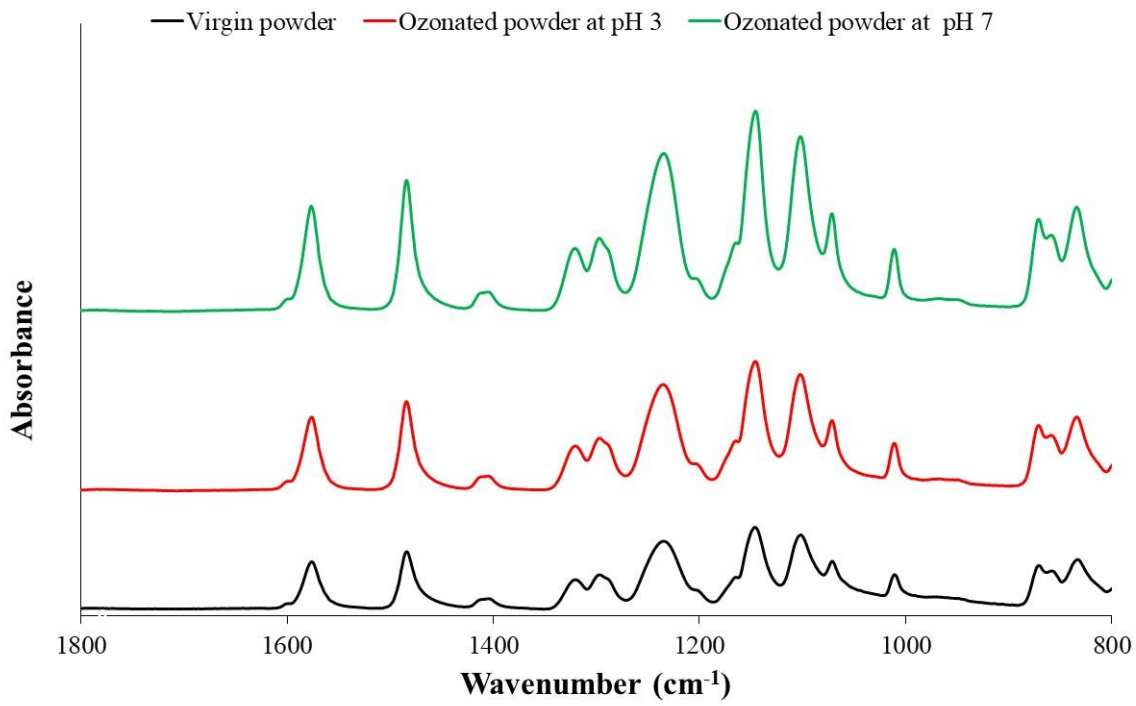


Figure 3-1 : spectres FTIR-ATR de la poudre PES (neuve et ozonée à pH 3etpH7)

Annexe 4 : Développement du procédé hybride couplant la nanofiltration et l'ozonationconfiguration monophasique

Une manipulation sans membrane connectée a eu lieu pour savoir si le mélange des deux solutions (eau préozonée et eau à traiter) se fait bien au point de mélange (Figure 4-1).

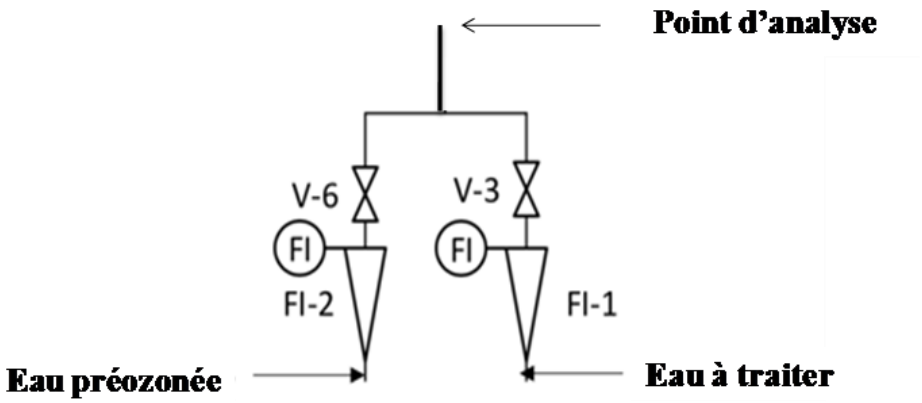


Figure 4-1 : Point d'analyse sans montage des cellules membranaires.

Les valeurs de R_{ct} obtenues (Tableau 4-1) ont indiqué que le mélange était efficace, conduisant à une décomposition de l'ozone et une génération de radicaux significatives, même supérieures à celles mesurées par Biard et al.,2018.

Tableau 4-1 : expériences de référence sans membrane. Les échantillons ont été collectés au niveau du raccord dans lequel la cellule à membrane est habituellement connectée (F_F = 600 mL h^{-1}, $F_2/F_F \approx$ 0,23, $C_{oz,F} \approx$ 2,6 ppm, $C_{DEA,F} \approx$ 0,12 ppm).

Conditions	η_{Oz}	η_{DEA}	$\{\int C_{\circ OH} dt\}$	R_{ct}
	%	%	mol L^{-1} s	
En absence du H_2O_2	16± 2	47± 19	$(6\pm 3)\times10^{-10}$	$(1{,}5\pm 0{,}8)\times10^{-6}$
En présence du H_2O_2, $C_{HP,F}/C_{Oz,F}$ = 1,15	80 ± 2	60± 3	$(8\pm 3)\times10^{-10}$	$(4\pm 1)\times10^{-6}$

Communications scientifiques

- **Article dans des revues internationales à comité de lecture**

1. Ouali, S., Loulergue, P., Biard, P,-F., Nasrallah, N,, Szymczyk, A., 2021. Ozone compatibility with polymer nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science 618, 118656.
2. Ouali, S., Biard, P-F., Loulergue, P., You, R., Nasrallah, N,, Maachi, R., Szymczyk, A., 2022.Water treatment intensification using a monophasic hybrid process coupling nanofiltration and ozone/hydrogen peroxide advanced oxidation. Chemical Engineering Journal 2022:135263.

- **Conférence internationale orale**

1. Ouali, S., Loulergue, P., Biard, P,-F., Nasrallah, N., Szymczyk, A. Action of ozone on nanofiltration membranes, 13^{éme} Congrès international « GRUTTEE 2020 », 18 -20 février 2020 Rennes France.
2. Szymczyk,A.,Ouali, S., Loulergue, P., Biard, P,-F., Nasrallah, N., Maachi,R.Comparative study on the resistance of NF membranes exposed to ozone, African Membrane Society 3rd International Congress «AMSIC-3 », 2-5 Novembre 2021.

- **Communication internationale par affiche**

1. Ouali, S., Loulergue, P., Biard, P,-F., Nasrallah, N., Szymczyk, A. Characterization of nanofiltration membranes exposed to ozone,2ème Congrès international « Francofilt 2019 », 22 -25 Septembre 2019 Hammamet Yasmine Tunisie.

UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Titre : Etude de la dépollution des eaux par couplage des procédés. Modélisation et hydrodynamique.

Mots clefs : Nanofiltration, ozone, polyamide, polyethérsulfone,micropolluants.

Résumé : Cette thèse a pour but de développer une approche innovante et un système avancé intégrant "membrane et oxydation" pour le traitement des eaux. La principale innovation de cette étude réside dans l'utilisation d'une configuration monophasique où l'ozone est solubilisé à forte concentration en amont de la membrane dans une eau pure ou à faible demande en ozone.

Le choix des membranes s'est porté sur des membranes organiques qui sont moins coûteuses que les membranes céramiques (mais cependant moins résistantes chimiquement). La première partie de ce travail s'est donc focalisée sur la compatibilité de membranes organiques de NF commerciales avec l'ozone pour choisir le matériau le plus robuste et le plus résistant à l'ozone pour le couplage des procédés.

Dans la deuxième partie, un pilote à l'échelle du laboratoire, combinant le procédé peroxone et la nanofiltration, a été développé afin de démontrer la faisabilité d'une telle approche

les résultats obtenus ont prouvé que la configuration choisie pour le procédé hybride présente différents avantages. Tout d'abord, le mélange de la solution préozonée et de l'eau à traiter dopée en peroxyde d'hydrogène permet une production intensifiée des radicaux hydroxyles dans le cœur du liquide, D'autre part, le procédé développé protège les membranes du colmatage organique, et les préserve de l'attaque de l'ozone.

Title: Study of water depollution by process coupling. Modeling and hydrodynamics.

Key words: Nanofiltration, ozone, polyamide, polyethersulfone,micropolluants.

Abstract : This thesis aims to develop an innovative approach and an advanced system integrating "membrane and oxidation" for water treatment. The main innovation of this study lies in the use of a single-phase configuration where ozone is solubilized at high concentration upstream of the membrane in pure or low ozone demand water.

The choice of membranes was made on organic membranes which are less expensive than ceramic membranes (but less chemically resistant).

The first part of this work therefore focused on the compatibility of commercial NF organic membranes with ozone to select the most robust and ozone resistant material for process coupling.

In the second part, a laboratory-scale pilot, combining the peroxone process and nanofiltration, was developed to demonstrate the feasibility of such an approach.

The results obtained proved that the configuration chosen for the hybrid process has different advantages. First of all, the mixture of the pre-ozonated solution and the water to be treated doped with hydrogen peroxide allows an intensified production of hydroxyl radicals in the core of the liquid. Secondly, the process developed protects the membranes from clogging. organic, and protects them from the attack of ozone.